

Young
chem

A Química em Portugal



www.gqj.spq.pt

Ficha Técnica

Propriedade

Grupo de Químicos Jovens da Sociedade Portuguesa de Química

gqj@spq.pt

Nº1 - Julho de 2015

Redação e Administração

Sociedade Portuguesa de Química

Av. da República, 45, 3º esq

1050-187 Lisboa - Portugal

sede@spq.pt

Design Gráfico e Paginação

Leonardo Mendes

Impressão e Acabamentos

Tipografia Lousanense

Rua Júlio Ribeiro dos Santos - Apartado 6

3200-901 Lousã -. Portugal

Tiragem

100 exemplares

Equipa editorial

Carlos Serpa

César Henriques

Diana Ferreira

Gonçalo Sá

Pedro Caridade

Pedro Góis

Editorial	2
Notícias ANEQ	4
Artigos de Opinião	
A Química em Portugal: uma análise atual com uma luz no futuro	5
Susana Jarmelo e J. Sérgio Seixas de Melo	
Sucessos e Ameaças para a Química Nacional	16
Sebastião Formosinho	
Artigos Científicos	
Microextração por difusão gasosa e off-flavours em bebidas	20
Inês M. Valente	
Materiais mesoporosos, nanoestruturados e modificados à base de TiO₂	26
David S. Conceição, Diana P. Ferreira e Luís F. Vieira Ferreira	
Caracterização estrutural , vibracional e termodinâmica e actividade biológica da 1-metil-hidantoína	32
Bernardo Albuquerque Nogueira e Rui Fausto	
Entrevistas	
Entrevista: Nuno Maulide	44
Entrevista: Rui Nunes	48
Actividades GQJ	
Concurso de fotografia "Um flash sobre a Química"	52
Agenda	53

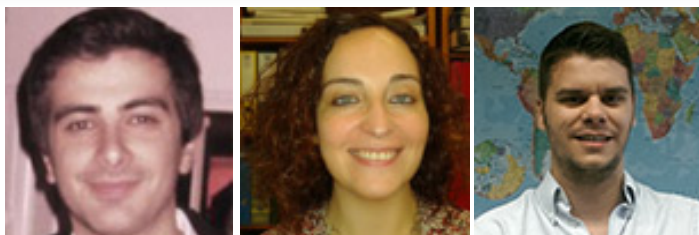


Fig .1 - Direcção do GQJ. Da esquerda para a direita: César Henriques, Diana Ferreira e Gonçalo Sá.

O lançamento da YoungChem coincide com o fim do 1º ano de mandato da nova direcção do GQJ, pelo que vos relatamos os principais factos ocorridos.

Caros Colegas,

O Grupo de Químicos Jovens (GQJ) apresenta-vos a nova revista digital da Sociedade Portuguesa da Química – a YoungChem. É com enorme prazer que lançamos o primeiro número da revista durante o XXIV congresso da SPQ, em Coimbra, o que denota o nosso comprometimento para com a Sociedade.

A revista YoungChem apresenta-se à Química Portuguesa, enquanto um novo veículo de expressão científica, alimentado

pela dinâmica dos químicos jovens. O principal objetivo da YoungChem passa por estabelecer-se como um local de debate da ciência

produzida pelos jovens estudantes de Química. Contudo, os desafios actuais do ensino universitário português e, em especial, da Química exigem que a YoungChem sirva outros objectivos que consubstanciámos através de artigos de opinião de químicos portugueses proeminentes e entrevistas exclusivas com jovens químicos portugueses de sucesso nacional e internacional.

Os artigos científicos publicados na YoungChem servem como plataforma de divulgação para os estudantes de Química dos diversos níveis (pós-doc, PhD, mestrado e licenciatura) apresentarem os seus trabalhos à comunidade da SPQ.

I.A presença do GQJ nas plataformas digitais

A nova direcção do GQJ determinou uma aproximação e ampliação da base de apoio dentro dos seguidores e sócios da SPQ através da consolidação da nossa presença nas redes sociais e renovação do respectivo website. Este esforço culminou com a duplicação dos seguidores no facebook e nas visitas ao site.

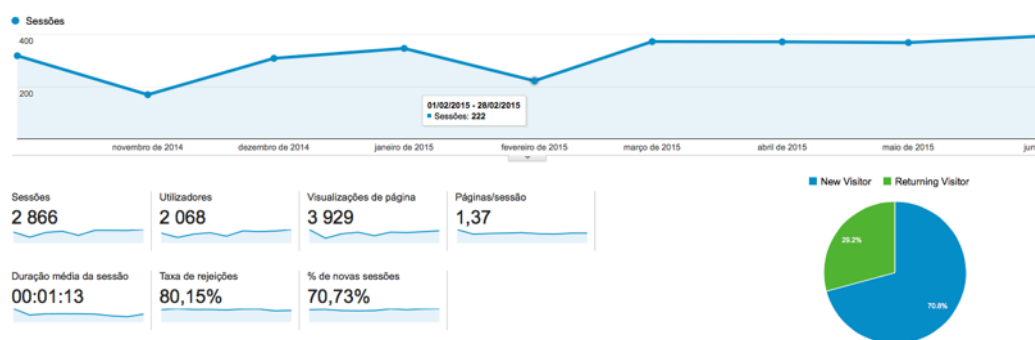


Fig .2 - Evolução de visitantes entre Outubro de 2014 e Junho de 2015.

II.5PYChem | 1EYChem | 11 DA

A realização do próximo congresso de jovens químicos, Abril de 2016 em Guimarães, representará um marco na história destes encontros, uma vez que se garantiu a realização simultânea do **1º European Young Chemists Meeting** (projecto originado na direcção anterior).

A 10ª Assembleia de Delegados da **European Young Chemists Network** decorreu em Berlim, onde o GQJ se propôs a organizar a próxima assembleia, durante o 5PYChem.

A direcção do GQJ acredita que estas actividades consubstanciam a importância de Portugal, no âmbito da Química internacional e pretende desenvolver novas actividades, em diferentes áreas, nomeadamente, na colaboração com multinacionais da área da Química e instituições como a Embaixada de Israel em Portugal (promoção de intercâmbios de alunos em competições trans-nacionais).

III. chemRus 2015

A competição digital chemRus representa o primeiro nível de contacto entre o GQJ e os futuros alunos de Química, pelo que a edição deste ano advoga e certifica a nossa estratégia de comunicação. O chemRus 2015 teve uma participação recorde de 43 vídeos, envolvendo mais de 150 alunos e respectivos professores. Para além disso, reporta-se um nível científico elevadíssimo, bem como qualidade artística surpreendente, o que dificultou imenso a escolha dos vencedores.

A direcção do GQJ pretende que o chemRus 2016 seja um concurso internacional, tendo lançado as bases deste evento através de protocolos desenvolvidos com a Embaixada de Israel em Portugal.

IV. Workshops “A Química em Portugal – o que é e o que podem ser”

A promoção e divulgação da Química aos actuais alunos do secundário através do workshop “A Química em Portugal – o que é e o que podem ser” sintetiza o esforço de comunicação e aproximação que o GQJ advoga, enquanto a principal ferramenta para atrair mais alunos à Química portuguesa.

Durante o 1º trimestre de 2015, estivemos presentes em diversas escolas, colégios e fóruns que resultaram

na promoção do workshop a mais de 500 alunos do secundário (ou básico). A efectividade deste esforço só pode ser medido a longo prazo, mas acreditamos que uma estratégia organizada e colectiva, das diversas universidades resultará num aumento das candidaturas em Química e, mais relevante, numa mudança da visão que, infelizmente, esta ciência apresenta em Portugal.

O GQJ pretende liderar este esforço dentro da SPQ e uniformizar os conteúdos e mensagens a transmitir, através da contratação externa de um elemento que possa dedicar-se 100% a esta tarefa. O principal objectivo desta contratação passa pelo acompanhamento de todos os alunos, investigadores e professores, de todas as universidades portuguesas que se disponibilizem neste esforço de comunicação e divulgação pela Química.

Lista das escolas, colégios e fóruns

- Colégio da Roda, Redinha, Pombal
- Colégio S. Teotónio, Coimbra
- Escola Secundária Fernando Namora, Condeixa-A-Nova
- Escola Secundária Jaime Magalhães de Lima, Aveiro
- Escola Secundária de Alcochete
- Escola Secundária Pinhal do Rei, Marinha Grande
- Colégio Miramar, Mafra
- Agrupamento de Escolas de Oliveira do Hospital
- Olimpíadas de Química Júnior, Coimbra

Bernardo Albuquerque Nogueira

Presidente da ANEQ (2013/2014)

A Associação Nacional de Estudantes de Química (ANEQ), criada no passado dia 30 de Março de 2014 é a estrutura representativa de todos os estudantes da área científica da Química dos ciclos estudo de licenciatura e de mestrado do Ensino Superior português.

O início da discussão do aparecimento da ANEQ aconteceu em Coimbra, durante o primeiro Encontro Nacional de Estudantes de Química (ENEQUI) no ano de 2013 e desde então os Núcleos de Estudantes de Química de 4 Universidades (Coimbra, Beira Interior, Aveiro e Porto) criaram a comissão instaladora que durou até à tomada de posse dos primeiros corpos gerentes, na Covilhã, aquando do II ENEQUI, em 2014.

Ainda com o trabalho de legalização da ANEQ por finalizar, o primeiro ano da Associação foi dominado por todo o processo burocrático inerente à criação de uma estrutura associativa, tendo culminado no terceiro encontro nacional, em Aveiro, perante mais de 400 estudantes. Foi durante este Encontro que teve lugar uma das Assembleias Gerais da ANEQ, onde foram debatidos vários temas que preocupam os estudantes de Química a nível nacional.

As competências da recém-criada Associação passam pela defesa dos interesses dos estudantes representados mas também pela divulgação da Química, fundamentalmente para as gerações mais novas da sociedade, que um dia poderão vir a entrar para um curso de Química. Em relação a este último ponto, e dado o flagelo que tem atingido os cursos

de Química nos últimos anos, com a diminuição drástica do número de candidatos a estes cursos, é um tema que tem sido intensamente discutido dentro da Associação. Outra das preocupações da ANEQ é o acompanhamento e incentivo à participação dos estudantes em programas de mobilidade, como o ERASMUS+, uma

vez que achamos que a troca de experiências científicas, mesmo numa fase inicial da formação de um futuro químico, pode trazer inúmeras vantagens a quem poder ter essa oportunidade.

A nova direção da ANEQ tomou posse no passado dia 29 de Março e tem como principal objectivo, para além da integração dos Núcleo de Estudantes de Química da Universidade do Minho e da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, continuar a fazer a Associação crescer e diversificar e melhorar o seu trabalho. É isso que certamente fará.



A Química em Portugal: uma análise atual com uma luz no futuro

Susana Jarmelo¹ e J. Sérgio Seixas de Melo^{1,2}

1) FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA

2) CENTRO DE QUÍMICA DE COIMBRA, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA

A química em Portugal, como no mundo, enfrenta novos desafios. Por se tratar de uma ciência central exige um esforço redobrado de atração, de captação de novas vocações, de interação com outros ramos da ciência.

Este artigo pretende, de forma despretensiosa, dar um contributo no sentido de leitura do papel atual da química em Portugal. Porém, seguindo a velha máxima, para poder ensinar é preciso primeiro saber, aqui se mostrará que para efetuar leituras e apresentar propostas de ação, é primeiro necessário conhecer/caraterizar a situação atual em múltiplos aspetos. Nestes incluiremos a organização da química no ensino secundário e superior, a investigação e o potencial mercado de trabalho de um químico, com especial enfoque na indústria portuguesa e europeia.

A divulgação/promoção da química, enquanto uma saída profissional de excelência e uma área científica relevante, deve ter um papel fundamental no futuro da química em Portugal (ensino, investigação & desenvolvimento e indústria).

Para captar vocações em química torna-se premente mostrar que esta ciência tem um papel central na resolução dos grandes desafios. Alguns dos principais problemas com que se depara a sociedade atual requerem avanços consideráveis da química. Exemplos disso são a preservação do ambiente (desenvolvimento de novos pesticidas e fertilizantes), desenvolvimento de fontes de energia renováveis

(solar, nuclear, células de combustível – H₂, CH₄ e CH₃OH), descoberta de novos medicamentos, síntese de novos (nano)materiais, detecção atempada de atos terroristas (desenvolvimento de sensores para detecção de agentes de guerra biológicos e químicos). Mas não é disto que aqui se tratará.

As Ciências Físico-Químicas: no Ensino Básico & Secundário em Portugal

A química surge nos currículos do ensino básico, no 7º ano, com a disciplina de físico-química assim se mantendo até ao 9º ano de escolaridade. No ensino secundário, apesar de nos 10º e 11º anos continuar a ocorrer com o mesmo nome, resulta no fundo de duas disciplinas separadas (com matérias e intervalos definidos de lecionação), mas ensinada pelo mesmo professor. Só no 12º ano se autonomiza.

Os resultados obtidos num trabalho de investigação relativamente recente, 2011, referente ao ensino das ciências físico-químicas em Portugal [1], reportam como é generalizada a existência de dificuldades na aprendizagem das ciências físico-químicas, não se restringindo a determinados contextos geográficos e/ou culturais. Tais dificuldades parecem ser, antes, inerentes às dinâmicas da sociedade atual e ao próprio sistema educativo, traduzindo uma complexa rede de fatores subjacentes à educação científica.

O problema do interesse e da compreensão por parte dos alunos pode ser minimizado realizando experiências “mãos na massa” ou utilizando o método demonstrativo. Para além de aumentarem a motivação para aprender física e química, estes métodos potenciam a aprendizagem, desenvolvem o espírito científico e podem até levar os alunos a aprofundar os conceitos por iniciativa própria.

Porém, qualquer análise carece de conhecimento da matéria prima existente. O que a seguir se apresenta são alguns dos dados relativos a professores e alunos de ciências físico-químicas no 3º ciclo do ensino básico e secundário.

Tabela 1 – Professores de ciências físico-químicas do 3º ciclo do ensino básico e secundário. Natureza do estabelecimento de educação e ensino. Fonte: Estatísticas da educação da DGEEC de 2012/2013.

Natureza Ano letivo	Total	Público	Privado
2002/2003	7 601	6 867	734
2003/2004	7 570	6 833	737
2004/2005	7 934	7 212	722
2005/2006	7 322	6 618	704
2006/2007	6 846	6 147	699
2007/2008	6 936	6 220	716
2008/2009	7 161	6 434	727
2009/2010	7 149	6 388	761
2010/2011	6 996	6 250	746
2011/2012	6 561	5 873	688
2012/2013	6 049	5 364	685

Na Tabela 1 apresenta-se a distribuição dos professores de ciências físico-químicas do 3º ciclo do ensino básico e secundário para o período que contempla os anos letivos 2002/2003 – 2012/2013. Os

dados apresentados estão discriminados pela natureza do estabelecimento de educação e ensino (público e privado).

No ano letivo 2012/2013, estavam inscritos no ensino secundário (10º, 11º, 12º anos) um total de 4662 alunos, dos quais 441 (9.5%) eram alunos de química e 423 (9.1%) de física (12º ano).

Em ca. de uma década (2002/2003 – 2012/2013) o ensino português perdeu ca. de 1550 professores de ciências físico-químicas, dos quais ca. 1500 pertencem ao ensino público, onde se encontra a maior parte dos docentes.

Na Figura 1 apresenta-se a distribuição dos professores de física e química e do total de professores do 3º ciclo do ensino básico e secundário, segundo a natureza do estabelecimento de educação e ensino, público ou privado, para o ano letivo 2012/2013.

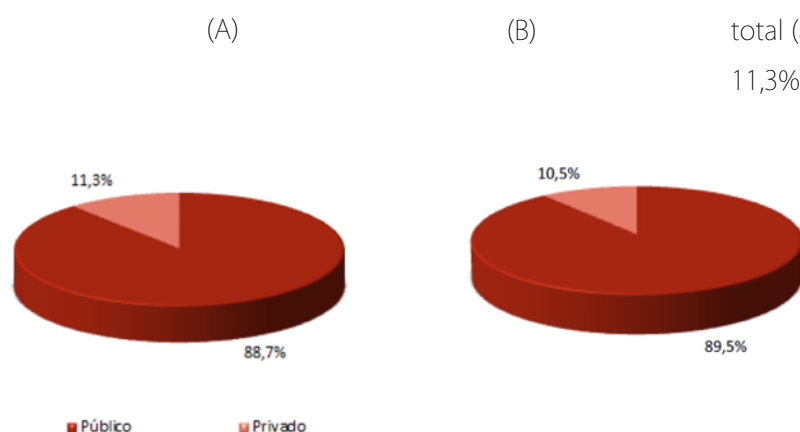


Fig. 1 – Distribuição dos professores de física e química (A) e do total de professores (B) do 3º ciclo do ensino básico e secundário, segundo a natureza do estabelecimento de educação e ensino – ano letivo 2012/2013. Fonte: Estatísticas da educação da DGEEC de 2012/2013.

Na Tabela 2 apresenta-se a distribuição dos

total (ano letivo de 2012/2013) em contraponto com 11,3% dos docentes existentes no ensino privado. Aliás, não muito diferente da realidade global dos professores (89,5% no ensino público vs. 10,5% no privado) (Figura 1). Tal não é muitas vezes percepcionado pelo grande público, em particular quando nos rankings das escolas secundárias, as escolas públicas aparecem, de forma geral, em situações menos favoráveis relativamente às do ensino privado cooperativo.

Tabela 2 – Distribuição dos professores de física e química do 3º ciclo do ensino básico e secundário por região – NUTS II (2012/2013). Natureza do estabelecimento de educação e ensino. Fonte: Estatísticas da educação da DGEEC de 2012/2013.

NUTS II	Total	Público	Privado		
			Total	Privado dependente do Estado	Privado independente
Continente	6 049	5 364	685	338	347
Norte	2 307	2 027	280	110	170
Centro	1 422	1 228	194	184	10
Lisboa	1 617	1 429	188	33	155
Alentejo	436	422	14	11	3
Algarve	267	258	9	-	9

professores de ciências físico-químicas do 3º ciclo do ensino básico e secundário por região – NUTS II (2012/2013). Os dados apresentados estão discriminados pela natureza do estabelecimento de educação e ensino (público e privado).

É de realçar novamente que é no ensino público que se encontra a grande maioria dos docentes com particular relevo para as regiões Norte, Lisboa e Centro (Tabela 2). De facto, no caso dos professores de ciências físico-química, estes totalizam 88,7% do

Na Tabela 3 apresentam-se os níveis de habilitação académica dos professores de física e química do 3º ciclo do ensino básico e secundário (ano 2012/2013).

Tabela 3 – Nível de habilitação académica dos professores de física e química do 3º ciclo do ensino básico e secundário (ano 2012/2013). Fonte: Estatísticas da educação da DGEEC de 2012/2013.

Total	Doutoramento/ Mestrado	Licenciatura ou Equiparado	Bacharelato/ Outras
6 049	783	5 023	243

É também importante salientar, como decorre da Tabela 3, que o nível de qualificação dos docentes do 3º ciclo do ensino básico e secundário (área de físico-química) é maioritariamente ao nível da licenciatura (ca. 80%). Tal não deixa de ser estranho uma vez que a competência para lecionação atual exige o mestrado em ensino da física e da química; mas é um espelho da antiguidade do corpo docente onde apenas 44 dos 6049 docentes tem uma idade inferior a 30 anos (ver Tabela 4).

Estes dados podem perspetivar que existe espaço para uma atualização de conhecimentos na universidade (ao nível do mestrado e/ou doutoramento) permitindo aumentar o nível da habilitação académica dos professores de física e química, e o mais relevante um aumento e

docente mais envelhecido, uma vez que a política de recrutamento de novos docentes nos últimos dois anos tem sido, como é do domínio público, muito reduzida.

É igualmente relevante saber que no ano letivo 2012-2013 encontravam-se matriculados 89627 alunos na disciplina de físico-química, química e física referentes aos 10º, 11º, 12º anos de escolaridade, sendo que destes 6282 matriculados na disciplina de química do 12º ano e 5567 na disciplina de física, também do 12º ano.

Tabela 4 – Distribuição dos professores de física e química do 3º ciclo do ensino básico e secundário por grupo etário e por região – NUTS II, para o ano letivo 2012/2013. Fonte: Estatísticas da educação da DGEEC de 2012/2013.

Grupo etário	Total	< 30 anos	30-39 anos	40-49 anos	≥ 50 anos
NUTS II					
Continente	6 049	44	1 623	2 717	1 665
Norte	2 307	18	787	986	516
Centro	1 422	5	294	729	394
Lisboa	1 617	16	327	659	615
Alentejo	436	2	122	223	89
Algarve	267	3	93	120	51

atualização dos conhecimentos científicos (pedagógicos).

Na Tabela 4 apresenta-se a distribuição dos professores de física e química do 3º ciclo do ensino básico e secundário por grupo etário e por região – NUTS II, para o ano letivo 2012/2013.

A grande fatia dos docentes encontra-se no intervalo etário entre os 40-49 anos (2717, ca. 45% do total de docentes). Faz-se notar, que estes dados são referentes ao ano letivo de 2012/2013, mas na atualidade ainda deverão representar um corpo

Na Tabela 5 apresentam-se os valores de classificação (em percentagem) positiva para provas de exame do ensino secundário referentes às disciplinas de Física e Química A, Biologia e Geologia e Matemática A entre os anos 2008 e 2014.

Tabela 5 – Valores de classificação (em percentagem) positiva para provas de exame do ensino secundário referentes às disciplinas de Física e Química A, Biologia e Geologia e Matemática A entre os anos 2008 e 2014.

Fontes de Dados: IAVE/MEC | JNE/MEC.

Anos	Provas de Exame do Ensino Secundário (1ª Fase)		
	Física e Química A	Biologia e Geologia	Matemática A
2008	47.6	61.9	85.3
2009	36.4	51.4	68.1
2010	37.6	53.2	72.2
2011	57.0	66.0	56.8
2012	34.1	53.9	59.2
2013	33.0	38.3	50.2
2014	44.1	64.5	44.8

É relevante observar como têm evoluído as classificações das provas de exame do ensino básico e secundário (em %) nos últimos sete anos e no caso presente em comparação com as disciplinas de Biologia e Geologia e Matemática A. É notório que a disciplina de física e química (cujo exame é efetuado no final do 11º ano) apresenta, com exceção do ano de 2011, sempre valores negativos. Realce-se o facto de em 2009 a média nacional do exame de físico-química (36,4%) ser quase metade do valor obtido para a média nacional do exame de matemática A (68,1%). É de salientar que estes valores não discriminam os alunos (internos e externos) que realizam os exames. O facto da média nacional permanecer sempre negativa, com exceção do ano de 2011, é correntemente associada a um desempenho global negativo, dificuldade e inadequação da disciplina o que se repercute na sociedade de uma forma muito direta: é melhor escolher cursos com pouca física e química.

No entanto, por detrás destas classificações há algo que muitas vezes não é mencionado: os critérios de ponderação das diferentes questões. O mesmo exame realizado pelos mesmo alunos, nas mesmas

condições pode, como bem exemplificou João Paulo Leal numa comunicação proferida a 16 de maio de 2015 na Universidade de Coimbra, conduzir a classificações que variam entre 42 % e 62% bastando para isso alterar as ponderações das classificações das diferentes questões. A variação decorre do facto de se poder ir desde (i) dar igual cotação a todas as questões, (ii) dar uma maior cotação às que se consideram as essenciais para avaliar se o aluno cumpre com os conhecimentos exigidos no final daquele ciclo de estudo, ou (iii) dar uma maior cotação nas questões de maior grau de

exigência (em desfavor daquelas que se sabe que a grande maioria irá responder de forma acertada); entre estes 3 exemplos existem muitos outros. Claro que nas duas primeiras situações a média nacional será positiva e na terceira situação negativa. No entanto, isto é fruto de uma leitura que privilegia, para quem tem feito os exames, a escolha dos itens de maneira a que se mantenham, de alguma forma, as classificações (média nacional) dos exames dos anos anteriores. Ou de acordo com o MEC, estas provas devem “manter semelhança conceptual e estrutural com as provas equivalentes de anos anteriores” e, em particular, “um grau de exigência global semelhante e uma distribuição das questões por grau de complexidade semelhante”.

Na Tabela 6 apresentam-se os dados referentes à evolução das vagas sobranes durante o período 2010-2014 para os cursos de química e engenharia química nas universidades públicas portuguesas.

Tabela 6 – Evolução das vagas sobrantas (em número e em percentagem) durante o período 2010-2014 para os cursos de química e engenharia química nas universidades públicas portuguesas. Fonte: DGES.

Ano	2010	2011	2012	2013	2014
Vagas Sobrantas (%)	11,56	8,91	24,85	34,89	24,04
Vagas Sobrantas (#)	69	57	164	217	144

As classificações das provas de exame de física e química, não são naturalmente a única causa, mas têm claramente consequências na escolha de cursos de química no ensino superior; espelho disso são os

Cursos de ciências como biologia, bioquímica, engenharia biológica, etc., em que a mesma obrigatoriedade relativamente à realização dos mesmos exames não é requerida, podendo o candidato utilizar a melhor nota de uma qualquer das disciplinas de biologia/geologia, física/química ou matemática, não sentem a falta de alunos.

Tabela 7 – Alunos que ingressaram em cursos de química e cursos afins (engenharia química e bioquímica) no ano letivo 2014/2015. Fonte: DGEES.

CURSO	INSTITUIÇÃO	VAGAS TOTAIS	VAGAS PREENCHIDAS
QUÍMICA			
QUÍMICA	UNIV AVEIRO	25	4
QUÍMICA MEDICINAL	UBI	30	3
QUÍMICA	UNIV COIMBRA	27	8
QUÍMICA MEDICINAL	UNIV COIMBRA	30	32
QUÍMICA + QUÍMTECNOLÓGICA	UNIV LISBOA	50	38
QUÍMICA	UNIV MINHO	20	12
QUÍMICA APLICADA	UNL	30	22
QUÍMICA	UNIV PORTO	55	36
		267	155 (58%)
ENG QUÍMICA			
ENG QUÍMICA	UNIV AVEIRO	40	35
ENG QUÍMICA	UNIV COIMBRA	45	43
ENG QUÍMICA	UNIV LISBOA – IST	80	84
ENG QUÍMICA E BIOQUÍMICA	UNL	80	87
ENG QUÍMICA	UNIV PORTO	67	73
ENG QUÍMICA E BIOLÓGICA	INST POLITECN LISBOA	85	13
ENG QUÍMICA	INST POLITECN PORTO	54	45
		451	380 (84%)
BIOQUÍMICA			
BIOQUÍMICA	UNIV ALGARVE	24	22
BIOQUÍMICA	UNIV AVEIRO	53	59
BIOQUÍMICA	UBI	47	53
BIOQUÍMICA	UNIV COIMBRA	62	66
BIOQUÍMICA	UNIV ÉVORA	40	46
BIOQUÍMICA	UNIV LISBOA	72	77
BIOQUÍMICA	UNIV MADEIRA	26	13
BIOQUÍMICA	UNIV MINHO	68	69
BIOQUÍMICA	UNL	95	106
		487	511 (105%)

resultados apresentados na Tabela 6. Note-se que, se tomarmos em conta apenas os cursos de química, i.e., não considerando os de Engenharia Química, a percentagem de vagas sobrantas passa de 16,8% em 2011 para 66,3 % em 2013 (primeiro ano em que, para os cursos de química, foi exigido a realização dos exames "07 Física e Química" e "16 Matemática").

Na Tabela 7 apresentam-se os dados relativos ao número de alunos que ingressaram em cursos de química, engenharia química e bioquímica no ano lectivo 2014/2015.

Os dados apresentados na Tabela 7 parecem claramente indicativos de uma relação causa efeito

com o que atrás foi discutido relativamente à obrigatoriedade da realização dos exames “07 Física e Química” e “16 Matemática” para o ingresso nos

Tabela 8 – Organização das universidades portuguesas: Departamentos de Química (Bioquímica & Engenharia Química).

INSTITUTION	EDUCATION & TRAINING		
	CHEMISTRY	BIOCHEMISTRY	CHEMICAL ENGN
UNIV ALGARVE – UALG	DEPT CHEM&PHARM – UALG_DCP [FAC SCI&TECH]		-
UNIV AVEIRO – UAVE	DEPT CHEM – UAVE_DC		
UNIV BEIRA INTERIOR – UBI	DEPT CHEM – UBI_DC [FAC SCI]		-
UNIV COIMBRA – UC	DEPT CHEM – UC_DC [FAC SCI&TECH]	DEPT LIFE SCI – UC_DLS [FAC SCI&TECH]	DEPT CHEM ENGN – UC_DCE [FAC SCI&TECH]
UNIV ÉVORA – UE	DEPT CHEM – UE_DC [SCH SCI & TECH]		-
UNIV LISBOA – UL	DEPT CHEM&BIOCHEM – UL_DCB [FAC SCI]		-
	DEPT CHEM ENGN – UL_DCE [IST]	-	DEPT CHEM ENGN – UL_DCE [IST]
UNIV MADEIRA – UMAD	CHEMISTRY CENTER – UM_CC [EXACT SCI & ENGN]		-
UNIV MINHO – UMIN	DEPT CHEM – UMIN_DC [SCH SCI]		-
UNIV NOVA LISBOA – UNL	DEPT CHEM – UNL_DC [FAC SCI&TECH]		
UNIV PORTO – UP	DEPT CHEM&BIOCHEM – UP_DCB [FAC SCI]		DEPT CHEM ENGN – UP_DCE [FAC ENGN]
UNIV TRÁS MONTES & ALTO DOURO – UTAD	DEPT CHEM – UTAD_DC [LIFE SCI & ENVIRON SCH]		-

cursos de química e engenharia química e a não obrigatoriedade da realização dos mesmos para ingressar no curso de bioquímica.

Cursos de Química (Bioquímica e Engenharia Química): Oferta Formativa & Educativa em Portugal

A organização dos departamentos de química das universidades portuguesas permite perceber como a química é central e determinante no ensino de variados cursos. Onze instituições do ensino superior universitário português ministram cursos de Química (Bioquímica e Engenharia Química); ou seja na maioria dos departamentos, existe co-habitação departamental da Bioquímica e Engenharia Química com a Química.

Na Tabela 8 apresentam-se as instituições portuguesas e os respetivos departamentos que ministram cursos de Química (Bioquímica e Engenharia Química). Os resultados da Tabela 8 foram apresentados no XVIII Congress of the Portuguese Biochemical Society [2].

Os dados apresentados na Tabela 8 revelam que, nas universidades portuguesas, a situação predominante em termos de organização estrutural é aquela em que as áreas científicas Química e Bioquímica co-habitam no mesmo departamento. Esta situação ocorre em 8 instituições, que perfaz um tal de ca. 70%: Univ Algarve, UBI, Univ Évora, Univ Lisboa (Fac Ciências), Univ Madeira, Univ Minho, Univ Porto e UTAD.

Há duas instituições, Univ Aveiro e UNL, em que as três áreas científicas, Química, Bioquímica e

Engenharia Química, co-habitam no mesmo Departamento.

A Universidade de Coimbra é a única instituição portuguesa em que as três áreas científicas são ministradas em departamentos distintos. No que respeita à Engenharia Química, na Universidade do Porto esta área também está instalada num Departamento autónomo.

Por fim, a situação em que as áreas científicas Química e Engenharia Química co-habitam no mesmo Departamento verifica-se apenas numa instituição, Univ Lisboa, na Escola IST.

Produção Científica e Impacto da Área de Investigação Química nas Principais Universidades Portuguesas

A avaliação da qualidade da oferta formativa & educativa dos Departamentos de Química (e afins)

Das onze instituições portuguesas que ministram cursos de Química, apenas 6 (ca. de metade) figuram no “Essential Science Indicators” (ESI) da Thomson-Reuters como área de ranking (i.e., posicionam-se no top 1% a nível mundial das instituições de investigação com maior número de citações).

Na Tabela 9 apresentam-se as instituições portuguesas que possuem química como área de ranking ESI, num total de 1052 instituições.

Atualmente, o Instituto Superior Técnico, IST, é uma das 18 Escolas que fazem parte da Universidade de Lisboa. Apesar do IST ainda aparecer no ranking como uma instituição diferente da Universidade de Lisboa, a tendência natural é que o mesmo desapareça do ranking ESI (bem como dos restantes rankings internacionais) e passe a aparecer integrado na Universidade de Lisboa.

Tabela 9 – Instituições portuguesas que possuem Química como área de ranking ESI (dados maio 2014).

Posição #Publicações	Posição #Citações	Instituições	Publicações WoS	Citações	Citações/Publ
89	148	UNIV LISBON	1822	27594	15.14
141	213	UNIV PORTO	3006	35830	11.92
173	220	INST SUPER TECH	2629	34114	12.98
226	258	UNIV AVEIRO	2251	30763	13.67
332	296	UNIV NOVA LISBOA	1822	27594	15.14
312	439	UNIV COIMBRA	1871	18876	10.09
637	736	UNIV MINHO	1032	9757	9.45

das Universidades portuguesas é efetuada tendo em conta a produção/productividade científicas das mesmas (número e impacto dos trabalhos publicados em revistas internacionais com arbitragem científica).

As instituições portuguesas que possuem química no ranking ESI estão melhor posicionadas em termos de número de publicações (indicador que reflecte a dimensão da instituição) do que em termos de números de citações (medem o impacto da instituição). A exceção observa-se para a Universidade

Nova de Lisboa, em que o número de citações coloca a Instituição numa posição superior relativamente à posição que ocupa no ranking de número de publicações.

Portugal possui as 22 áreas do saber no ranking ESI. A Tabela 10 mostra a posição relativa das diferentes áreas do saber.

Tabela 10 – A posição da Química relativamente às outras áreas do saber em Portugal (dados maio 2014).

Áreas do Saber	Publicações WoS	Citações	Citações/Publ
1 CHEMISTRY	13281	162570	12.24
2 PHYSICS	9352	128145	13.70
3 CLINICAL MEDICINE	10581	122115	11.54
4 BIOLOGY & BIOCHEMISTRY	5190	74503	14.36
5 PLANT & ANIMAL SCIENCE	7351	67312	9.16
6 ENVIRONMENT/ECOLOGY	5390	64774	12.02
7 MOLECULAR BIOLOGY & GENETICS	2923	61623	21.08
8 MATERIALS SCIENCE	6267	58132	9.28
9 ENGINEERING	8286	54902	6.63
10 NEUROSCIENCE & BEHAVIOR	2366	46314	19.57
11 SPACE SCIENCE	1426	39504	27.70
12 AGRICULTURAL SCIENCES	3629	37020	10.20
13 PHARMACOLOGY & TOXICOLOGY	2392	31563	13.2
14 GEOSCIENCES	2626	28327	10.79
15 IMMUNOLOGY	1204	21592	17.93
16 MICROBIOLOGY	1670	21197	12.69
17 SOCIAL SCIENCES, GENERAL	3227	14672	4.55
18 COMPUTER SCIENCE	3030	13928	4.60
19 MATHEMATICS	3791	13253	3.50
20 PSYCHIATRY/PSYCHOLOGY	1797	10705	5.96
21 ECONOMICS & BUSINESS	1924	9172	4.77
22 MULTIDISCIPLINARY	158	5122	32.42
0 ALL FIELDS	97861	1086445	11.10

Do que se conclui que, em Portugal, a química é a área científica de maior dimensão e impacto, seguida da física e da medicina clínica.

Potencial mercado de trabalho de um químico, com especial enfoque na indústria portuguesa e europeia

A anterior leitura permitiu observar e perspetivar a atual situação quanto à atratividade (ou falta dela) da química no ensino básico, secundário e universitário, bem como a relevância que a área científica da química tem no panorama nacional e internacional.

Tabela 11 – Empresas das indústrias química, farmacêutica, petroquímica e agro-alimentar com mais despesa em actividades de I&D em 2012. Fontes / Entidades: DGEEC/MEC, IPCTN12.

Posição ¹		Despesa em I&D (Euros)
1	Bial - Portela & C ^a , S.A.	55.648.267 €
2	Grupo Unicer Bebidas de Portugal, SGPS, S.A.	40.529.224 €
4	Hovione FarmaCiência, S.A.	11.497.709 €
5	Tecnimede - Sociedade Técnico-Medicinal, S.A.	7.729.776 €
6	Grupo Bluepharma	5.041.176 €
7	Fisipe - Fibras Sintéticas de Portugal, S.A.	4.982.699 €
9	Respol - Resinas S.A.	3.928.011 €
10	Eurotrials - Consultores Científicos, S.A.	3.632.093 €
11	Boehringer Ingelheim, Lda.	3.258.231 €
12	Novadelta - Comércio e Indústria de Cafés, S.A.	3.076.686 €
13	Biocant - Associação de Transferência de Tecnologia	2.904.922 €
14	Grupo Cerealis, SGPS	2.815.933 €
15	Frulact - Indústria Agro-Alimentar, S.A.	2.749.182 €
16	Grupo Soja de Portugal, SGPS, S.A.	1.864.916 €
17	Grupo CIN	1.692.693 €
19	Grupo Altri, SGPS, S.A.	1.570.498 €
20	Hikma Farmacêutica (Portugal), S.A.	1.474.849 €
23	Merck Sharp & Dohme, Lda.	1.197.117 €
27	Amgen - Bio-farmacêutica, Lda.	1.071.658 €
28	Sogrape Vinhos, S.A.	1.058.975 €
30	Empresas Sonae	1.052.001 €

Porém a formação de e para um químico vai muito além duma profissão académica ou associada ao ensino (básico e secundário). De facto a formação superior de um químico habilita-o para várias saídas profissionais. Entre outras: i) num laboratório: I&D, controlo químico da qualidade, análises químicas e clínicas, medicina legal, polícia científica; ii) na indústria: química, farmacêutica, petroquímica, agro-alimentar; iii) em auditoria e consultadoria; iv) na gestão de processos e laboratórios. Em todas estas profissões, a inovação, ou seja a capacidade de gerar

conhecimento, de se renovar, de efetuar investigação deve estar presente.

Na Tabela 11 encontram-se as 30 empresas das indústrias química, farmacêutica, petroquímica e agro-alimentar com mais despesa em atividades de I&D em 2012.

O Futuro

Haverá variados aspetos a considerar para que a química em Portugal possa ser de novo uma disciplina e um curso de forte procura.

Contudo, e muito pragmaticamente, há alguns pontos que podem aqui ser salientados e que assentam em mudanças de base que poderiam

trazer benefícios para a química e para os químicos a curto prazo:

- Alterações/melhorias no ensino das ciências físico-químicas no 3º ciclo e ensino secundário; estas encontram-se em parte incluídas nas novas metas curriculares e num maior aprofundamento e valorização da componente experimental.

- Alterações nas provas de ingresso a cursos de química; é necessário reequacionar a existência do exame de físico-química no final do 11º ano, quando de facto a disciplina de química (e física) ganham a

sua verdadeira autonomia (e dimensão) no 12º ano. Para além de que uma grande maioria dos alunos que entrarão em cursos de ciências e tecnologia prefere, nas atuais circunstâncias, evitar estas disciplinas do 12º ano conduzindo a uma entrada na Universidade com uma limitada preparação nestas disciplinas.

– Criação de estratégias de motivação para os alunos escolherem cursos de química, nomeadamente levando a mais alunos o contacto precoce com a investigação científica. O programa Ciência Viva, nomeadamente com o contacto, no período de verão, entre os alunos do secundário e os investigadores universitários bem como as diferentes universidades de Verão, constituem bons exemplos do que já se efetua neste domínio.

– O mercado de trabalho, ao contrário do que alguma vox populi possa transmitir, é diversificado e muita da indústria necessita de um químico e do seu conhecimento base, que acaba por ser ocupado por formações com alguma química mas necessariamente incompleta.

Bibliografia

[1] F. Oliveira, M.A. Nascimento, H. Vieira Alberto e S. Formosinho, Ensino das Ciências Físico-Químicas: O Papel do Professor face à Diversidade Cultural dos Alunos, Revista Portuguesa de Pedagogia, Extra-Série, 2011, 337–346.

[2] S. Jarmelo, T.F.G.G. Cova, J.S. Seixas de Melo, A.A.C.C. Pais, “Characterization of Chemistry, Biochemistry and Chemical Engineering Departments in the Portuguese Universities”, Comunicação Oral, XVIII Congress of the Portuguese Biochemical Society, <http://spb2014.com/>.

Sucessos e Ameaças para a Química Nacional

Sebastião Formosinho

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

No fim da primeira década do século XXI, Portugal superou o atraso tradicional relativamente ao desenvolvimento científico. A despesa global em I&D atingiu em 2009 cerca de 1,7% do PIB, enquanto era de 0,8% em 2005 e apenas 0,4% no final da década de 1980. O país ultrapassou a média da OCDE em termos do número de investigadores por cada mil activos, atingindo um valor de 8,2 investigadores a tempo inteiro por cada mil activos em 2009, quando este valor era apenas 3,5 em 2005 e 1,5 no final da década de 1980.

Das publicações registadas no Web of Science em 2011 com "address: Portugal", por amostragem verificamos que cerca de 80% têm a afiliação de uma universidade. A base Essential Science Indicators (ESI), que compila o número de artigos e citações em 21 áreas num período de 10 anos, indica as áreas científicas de ranking de cada instituição, áreas que a nível mundial se encontram no topo 1% das citações. Em Fevereiro de 2014, todas as universidades estatais do continente tinham, pelo menos, uma área de ranking (Rk=1), e com um maior número de áreas encontrava-se "Univ Porto" (Rk=15) e "Univ Lisbon" (Rk=14). Em Março de 2015, o panorama no número de citações recebidas nas áreas científicas de maior impacto para Portugal são: Química 162.570; Física 128.145; Medicina Clínica 122.115 (dados ESI). O índice-h de Portugal em 2011, para a nossa área de maior impacto, Química (h=51), compara bem com o

de países como a Irlanda (h=52) e República Checa (h=53), e é superior ao da Grécia e da Hungria.

Todavia, a ligação em Portugal entre I&D e actividade económica é ainda insuficiente. É o reduzido número de patentes, significativamente abaixo da média europeia. O número de pedidos de patentes por milhares de milhões de euros de PIB em 2010 era o seguinte: Holanda 5,6; Itália 2,7; Irlanda 2,1; Espanha 1,75; República Checa 1,2; Portugal 0,58; Grécia 0,35. Extremamente baixo é também o rendimento económico usufruído pela utilização de patentes.

Os caminhos para uma universidade moderna em Portugal

Como foi possível este relativo sucesso da investigação portuguesa? Temos de recuar aos tempos de Veiga Simão que, ainda como Reitor dos Estudos Gerais Universitários de Moçambique, logrou ultrapassar um conservadorismo notório da Universidade portuguesa — «a universidade portuguesa é só uma, algo que limitava a sua autonomia e diversidade». Daí os naturais ou residentes das colónias não deveriam obter uma licenciatura sem passarem pelo crivo da universidade em Portugal. A crise de 1969 tornou patente que o nosso sistema universitário não se encontrava preparado para responder aos desafios de modernização, divergindo em muito de sistemas já implantados em países mais desenvolvidos da Europa

e nos Estados Unidos. Foi de novo com Veiga Simão, como Ministro da Educação, mediante a Lei nº 5/73, que se deram os primeiros passos para a expansão e diversificação do ensino superior, e se criam novas universidades, alguns institutos politécnicos e escolas normais superiores.

Como realça Vítor Crespo, «a questão da diversificação do ensino superior foi o grande escolho que arrastou os responsáveis pela Educação após o 25 de Abril para o bloqueio e anulação da Lei nº 5/73. Facto que determinou atraso de anos no desenvolvimento e diversificação do ensino superior que existe, e de forma particularmente vincada, em todos os países desenvolvidos. Mesmo os Institutos Politécnicos que sobreviveram em 1974 correram a transformar-se em universidades.» A resistência com que os Politécnicos depararam encontra-se na sobrevalorização social da licenciatura e dos graus universitários.

O clima que se viveu nas universidades após o 25 de Abril, com saneamentos, legislação avulsa, suspensão de matrículas, etc., levou a um clima que Sedas Nunes rotulou de «dissolução institucional», a que o ministro Sottomayor Cardia se procurou opor com medidas legislativas e administrativas de grande coragem. Apesar deste notável esforço, não produziu os efeitos desejados, pois o ambiente estava demasiado inquinado.

Em Janeiro de 1980, é Ministro da Educação e Ciência Vítor Crespo que se empenha em estabelecer as condições para modernizar a Universidade portuguesa, nomeadamente: i) a reafirmação do sistema dual para o ensino superior e a clarificação dos graus académicos a conceder; ii) a introdução de um sistema de unidades de crédito para conferir uma

maior autonomia e flexibilidade pedagógica às instituições, bem como levar à criação de cursos interdisciplinares; iii) possibilitar a organização de Faculdades e Escolas em Departamentos; iv) estabelecer estruturas e um sistema organizado para a concessão de graus de pós-graduação, com a criação do grau de mestre e de Institutos Coordenadores de Estudos Graduados (ICEG); v) dar relevo à investigação científica, com a criação da carreira de investigação e a reorganização do INIC, dotado de autonomia financeira e de uma Comissão Executiva; vi) criar um Conselho Nacional de Educação para zelar pelo desenvolvimento harmonioso, coerente e participado do ensino superior; vii) conceder maior autonomia aos Estabelecimentos do ensino superior para permitir um mais fácil ajustamento ao novo enquadramento, passando a caber ao Reitor a concessão de equiparação a bolseiros.

A legislação que poderia suscitar algumas resistências obedeceu ao critério de uma legislação facultativa, procurando satisfazer os sectores com mais anseio de modernização, mas permitindo que os outros continuassem no percurso que estavam a trilhar. Os ICEGs foram criados em diploma em todas as universidades, competindo a cada universidade solicitar a sua entrada em funcionamento mediante a nomeação de um vice-reitor para o efeito e de uma comissão instaladora. Aqui atingiu-se o limite da modernização para o sistema universitário português, pois nenhuma universidade veio solicitar o respectivo funcionamento! Criavam professores de primeira, os que poderiam leccionar a pós-graduação, e de segunda, os que ficavam remetidos só às licenciaturas. Com tais medidas, o terreno do sistema universitário tinha agora uma composição adequada

à sua modernização, mas carecia de ser adubado por verbas e pessoas.

Em Janeiro de 1986 Portugal adere à União Europeia, e passou a beneficiar de apoios comunitários, o que vai permitir ao ministro Mariano Gago a criação de instituições de ciência. Com efeito, as universidades haviam feito um uso demasiado moderado da carreira de investigação, o que levou o ministro a afirmar: «Nos anos 80, há um lento processo de reconstrução institucional no ensino superior, mas é só nos anos 90 e anos 2000 que há uma consolidação dos centros de investigação e que a internacionalização se torna mais visível. Esta consolidação dependeu de uma política de incentivo ao desenvolvimento científico ligada à entrada na União Europeia.» Começa a ser evidente o nosso atraso científico como absolutamente insuportável. O sistema carece de uma outra dinâmica que implica uma “autonomia” da Ciência em relação à Universidade. Em 1995, «a junção da ciência e tecnologia com o ensino superior, teria tornado praticamente impossível desenvolver uma política científica genuína em que se incluía como elemento fundamental a promoção da cultura científica e tecnológica, o ensino experimental das ciências e a aproximação entre os cientistas e as escolas.»

Em palavras de Mariano Gago: «A investigação científica acabou por impor-se. Mas isso demorou mais de 20 anos. A institucionalização de concursos para projectos em todas as áreas científicas, o financiamento plurianual mediante avaliação de centros de investigação em todas as áreas, a abertura regular de concursos nacionais e internacionais para bolsas de doutoramento, de pós-doutoramento, ou para contratos de investigador, a apresentação e debate públicos dos resultados e da actividade

científica em Portugal, nomeadamente através dos Encontros com a Ciência (organizados anualmente de 2007 a 2010, com o Conselho dos Laboratórios Associados) e, especialmente, a criação dos Laboratórios Associados em áreas muito diversificadas, [...] consagraram uma visão alargada do campo científico, não apenas na política científica, mas também, e principalmente, dentro da própria comunidade científica e na sociedade em geral.» Perante este desafio, as universidades nacionais responderam bem ao desafio, pois em Fevereiro de 2014, todas as universidades estatais do continente tinham, pelo menos, uma área de ranking. Para um país com a nossa dimensão, só uma universidade consegue figurar neste tipo de ranking; a única excepção, para além de alguns hospitais, era o “Inst. Gulbenkian Ciências” que deixou de figurar em Setembro de 2014.

A química nacional e o Transatlantic Trade and Investment Partnership

Se os têxteis, o vestuário e o calçado português estão na linha da frente para beneficiar do acordo comercial entre a Europa e os Estados Unidos, são os fabricantes de maquinaria eléctrica e de produtos químicos quem terá mais a perder quando este entrar em vigor. Para percebermos melhor as ameaças que pendem sobre o sector químico da indústria portuguesa, recordemo-nos o relatório de Michael Porter de 1994 que recomendava para Portugal uma aposta nos sectores tradicionais, contrariando a versão corrente de que estes estariam condenados. É nesse sectores que existe maior dose de conhecimento tácito colectivo, e portanto são mais difíceis de deslocalizar para outros mercados. Contra a

indústria química nacional no TTIP estão as condições globais de custos de mão-de-obra e de energia e também as regras de registo das características dos produtos. O melhor desempenho da Alemanha no presente constante do euro e da austeridade europeia, decorre em muito de não ter deslocalizado a sua indústria química, pelo seu carácter tácito. Esse

deverá ser um desiderato estratégico entre nós. As indústrias tradicionais portuguesas para que apontou Porter, têm essa característica. Lenta mas com determinação, a indústria química nacional carece de fomentar este carácter tácito, mesmo a mais inovadora e dependente da investigação científica.

Inês M. Valente

REQUIMTE/LAQV – Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto

inesmariavalente@sapo.pt

O desenvolvimento científico no domínio da preparação de amostras para análise química tem sido intenso com o objetivo de desenvolver novas metodologias rápidas, simples, de baixo custo e com baixo consumo de solventes. Estas características têm um impacto significativo em aspetos económicos e tecnológicos das metodologias analíticas, reduzindo custos e facilitando a sua aplicação em análises de rotina.

A utilização de membranas em sistemas de preparação de amostras tem várias vantagens, entre as quais a realização de extrações sem contacto direto entre a amostra e a fase extratora. A microextração por difusão gasosa (GDME) é uma técnica desenvolvida recentemente para a extração de compostos voláteis e semi-voláteis; baseia-se na difusão gasosa dos analitos da amostra para uma solução aceitadora líquida através de membranas microporosas. Com esta técnica tem sido possível desenvolver metodologias muito simples para a determinação de compostos químicos responsáveis por defeitos organoléticos (off-flavours) em bebidas. A determinação destes compostos é muito importante para o setor das bebidas pois, complementada com a análise sensorial, permite garantir a qualidade dos produtos. Neste texto pretende-se fazer uma apresentação da técnica de GDME, enquadrando-a para a análise química de off-flavours em bebidas e demonstrando a sua

importância e versatilidade com dois casos práticos de aplicação da técnica.

O aumento da competitividade nas indústrias de bebidas passa em grande parte pela implementação de estratégias de modernização e inovação que permitam satisfazer as necessidades do mercado e para a criação de produtos de elevada qualidade. Antes da distribuição para consumo, estes produtos passam por diversos controlos químicos, físicos e microbiológicos de modo a assegurar tanto a segurança alimentar como a qualidade do produto para o consumidor.

A perceção da falta de qualidade das bebidas pode ter um impacto económico significativo e leva a que todos os anos a indústria alimentar receba inúmeras queixas de consumidores. A alteração das características das bebidas pode ter as seguintes causas: (i) contaminação a partir de uma fonte externa (por exemplo, ar, água, material de embalagem), (ii) alteração do sabor/aroma devido à perda do aroma/sabor característico (por evaporação ou modificação de componentes do alimento ao longo do tempo); (iii) degradação química ou microbiológica de alguns componentes do produto (por oxidação lipídica, escurecimento não enzimático, ação enzimática, atuação de microrganismos, etc.) [1]. Desta última via resultam diversos compostos químicos responsáveis pelo aparecimento de sabores ou odores indesejáveis que se designam por defeitos organoléticos ou,

usando o termo em inglês, off-flavours. Estes compostos podem ser formados durante o processo de fabrico, embalagem, transporte e, mais habitualmente, por alterações químicas e/ou microbiológicas da bebida durante o período de armazenamento.

Os off-flavours mais frequentemente identificados nas bebidas devem-se à presença de compostos que resultam de processos químicos e enzimáticos [1]. A formação de compostos responsáveis por off-flavours ocorre em muitos casos pelas mesmas vias de formação dos compostos responsáveis pelos aromas e sabores característicos das bebidas. Porém, alguns desses compostos químicos passam a originar off-flavours quando excedem um determinado nível de concentração a partir do qual passam a ser considerados indesejáveis no produto.

A degradação de lípidos é uma das principais vias de formação de off-flavours originando diversos compostos voláteis, dos quais os aldeídos e as cetonas insaturados são os mais relevantes. Um exemplo típico é a formação de um aroma a papel/cartão durante o envelhecimento da cerveja, originado pela presença do trans-2-nonenal. Alguns aldeídos e compostos α -dicarbonílicos podem também ser formados a partir da reação de Maillard, que consiste num complexo conjunto de reações químicas envolvendo a reação de aminoácidos, péptidos ou proteínas com açúcares redutores. A degradação de aminoácidos, sobretudo os que contêm enxofre, é também responsável pela formação de compostos com elevado impacto sensorial. Destacam-se alguns casos importantes: 3-metil-2-buten-1-tiol em cervejas, 3-metilpropanal em leite e 4-metil-2-isopropiltiazole em sumos de fruta. Em produtos fermentados, como o vinho e a cerveja, é frequente o aparecimento da butan-2,3-diona (diacetilo) ou de octen-3-ona resultante da ação

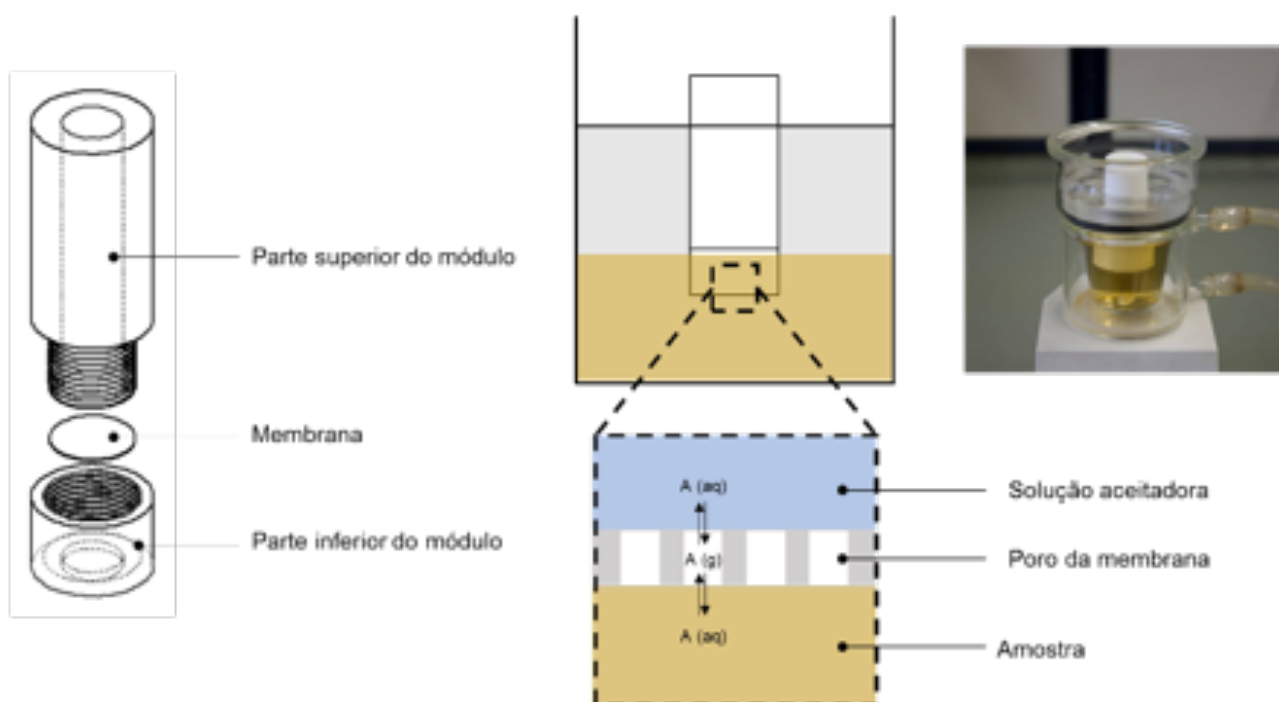
de microrganismos. Nos vinhos, a contaminação com *Brettanomyces* é uma das principais causas do aparecimento de off-flavours, nomeadamente através da formação de 4-etilguaiacol e 4-etilfenol.

A análise química de off-flavours – desafios

A análise química de compostos responsáveis por off-flavours é um procedimento que visa a garantia de qualidade de produtos alimentares complementando à análise sensorial. A maioria dos compostos químicos responsáveis pelos off-flavours tem uma elevada atividade sensorial e são perceptíveis em níveis de concentração muito baixos (abaixo dos $\mu\text{g/L}$). O principal desafio nesta área está relacionado com a complexidade das amostras que, em grande parte dos casos, não permite realizar determinações instrumentais diretas. Além disso, há situações em que é necessário detetar concentrações muito baixas desses compostos, na presença de outros cuja concentração na amostra é muito mais elevada. Por isso, a etapa de preparação da amostra desempenha um papel crucial na análise química.

Nas últimas décadas tem havido uma crescente exigência com as metodologias analíticas, em particular para aplicação em análises de rotina. A preparação da amostra é geralmente o principal obstáculo na análise química, devido ao elevado consumo de reagentes e tempo. Por isso, os procedimentos de preparação de amostras, e em particular as técnicas de extração, têm atraído a atenção de muitos investigadores com o intuito de desenvolver estratégias simples, de fácil execução, boa capacidade de remoção de interferentes e com baixo consumo de solventes e reagentes. Estas condições têm um impacto direto sobre os aspetos económicos e tecnológicos das metodologias através da redução dos custos totais de análise, e facilitam a aplicação da técnica em análises de rotina.

A. Fig. 1. Esquema do módulo de GDME (A) e esquema e fotografia da montagem experimental para a extração (B).

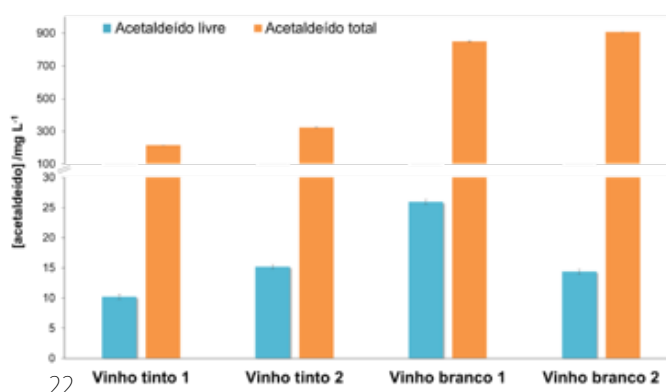
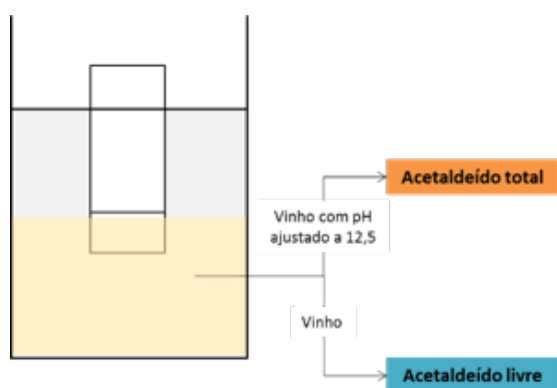


As técnicas de extração com membranas têm um papel importante na química analítica [2]. No entanto, o seu uso não está ainda muito generalizado em análise química, designadamente na área dos off-flavours em bebidas. A técnica de extração que se apresenta de seguida, a microextração por difusão gasosa (GDME), baseia-se na extração com membrana e tem vindo a ser utilizada para dar resposta a alguns problemas do controlo químico de off-flavours em bebidas.

A microextração por difusão gasosa (GDME)

A microextração por difusão gasosa, abreviada para GDME (do inglês, gas-diffusion microextraction) é uma técnica de extração de espécies voláteis e semi-

voláteis desenvolvida em 2010 [3] e patenteada em 2013 [4]. O processo de extração consiste na difusão gasosa dos analitos presentes na amostra através de uma membrana microporosa, e a recolha dos compostos extraídos numa solução aceitadora contida no interior do módulo extrator. A técnica recorre ao uso de um módulo extrator (Fig. 1A) constituído por duas peças de politetrafluoretileno (PTFE) perfuradas entre as quais se coloca uma membrana porosa impermeável às soluções dadora e aceitadora obtendo-se um espaço gasoso nos poros da membrana através do qual se podem difundir as espécies gasosas. A configuração e medidas do módulo e a natureza das membranas utilizadas podem ser facilmente alteradas de forma a ajustar a



sensibilidade da metodologia para a utilização com diversas matrizes, analitos e técnicas analíticas.

O procedimento experimental (Fig. 1B) consiste na imersão parcial do módulo de GDME com a membrana na amostra termostaticada e em agitação. No interior do módulo é colocado um pequeno volume (inferior a 1 mL) de uma solução aceitadora. Após um determinado período de tempo, definido de

acordo com os requisitos de sensibilidade da metodologia analítica;

c) Podem ser feitas modificações químicas na amostra (p.ex., pH, força iónica) durante a extração sem interferir na solução aceitadora, e vice-versa;

d) A modificação da natureza e características (dimensões do poro, espessura, etc.) da membrana pode influenciar a seletividade e eficiência da extração;

Fig. 2 – Determinação de acetaldeído livre e total em amostras de vinho utilizando a GDME.

acordo com a sensibilidade pretendida, a solução aceitadora é recolhida e analisada por uma técnica analítica adequada.

A aplicação da microextração, caracterizada pelo reduzido volume de solução aceitadora relativamente ao volume da amostra, permite concentrar os analitos na solução aceitadora. A composição da solução aceitadora influencia não só a sensibilidade como também a seletividade. A abordagem mais frequente tem sido a utilização de reagentes derivatizantes específicos para determinadas espécies químicas que, para além de auxiliar na deteção dos analitos nalgumas técnicas instrumentais, permite aumentar a seletividade da extração. Como a extração não é exaustiva, a matriz da amostra não é significativamente alterada e, por isso é possível utilizar a GDME para monitorizar a concentração de compostos na amostra ao longo do tempo. Além disso, é simples fazer adaptações na GDME tendo em vista diferentes aplicações:

a) A composição da solução aceitadora pode ser ajustada de acordo com a seletividade e sensibilidade exigidas;

b) O volume de solução aceitadora, o tempo e a temperatura de extração podem ser alterados de

e) As dimensões e configuração do módulo extrator podem ser facilmente alteradas tendo em vista a sua utilização em sistemas miniaturizados ou automatizados.

Aplicações da GDME

A possibilidade de realizar modificações químicas da amostra sem alteração da solução aceitadora foi utilizada para desenvolver uma metodologia para a determinação de acetaldeído em vinhos [5]. A atividade sensorial do acetaldeído pode ser reduzida por adição de sulfitos durante a produção do vinho devido à formação de adutos entre o acetaldeído e os sulfitos. Ao pH do vinho (entre 3 e 4) o sulfito está presente maioritariamente na forma HSO_3^- que tem uma elevada capacidade de se ligar a diversos componentes do vinho, nomeadamente ao acetaldeído. Mais de 95% do sulfito adicionado ao vinho está na forma ligada, enquanto o restante permanece na forma livre. Ao longo do tempo, a quantidade de SO_2 livre no vinho diminui e parte da sua forma ligada dissocia-se para restabelecer o equilíbrio químico de formação dos adutos. Consequentemente o acetaldeído ligado vai-se libertando sendo, por isso, importante conhecer o seu

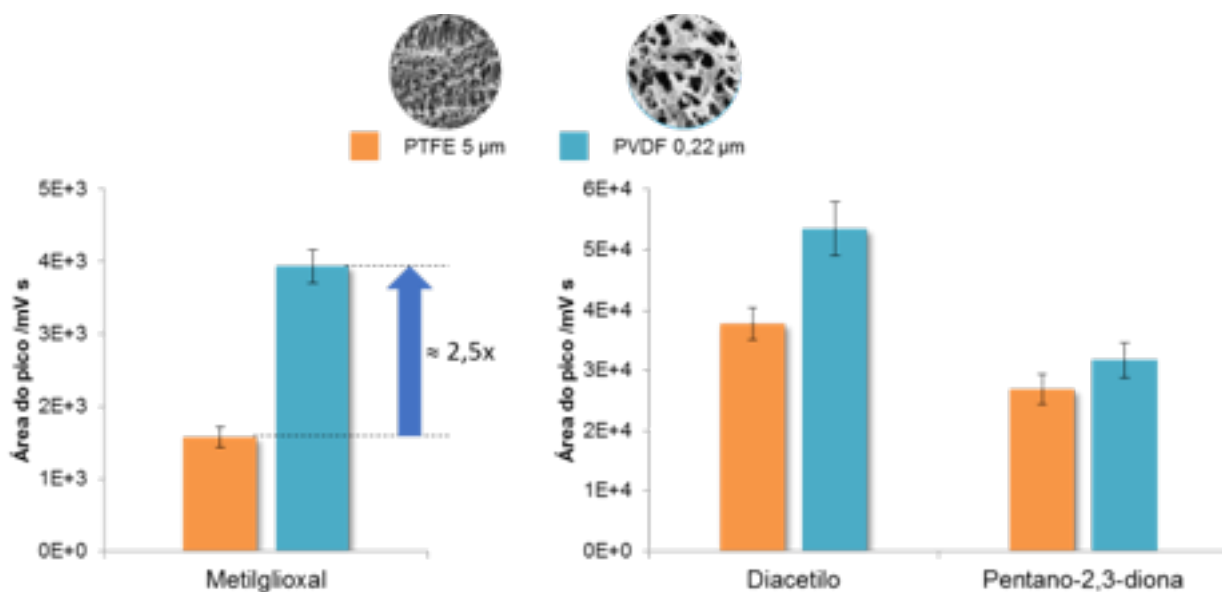


Fig. 3 – Resultados obtidos para a extração de compostos α -dicarbonílicos por GDME utilizando duas membranas diferentes.

do vinho a longo prazo. A formação destes adutos é uma reação reversível e depende do pH da amostra. Assim, por alteração do pH da amostra é possível obter duas frações do acetaldeído: a livre e a total (Fig. 2).

O segundo exemplo aqui apresentado demonstra o efeito que a membrana tem na extração por GDME. Na sequência de estudos de caracterização da GDME [6], verificou-se que a natureza e características da membrana podem afetar a eficiência da extração, em particular de compostos com elevada solubilidade em água e baixa volatilidade como é o caso do metilglioxal [7]. A alteração da membrana habitualmente usada (com tamanho de poro de 5 μm) por uma com poros de 0,22 μm provocou um aumento na quantidade de analitos extraídos para a solução aceitadora (Fig. 3), mais significativo no caso do metilglioxal (cerca de 2,5 vezes).

Considerações finais

vindo a ser adaptada a diferentes desafios de análise química de bebidas. A versatilidade, simplicidade, baixo custo e baixo consumo de solventes são os principais atrativos desta técnica. Estas características fazem com que esta técnica possa ser utilizada com diferentes analitos e técnicas de análise instrumental, não restringindo o seu uso à análise de bebidas. É nesse sentido que o grupo de investigação de Química Analítica e Qualidade Alimentar do REQUIMTE/LAQV, responsável pelo desenvolvimento desta técnica de extração, continua a estudar novas aplicações para a GDME de modo a aproveitar todas as suas potencialidades.

Agradecimentos

A autora agradece a bolsa de pós-doutoramento atribuída através do projeto NORTE-07-0124-FEDER-000069 – Ciência do Alimento cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (ON.2–O Novo Norte), ao abrigo do Quadro de Referência

Estratégico Nacional (QREN), através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Referências

[1] G. Reineccius, Off-Flavors and Taints in Foods, in Flavor Chemistry and Technology, Second Edition, CRC Press, 2009.

[2] K. Hylton, S. Mitra, J. Chromatogr. A, 1152 (2007) 199-214.

[3] J.G. Pacheco, I.M. Valente, L.M. Gonçalves, J.A. Rodrigues, A.A. Barros, Journal of Separation Science, 33 (2010) 3207-3212.

[4] J.A.M. Rodrigues, L.F.M. Gonçalves, A.J.F.D.A. Barros, J.P.G. Pacheco, Módulo extractor e processo de extracção de espécies voláteis e semi-voláteis baseado em difusão gasosa, Patente PT104789 (2013).

[5] M. Cruz, I. Valente, L. Gonçalves, J. Rodrigues, A. Barros, Anal. Bioanal. Chem., 403 (2012) 1031-1037.

[6] I. Valente, Desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de off-flavours em bebidas, Tese de doutoramento em Química Sustentável, Universidade do Porto, 2014.

[7] C.M. Santos, I.M. Valente, L.M. Goncalves, J.A. Rodrigues, Analyst, 138 (2013) 7233-7237.

Materiais mesoporosos, nanoestruturados e modificados à base de TiO₂

David S. Conceição, Diana P. Ferreira e Luís F. Vieira Ferreira

Centro de Química-Física Molecular and IN-Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

Projectar e sintetizar um material formado por partículas com forma e tamanho controlado pode ser tão importante e determinante quanto a sua estrutura e composição. Nesse sentido, um dos maiores desafios é sem dúvida a síntese de novos materiais meso/nano-estruturados à base de TiO₂, com morfologia e tamanho pré-determinados, para uma determinada aplicação. Para uma mesma composição/estrutura, novas propriedades podem ser obtidas variando a sua morfologia mas também o inverso é válido tanto pela adsorção de novos corantes que prolonguem o perfil de absorção para a gama espectral do visível, como através de dopagens que influenciem significativamente a estrutura electrónica e que permitam atrasar a recombinação dos estados excitados.

1. Introdução

O dióxido de titânio (TiO₂) pertence à família dos óxidos de metais de transição. Do ponto de vista estrutural, pode existir em várias formas cristalinas, sendo as mais conhecidas a anatase, o rutilo e brookite, sendo as duas primeiras as mais utilizadas. O interesse no TiO₂ tem vindo a aumentar nos últimos anos, devido a grandes desenvolvimentos que lhe estão associados, podendo ser destacado o grande sucesso da célula solar de Grätzel que usa o TiO₂ como semicondutor activo[1].

O dióxido de titânio é como se sabe um semicondutor, e portanto é também caracterizados por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) separadas energeticamente por uma pequena *band gap*, ou hiato de energia. Quando um fóton com

energia $h\nu$ igual ou superior à energia da *band gap* incide sobre o semicondutor, um electrão (e⁻) é promovido desde a banda de valência até à banda de condução com a criação concomitante de uma lacuna (h⁺), na banda de valência. Esta *band gap* situa-se nos 3.2 eV para a anatase, e 3.0 eV para o rutilo, ou seja, o TiO₂ absorve essencialmente na região ultravioleta do espectro electromagnético, o que constitui apenas cerca de 3-5% do espectro solar.

Os já relativamente bem conhecidos materiais mesoporosos à base de titânio, com uma rede cristalina bem definida, uma grande área superficial e um tamanho de poro controlável têm sido nos últimos anos alvo de extensos estudos de investigação, precisamente devido à sua vasta gama de aplicações, como por exemplo fotocatalise, aplicações fotovoltaicas, sensores, e até em cosmética. Para uma variedade de aplicações tão grande como esta, é de extrema importância o controlo minucioso da morfologia do material, bem como da sua composição química, porosidade e cristalinidade. É neste momento possível encontrar-se na literatura inúmeras estratégias de síntese destes materiais, com diferentes morfologias, tais como filmes mesoporosos, nanopartículas, nanopartículas mesoporosas, nanofios, nanotubos, e até estruturas tridimensionais hierárquicas [2,3]. Torna-se necessário um controlo preciso da execução do método e das suas variáveis, tais como: pH, solvente, tipo de precursor, concentração do precursor, temperatura e pressão.

Compreende-se que o funcionamento de dispositivos avançados se torne extremamente dependente das propriedades físicas e químicas dos materiais que o constituem. Nesse sentido, a procura que existe hoje em dia por dispositivos com altas eficiências de funcionamento estimula directamente o estudo e o desenvolvimento de novos materiais funcionais avançados. Tomemos o exemplo de um dispositivo fotovoltaico, nomeadamente o de uma célula solar sensibilizada por corante: tipicamente, um dispositivo deste tipo é composto por cinco componentes: um suporte condutor (ex.: vidro condutor transparente), um filme de semiconductor (ex.: dióxido de titânio), um corante (ex.: porfirina, squarina, cianina), um electrólito (ex.: solução de iodo – sistema redox I^-/I_3^-) e um contra-electrodo (ex.: mesmo vidro condutor recoberto com uma camada de platina). A foto-excitação do corante adsorvido no filme de TiO_2 vai gerar estados injectando electrões na banda de condução do semiconductor que irão migrar muito rapidamente para o circuito externo através do suporte condutor. O estado original do corante é posteriormente regenerado pelo electrólito, que doa um electrão.

É então compreensível que o núcleo do sistema seja o semiconductor, neste caso o TiO_2 , que não só fornece inúmeros locais para a adsorção do corante, como também funciona como aceitador de electrões e condutor electrónico.

Outra das aplicações deste material é sem dúvida a fotocatalise ambiental. Pela absorção de luz com maior energia que a energia da band gap do material, o semiconductor consegue produzir pares lacuna-electrão, que iniciam simultaneamente reacções de oxidação e de redução com as espécies presentes à superfície, antes da recombinação electrónica. Tal fenómeno é normalmente designado por fotocatalise heterogénea mediada por semiconductor, e tem sido

exaustivamente investigado nos últimos anos, com por exemplo para a purificação de água e degradação de corantes ou pesticidas. Um dos suportes mais usados para ensaios fotocatalíticos é sem dúvida a sílica mesoporosa impregnada com TiO_2 . Neste tipo de matriz, consegue-se atingir uma área superficial bastante elevada, na ordem dos $600\text{ m}^2/\text{g}$, e também poros na ordem dos 4-6nm. Através da dopagem com TiO_2 , é esperado que os átomos de titânio se incorporem na estrutura da sílica, ou que o TiO_2 forme cristaltos nos poros da matriz de sílica. Tal envolvimento produz em alguns casos uma melhoria significativa na actividade fotocatalítica do material [4].

Como se compreende pela descrição destas duas aplicações, é crucial a maximização da área superficial específica do material, para que a reacção do semiconductor com o meio envolvente, na sua interface, seja facilitada. Para além disso, a sua morfologia, e as suas propriedades fotofísicas vão directamente influenciar a sua eficiência, quer em fotocatalise quer em dispositivos fotovoltaicos. Nesse sentido, torna-se essencial uma modificação da resposta óptica do material, para o regime do visível, para dispositivos com mais eficiência, a nível da conversão de luz solar, e a nível da actividade fotocatalítica.

2. Síntese de TiO_2 mesoestruturado

Os materiais baseados em TiO_2 , actualmente em estudo no Grupo de Fotoquímica de Superfícies, do Centro de Química-Física Molecular, são sintetizados essencialmente pelo método hidro/solvotérmico, complementar ao tradicional e bem conhecido método sol-gel (Figura 1) Neste tipo de processo, a síntese ocorre numa solução aquosa/orgânica que contém os precursores necessários para a reacção, e que é submetida a ciclos de temperaturas controlados

num reactor de Teflon envolvido por aço inoxidável, selado e submetido normalmente a uma gama de temperaturas entre os 140-180°C. Através desta metodologia, as mais variadas morfologias podem ser obtidas, desde que os parâmetros da reacção sejam devidamente controlados.

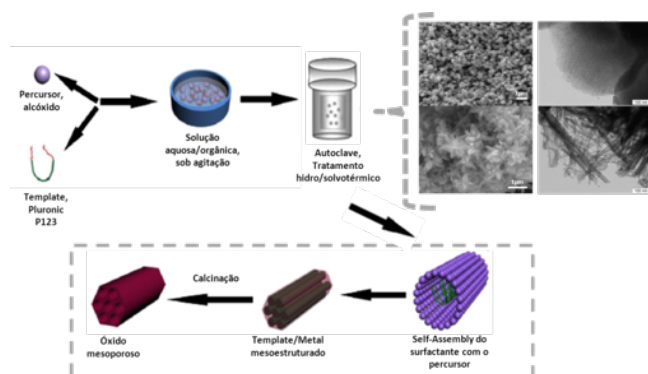


Fig. 1 - Esquema simplificado da estratégia de síntese hidro/solvotérmica.

Claro que, como já se mencionou, a morfologia depende muito da aplicação em questão. Para aplicações fotovoltaicas por exemplo, para além de uma morfologia que nos permita atingir valores de área superficial bastante elevados, para uma melhor adsorção de corante, é também necessário um nível de porosidade bastante alto. Isto permitirá melhorar a eficiência do dispositivo, através de uma melhor recolha de luz por entre as várias camadas de TiO_2 . Para esse feito, deve introduzir-se na solução inicial um surfactante, que irá servir como *template* para a organização do precursor de titânio, um alcóxido. Com base na sua porosidade, os materiais podem ser classificados em três categorias diferentes: microporosos, se o diâmetro do poro for inferior a 2 nm, mesoporosos, se o diâmetro estiver compreendido entre 2-50 nm, e macroporosos, se for superior a 50 nm. Como é óbvio, todos estes valores vão depender da estratégia de síntese, e também do tipo de surfactante a usar.

A Figura 2 mostra alguns dos materiais já obtidos, usando este tipo de estratégia. Em a), através da reacção em meio ácido do precursor de titânio, neste caso, o titanato de tetrabutilo, com o copolímero tribloco Pluronic P123, em etanol. Consegue-se facilmente observar as microesferas denominadas Meso- TiO_2 (Figura 2a)) por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microscopia electrónica de transmissão (TEM). O interior destas microesferas é preenchido por um padrão mesoporoso conferido por uma porosidade inter-partícula. Em b) a forma é completamente diferente da anterior. Foi possível uma síntese relativamente simples de nanofios de TiO_2 , em meio alcalino, com tratamento hidrotérmico. O uso de nanomateriais 1D já foi usado com sucesso em aplicações fotocatalíticas, com eficiências superiores ao produto comercial P-25 [5]. Em c) a estrutura obtida é mais complexa, uma estrutura hierárquica 'floreada', 3D, com grande potencial para células solares, e com boa actividade fotocatalítica, conferida pela estrutura porosa hierárquica, como atestado por Tian *et al* [6].

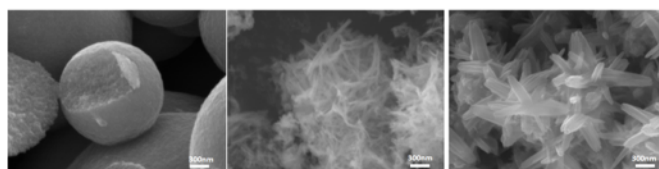


Fig 2 - Fotografias SEM dos materiais meso-estruturados, à base de TiO_2 . a) Microesferas mesoporosas (Meso- TiO_2); b) Nanofios de TiO_2 ; c) Estrutura tridimensional 'floreada', de TiO_2 .

Também de maneira equivalente à discutida para o material Meso- TiO_2 , se conseguem sintetizar sílicas mesoporosas ordenadas, designadas SBA-15. A análise por TEM e BET (Figura 3, Tabela 1) mostra uma matriz extremamente porosa, com canais de diâmetro aproximadamente igual a 6.5 nm e uma área superficial de 607 m^2/g .

Tabela 2 - Área Superficial, diâmetro e volume de poro do material Meso-TiO₂

	Área Superficial	Diâmetro de poro	Volume de poro
SBA-15	606.9 m ² /g	6.5 nm	0.99 cm ³ /g
SBA-15 5%Ti	665.6 m ² /g	5.8 nm	0.97 cm ³ /g
SBA-15 25%Ti	466.6 m ² /g	6.3 nm	0.73 cm ³ /g
SBA-15 50%Ti	360.5 m ² /g	6.9 nm	0.63 cm ³ /g

Meso-TiO ₂	
Área Superficial	115.9 m ² /g
Diâmetro de poro	4.4 nm
Volume de poro	0.14 cm ³ /g

Porém, quando um material amorfo deste tipo é dopado com diferentes quantidades de titânio, [5%, 25%, 50% (w/w)], os resultados indicam que pode existir uma segregação de titânio significativa à superfície da sílica mesoporosa, para grandes quantidades do dopante.

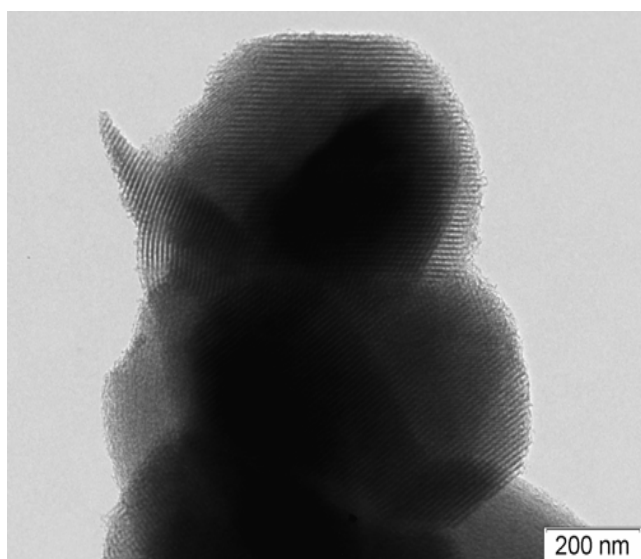


Fig. 3 - Fotografia TEM da sílica mesoporosa ordenada, SBA-15.

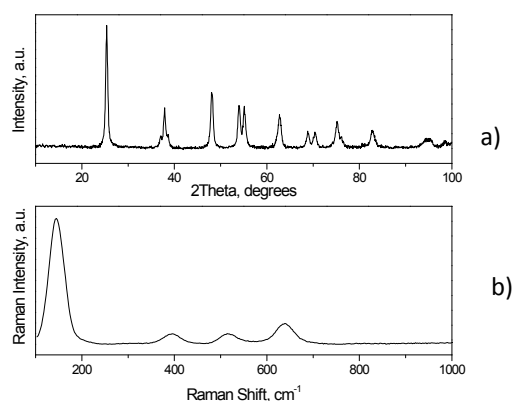


Fig. 4 - a) Espectro XRD e b) Espectro μ-Raman do material Meso-TiO₂.

Retomando ao material Meso-TiO₂, é também possível verificar-se, através da análise BET, μ-Raman e Difracção de Raios-X (XRD), que se trata de TiO₂ cristalino sob a forma de anatase, com uma área superficial de aproximadamente 116 m²/g e com um tamanho de poro a rondar os 4.4 nm.

Estas propriedades tornam o material um bom candidato para aplicações fotovoltaicas, onde o que se deseja é um semiconductor poroso, para uma melhor capacidade de recolha da luz, e com uma área superficial elevada, para que consiga adsorver uma quantidade significativa de corante de maneira a melhorar a conversão de luz-corrente eléctrica.

3. Modificação dos materiais mesoporosos/nanoestruturados

Ao comparar a sílica mesoporosa SBA-15, sílica mesoporosa dopada com diferentes quantidades de titânio Ti-SBA-15, e Anatase comercial, consegue-se facilmente observar um desvio batocrómico gradual no espectro de absorção de estado fundamental por reflectância difusa (Figura 5a). O valor de 3.3 eV obtido para a anatase comercial é então modificado para aproximadamente 3.25 eV no material Meso-TiO₂, que se traduzem em sensivelmente 5nm. Tal desvio é justificável pelas dimensões das microesferas sintetizadas, que anula os efeitos do confinamento

quântico presente para partículas mais pequenas. Será sempre necessário, para todas as aplicações que empreguem materiais deste tipo e com este princípio de funcionamento, um equilíbrio entre o tamanho das partículas e uma área superficial eficiente para a adsorção do maior número de sondas ou moléculas de interesse.

A dopagem de TiO₂ também tem sido um assunto de grande interesse, explorado no nosso grupo de investigação. O desafio é tentar alterar a *band gap* do material, induzindo um desvio batocrómico, quer pela introdução de defeitos estruturais, quer pela incorporação de elementos como o ítrio, bismuto, azoto, lítio ou não metálicos como azoto, carbono e enxofre. Dentro destes, a anatase dopada com Bi revelou um desvio bastante acentuado da sua resposta óptica, para o visível (Figura 5b), sendo que a co-dopagem com Bi e Y também revelou resultados interessantes, na diminuição da recombinação electrónica do par lacuna-electrão, melhorando a resposta fotocatalítica do material [7].

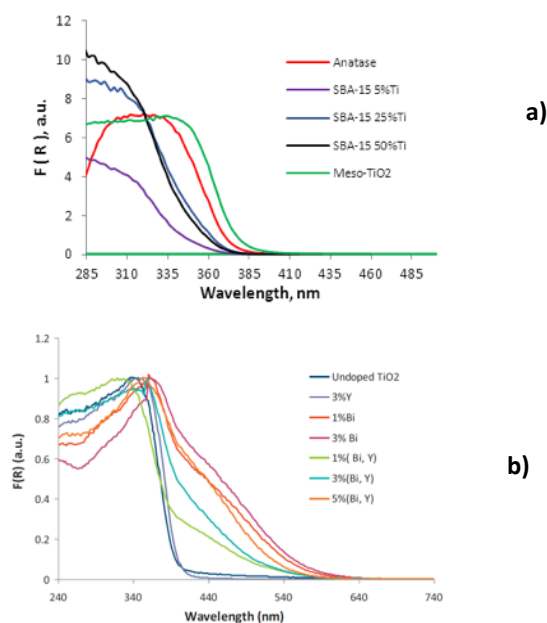


Fig. 5 - Absorção de estado fundamental por reflectância difusa de a) SBA-15 dopado com 5%, 25% e 50% de TiO₂ e

do material Meso-TiO₂; b) TiO₂ dopado com diferentes quantidades de bismuto e ítrio, adaptado de [7].

Simultaneamente, o estudo de novos corantes com resposta no visível/infravermelho próximo também se torna crucial para a sua aplicação aos materiais mesoporosos nanoestruturados desenvolvidos. Nesse sentido, Squarinas do tipo benzoselenazole e benzotiazole, e Rodaminas com diversas modificações estruturais (Figura 6), têm sido alvo de um estudo fotoquímico extensivo, com vista a uma caracterização que nos permita seleccionar e avaliar os elementos estruturais mais importantes na obtenção de moléculas com grande estabilidade, eficiente absorção, altos rendimentos quânticos de fluorescência, minimizando ao máximo o cruzamento intersistemas e obviamente processos de fotoisomerização [8, 9].

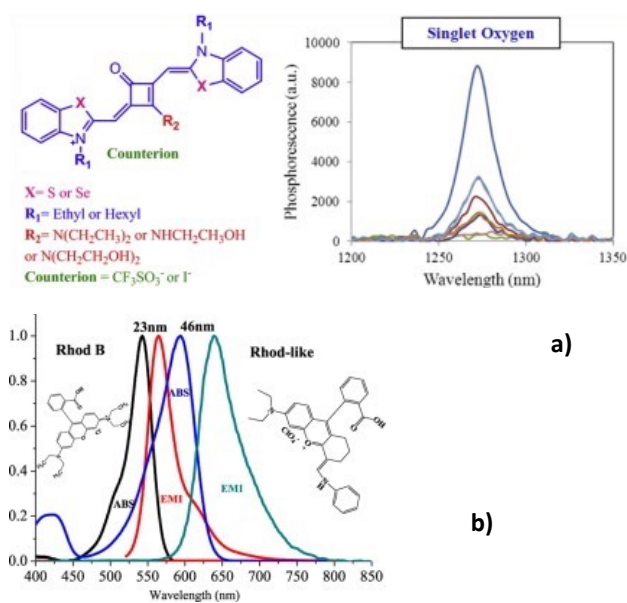


Fig. 6 - a) Estrutura e propriedades de Squarinas modificadas e b) Rodaminas, actualmente em estudo. Adaptado de [8] e [9].

4. Considerações finais

Com o aparecimento de dispositivos como a célula de Grätzel, e com o número cada vez maior de estudos relacionados com fotocatalise ambiental, torna-se crucial aproveitar as propriedades únicas do TiO₂ para conduzir novas pesquisas e estratégias de modo a atingirem-se estruturas que induzam eficiências elevadas para um melhor aproveitamento de uma das fontes de energia renovável mais importantes, a luz solar. É com esse intuito que o grupo de Fotoquímica de Superfícies tem conduzido o seu processo de investigação, quer na síntese e estudo de materiais mesoporosos e nanoestruturados à base de TiO₂, quer na sua modificação química e física, aproveitando o estudo complementar e a caracterização fotoquímica de novos corantes como Squarinas e Rodaminas modificadas.

5. Referências

- [1] Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissörtel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H., Grätzel, M., Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, *Nature*, 1998, 395, 583-585;
- [2] Mali, S., Kim, H., Shim, C. S., Patil, P., Kim, J. H., Hong, C. K., Surfactant free most probable TiO₂ nanostructures via hydrothermal and its dye sensitized solar cell properties, *Sci. Rep.*, 2013, 3, 3004;

Caracterização estrutural, vibracional e termodinâmica e actividade biológica da 1-metil-hidantoína

Bernardo Albuquerque Nogueira e Rui Fausto

Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, P-3004-535, Coimbra, Portugal

Foi realizada a análise vibracional da 1-metil-hidantoína (1-MH, $C_4H_6N_2O_2$) recorrendo à técnica de espectroscopia FTIR com isolamento do composto em matriz de árgon a 10 K. A estrutura molecular do composto foi estudada ao nível de teoria DFT (B3LYP) com a base de funções 6-311++G(d,p). Os cálculos teóricos preveem que a estrutura de simetria C_s corresponde ao mínimo global na superfície de energia potencial da molécula. A estrutura electrónica da 1-MH foi estudada em detalhe por análise das suas orbitais naturais de ligação (NBO). A atribuição completa do espectro do composto isolado em matriz foi feita com a ajuda do espectro previsto teoricamente. Investigou-se também o polimorfismo da 1-MH, recorrendo ao estudo do comportamento térmico do composto usando as técnicas de calorimetria diferencial de varrimento e de termomicroscopia de luz polarizada. Observou-se a existência de uma nova forma polimórfica que ainda não foi possível caracterizar estruturalmente. Estudou-se ainda a toxicidade da 1-MH recorrendo a ensaios *in vitro* com células tumorais do epitélio alveolar humano (A549) e fibroblastos (NIH-3T3).

Introdução

As hidantoínas são compostos orgânicos heterocíclicos, derivados da imidazolidina, com dois grupos carbonílicos nas posições C2 e C4 e com substituintes ligados *via* carbono C5 e/ou *via* azoto N1 ou N3. Estudos com hidantoínas e compostos derivados da hidantoína são de grande importância devido às acções fisiológicas destes compostos como fármacos anticonvulsivos, anti-epilépticos, anti-inflamatórios e anti-cancerígenos [1-6]. Recentemente, sugeriu-se também o uso de hidantoínas substituídas para o tratamento do HIV-1 [7,8].

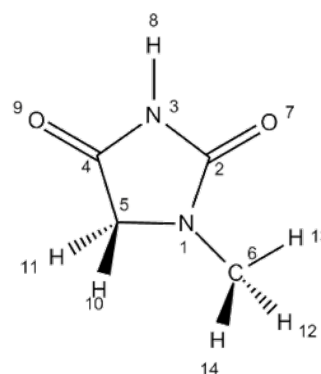


Fig. 1 - Molécula de 1-MH, com numeração atómica.

Este trabalho teve como objectivo a realização do estudo estrutural e vibracional da 1-metil-hidantoína (1-MH; Figura 1), bem como o estudo térmico e ensaios biológicos. Para além da 1-MH, o estudo estendeu-se às moléculas de 5-metil-hidantoína e 5-

carboximetil-hidantoína. Por motivos de espaço disponível para a elaboração deste relatório os estudos efectuados com estes dois últimos compostos não irão ser referidos. O trabalho foi então dividido em três partes: o estudo do monómero da 1-MH, estudo de cristais de 1-MH e ensaios biológicos.

Resultados e discussão

Monómeros

Materiais e métodos

Foi usada uma amostra comercial de 1-metilhidantoína (1-MH) (Aldrich, 98%) sem purificação adicional.

Tabela 1 - Cargas Atómicas NBO^a (Orbitais Naturais de Ligação) da 1-MH, obtidas a nível B3LYP/6-311++G(d,p).

^a Em unidades de electrão; $e = 1.60217646 \times 10^{-19}$ C. Ver Figura 1 para numeração dos átomos.

Atomo	Carga Mulliken	Carga Total	Carga parcial σ	Carga parcial π
N1	-0.212	-0.516	-0.805	0.289
C2	0.330	0.819	0.645	0.174
N3	-0.294	-0.654	-0.991	0.336
C4	0.136	0.683	0.466	0.216
C5	-0.249	-0.247	-0.030	-0.217
C6	-0.276	-0.355	-0.156	-0.199
O7	-0.381	-0.621	-0.091	-0.530
H8	0.363	0.421		
O9	-0.328	-0.578	-0.121	-0.457
H10	0.203	0.218		
H11	0.203	0.218		
H12	0.159	0.190		
H13	0.185	0.233		
H14	0.159	0.190		

As matrizes foram preparadas por co-deposição do vapor de 1-MH (mantida à temperatura ambiente)

com um grande excesso de argon (N60; Air Liquide) numa janela óptica de CsI arrefecida a 10 K. O sistema de refrigeração usado foi um criostato APD Cryogenics de hélio em ciclo fechado, com um expansor DE-202A. A temperatura foi medida directamente no suporte da amostra por um sensor de temperatura de dióxido de silício (Lake Shore, 311), com uma precisão de 0.1 K.

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos usando um espectrómetro de transformadas de Fourier Nicolet 6700, equipado com um detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) e um desdobrador de feixes de Ge/KBr, com resolução espectral de 0.5 cm^{-1} . O compartimento da amostra e a óptica do espectrómetro foram purgados através de um fluxo contínuo de ar seco e isento de CO_2 .

Os cálculos de química quântica foram realizados recorrendo ao programa Gaussian 03 [9] ao nível de teoria DFT e base de funções 6-311++G(d,p) [10]. Nestes cálculos foi usado o funcional B3LYP, que inclui a correcção ao gradiente de troca de Becke [11] e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [12]. O espectro vibracional foi calculado ao mesmo nível de teoria, sendo os números de onda posteriormente escalados usando factores de escala (0.957 acima de 3400 cm^{-1} e 0.980 abaixo de 3400 cm^{-1}) para correcção da anarmonicidade vibracional e aproximações intrínsecas do método de cálculo.

A análise das orbitais naturais de ligação (NBO, do Inglês Natural Bond Orbital) foi feita usando o programa NBO 3, como está implementado no programa Gaussian 03.

As energias de interação, $E(2)$, entre as orbitais NBOs preenchidas (dadoras) e vazias (aceitadoras) foram obtidas com base na análise perturbacional de 2ª ordem da matriz de Fock [13],

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F_{ij}^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

onde F_{ij} é o elemento da matriz de Fock associado às orbitais NBO i e j ; ϵ_j e ϵ_i são as energias das orbitais NBO aceitadora e dadora; e q_i é a ocupância da orbital dadora.

Os cálculos de coordenadas normais foram realizados com o programa BALGA, de acordo com o método FG de Wilson e Decius, em coordenadas simetrizadas.

Os parâmetros geométricos da otimização da estrutura molecular da 1-MH são apresentados na Tabela S1 (material suplementar).

De acordo com os cálculos efectuados, a molécula de 1-MH possui a simetria C_s , com um anel planar e o substituinte metílico orientado de forma a que o hidrogénio localizado no plano do anel se oriente em direção ao oxigénio carbonílico O7 (ver Figura 1). Esta orientação do grupo metilo garante uma estabilização através de uma interação electrostática intramolecular resultante do alinhamento antiparalelo dos dipolos associados às ligações.

A análise da distribuição de carga na molécula (Tabela 1) permite compreender algumas das suas características estruturais fundamentais.

A carga total dos átomos de azoto é negativa, como esperado, uma vez que o azoto é mais

electronegativo do que o carbono, tipo de átomo ao qual os átomos N estão ligados. Por seu lado, os carbonos C2 e C4 têm carga total positiva, o que pode ser explicado com base em considerações análogas. Já os carbonos C5 e C6, por estarem ligados a átomos de hidrogénio, apresentam cargas totais negativas, devido à menor electronegatividade do H. Visto que C6 está ligado a 3 átomos de hidrogénio, este átomo é mais negativo do que C5 (que está ligado apenas a 2 átomos de hidrogénio). Os átomos de oxigénio O7 e O9,

sendo os átomos mais electronegativos da molécula, embora estejam ligados a um único átomo de carbono apresentam cargas totais consideravelmente negativas.

A partição das cargas NBO em termos dos sistemas σ e π da 1-MH permite extrair informação adicional sobre a distribuição electrónica na molécula e, em particular, caracterizar com algum detalhe a distribuição electrónica associada aos dois sistemas. Assim, observa-se que os átomos de azoto, N1 e N3, apesar de terem uma carga total negativa, possuem uma carga π positiva, em concordância com as estruturas mesoméricas apresentadas na Figura 2.

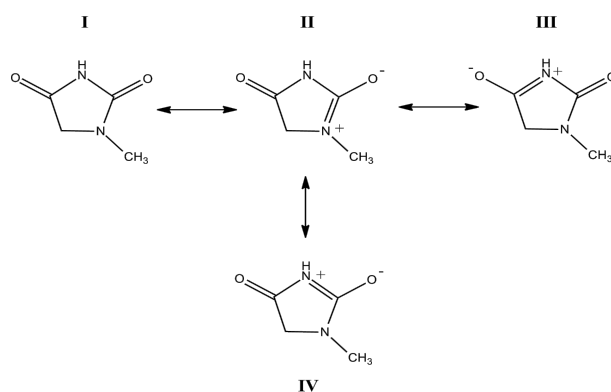


Fig. 2 - (II, III e IV) Estruturas mesoméricas assumindo deslocação dos electrões π do grupo carbonilo

para a ligação C-N. (I) Forma canónica dominante, em que a deslocalização não acontece.

Tabela 2 - Energias de estabilização para os pares NBO selecionados de acordo com a análise perturbacional de 2ª ordem da Matriz de Fock para a 1-MH, obtida a partir de cálculos B3LYP/6-311++G(d,p).

Nome do Par	Orbital dadora	Orbital aceitadora	E(2) (kJ mol ⁻¹)
A	LP (N1)	$\pi^*(C2-O7)$	64.23
B	LP (N3)	$\pi^*(C2-O7)$	47.23
C	LP (N3)	$\pi^*(C4-O9)$	55.70
D	LP2 (O7)	$\sigma^*(N1-C2)$	24.58
E	LP2 (O7)	$\sigma^*(C2-N3)$	28.43
F	LP2 (O9)	$\sigma^*(N3-C4)$	27.05
G	LP2 (O9)	$\sigma^*(C4-C5)$	22.11
H	LP1 (O7)	RY*(C2)	18.01
I	LP1 (O9)	RY*(C4)	17.89

Note-se que N3 apresenta uma carga π mais positiva que N1, também em concordância com o facto de lhe ser atribuída uma carga positiva nas estruturas mesoméricas III e IV, enquanto N1 apenas se apresenta com carga positiva na estrutura mesomérica II. Raciocínio idêntico pode ser feito no que concerne às cargas π dos átomos de oxigénio. O átomo O7 possui uma carga π mais negativa que O9, dado o envolvimento de O7 em duas estruturas mesoméricas onde o átomo está carregado negativamente, enquanto que O9 apenas surge com carga negativa numa única estrutura mesomérica. É também interessante notar que as cargas σ dos átomos de oxigénio são consideravelmente menos negativas que as π e têm valores relativos opostos (isto é, a carga σ de O9 é mais negativa que a de O7). Isto demonstra que uma maior polarização da ligação π C2=O7 em favor do oxigénio quando comparada com a da ligação C4=O9, reduz a tendência para a ligação σ associada se polarizar no mesmo sentido. O7 é, ainda

assim, o átomo de oxigénio com carga total mais negativa.

No caso dos átomos C2 e C4, verifica-se que tanto as cargas π como σ são positivas, sendo o contributo desta última componente predominante.

As interações NBO mais relevantes estão listadas na Tabela 2 e representadas graficamente na Figura 3.

Como mostra a Tabela 2, as interações NBO mais importantes envolvem cedência de carga electrónica dos átomos de azoto para as ligações π carbonílicas e relacionam-se directamente com as estruturas mesoméricas II, III e IV da Figura 2. No caso do átomo N1 a cedência da carga electrónica é exclusiva para a ligação $\pi^*(C2-O7)$, enquanto que o átomo N3 cede carga electrónica a ambas as ligações, $\pi^*(C2-O7)$ e $\pi^*(C4-O9)$. Como esperado, face à competição entre estas duas interações envolvendo o átomo N3, as energias E(2) referente à interação LP (N3) \rightarrow $\pi^*(C2-O7)$ [47.23 kJ mol⁻¹] e LP (N3) \rightarrow $\pi^*(C4-O9)$ [55.70 kJ mol⁻¹] são inferiores à energia de interação LP (N1) \rightarrow $\pi^*(C2-O7)$ [64.23 kJ mol⁻¹]. Por outro lado, visto que a ligação $\pi^*(C2-O7)$ recebe carga de ambos os azotos (N1 e N3), a energia de interação LP (N3) \rightarrow $\pi^*(C2-O7)$ é inferior à LP (N3) \rightarrow $\pi^*(C4-O9)$. Note-se, no entanto, que no seu conjunto a transferência de carga de N1 e N3 para a ligação $\pi^*(C2-O7)$ é consideravelmente superior à que resulta da única interação associada à ligação $\pi^*(C4-O9)$, manifestando-se tal facto tanto no maior valor de energia total de interação (A + B, na Tabela 2) comparada com a interação C, como na carga consideravelmente mais negativa de O7 (-0.621e) comparada com a de O9 (-0.578e).

As interações D, E, F e G da Tabela 2 ocorrem entre o par de electrões (LP2; σ) dos átomos de oxigénio O7 e O9 e 64.23 as orbitais anti-ligantes σ^* das ligações C-N vizinhas. Este tipo de interações traduz o conhecido efeito de retrodoação de carga envolvendo os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo, que está na base, por exemplo, do comprimento de ligação C-H invulgarmente longo dos aldeídos e que se reflete também nas frequências de vibração ν (C-H) aldeído invulgarmente baixas [14-16].

Finalmente, as interações H e I da Tabela 2, envolvem cedência de carga dos pares de electrões (LP1; σ) dos átomos de oxigénio para uma orbital de Rydberg dos correspondentes carbonos carbonílicos. Estão associadas a efeitos relacionadas com a polarização da ligação carbonílica, funcionando especificamente como moderadoras da polarização no sistema σ da ligação, que resulta como compensação dos efeitos de acréscimo da polarização π das ligações carbonílicas devido às interações A, B e C da Tabela 2.

Análise vibracional

O estudo vibracional do composto foi efectuado teoricamente e por análise do espectro da molécula isolada em matriz de árgon a 10 K.

A Figura 4 apresenta o espectro da 1-MH obtido experimental e compara-o com o espectro previsto teoricamente. A Tabela 3 correlaciona as frequências vibracionais do espectro calculado com as frequências vibracionais do espectro realizado em matriz de árgon. A definição das coordenadas de simetria usadas no cálculo das

coordenadas normais é fornecida na Tabela S2 (material suplementar).

Como se pode ver na Tabela 3, existem frequências vibracionais calculadas que correspondem a mais do que uma frequência vibracional no espectro experimental. Este facto pode acontecer por duas razões. Uma delas é o efeito de anisotropia do local de inclusão da matriz, resultante da possibilidade de moléculas de 1-MH poderem existir em diferentes ambientes químicos. Outra possível razão é a ocorrência de ressonâncias de Fermi, resultantes de interação entre sobretons ou modos de combinação com um modo fundamental da mesma simetria. A análise detalhada do espectro, em particular no que concerne à origem de cada um dos desdobramentos observados nas bandas experimentais escapa, no entanto, ao âmbito deste trabalho, e deverá ser objecto de estudos subsequentes. A análise do espectro agora efectuada deve entender-se como o primeiro passo no estudo do espectro de IV do composto em condições de isolamento em matriz, abrindo portas para a sua investigação pormenorizada e para o estudo da fotoquímica do composto nestas condições experimentais.

Cristais

Materiais e métodos

Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC, do Inglês differential scanning calorimetry). Os estudos foram realizados num calorímetro de potência compensada Pyris-1 da Perkin-Elmer, com uma unidade de arrefecimento intracooler a -25 °C (mistura de arrefecimento etilenoglicol- água, 1:1 (v/v)). As amostras foram seladas hermeticamente em cápsulas de alumínio e como referência foi usada

uma cápsula vazia. Como gás de purga utilizou-se azoto 20 mL/min. A calibração de temperatura [17,18] foi feita com índio (Perkin-Elmer, $x = 99.99\%$, $T_{fus} = 156.60\text{ }^\circ\text{C}$) e bifenilo (CRM LGC 2610, $T_{fus} = 68.93 \pm 0.03\text{ }^\circ\text{C}$). A calibração da entalpia foi

realizada com índio ($\Delta H = 3286 \pm 13\text{ J mol}^{-1}$) [17]. As amostras foram varridas entre 25 e 165 $^\circ\text{C}$, velocidade $|\beta| = 10\text{ }^\circ\text{C/min}$. Utilizaram-se massas de composto compreendidas entre 2 e 3 mg.

Tabela 3 - Espectro IV em matriz de árgon a 10 K da 1-MH e espectro vibracional da 1-MH calculado ao nível DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) e a correspondente distribuição de energia potencial. ^a ν , distensão; δ , deformação angular no plano; γ , deformação angular fora-do-plano (rocking); w , wagging; τ , torção; s , simétrico; as , anti-simétrico. ^b Não se apresentam as contribuições para a distribuição de energia potencial inferiores a 10 %. N.I.: não investigado.

Descrição aproximada ^a	Simetria	Frequências experimentais /cm ⁻¹	Frequências Calculadas /cm ⁻¹	Intensidade /km.mol ⁻¹	Distribuição de energia potencial ^b
$\nu(\text{NH})^{s,s}$	A ⁺	3488/3482	3486	85	S ₂ (100)
$\nu(\text{CH}_3)_{as}^{s,s}$	A ⁺	3084	3076	1	S ₁₄ (68)+ S ₁₅ (23)
$\nu(\text{CH}_3)_{as}^{s,s}$	A ⁺⁺	2963	3004	21	S ₁₃ (70)+S ₁₄ (23)
$\nu(\text{CH}_2)_s$	A ⁺⁺	2960	2995	21	S ₃ (93)
$\nu(\text{CH}_2)_i$	A ⁺	2929	2964	28	S ₄ (95)
$\nu(\text{CH}_3)_i$	A ⁺	2927	2956	55	S ₁₂ (87)
$\nu(\text{C=O})^s$	A ⁺	1805/1802	1804	174	S ₇ (82)
$\nu(\text{C=O})^{s,s}$	A ⁺	1771/1768/1753	1770	1053	S ₆ (76)+S ₈ (17)
$\gamma(\text{CH}_2)_{as}^{s,s}$	A ⁺	1505/1492	1498	34	S ₂₆ (36)+S ₂₅ (12)+S ₂₇ (12)+S ₂₁ (12)+S ₂₉ (10)
$\gamma(\text{CH}_2)_{as}^s$	A ⁺⁺	1456	1464	12	S ₂₅ (69)+S ₂₆ (23)
$\delta(\text{CH}_2)_{\text{twist}}$	A ⁺	1456/1454	1461	52	S ₂₁ (68)+S ₂₆ (19)
$\delta(\text{CH}_3)_i$	A ⁺	1430/1427	1426	39	S ₂₉ (58)+S ₂₁ (14)
$\nu_4(\text{anel})$	A ⁺	1413/1412//1404	1406	124	S ₂₉ (31)+S ₁₆ (15)+S ₂₃ (11)+S ₁₀ (10)
$\delta(\text{NH})^{s,s}$	A ⁺	1343/1342/1337/1335	1331	45	S ₇ (31)+S ₂₀ (28)+S ₁₇ (25)+S ₆ (11)
$\delta(\text{C=O})^{s,s}$	A ⁺	1319/1316	1303	138	S ₂₀ (25)+S ₇ (21)+S ₁₀ (19)+ S ₂₃ (10)
$\nu_2(\text{anel})$	A ⁺	1292	1278	14	S ₂₇ (18)+S ₈ (17)+S ₁₀ (15)+S ₁ (15)
$\delta(\text{CH}_2)_{\text{wag}}$	A ⁺	1235/1232	1233	35	S ₂₃ (60)+S ₁ (19)
$\delta(\text{CH}_2)_{\text{twist}}$	A ⁺⁺	1180	1178	4	S ₂₄ (82)
$\delta(\text{CH}_3)_{as}^{s,s}$	A ⁺⁺	1131	1125	0.2	S ₂₈ (80)+S ₂₄ (11)
$\nu_1(\text{anel})$	A ⁺	1119/1116/1112/1108	1099	103	S ₇ (32)+S ₉ (12)+S ₂₇ (11)+S ₂₀ (11)
$\delta(\text{CH}_3)_{as}^s$	A ⁺	1029/1028	1020	42	S ₂₇ (44)+S ₈ (18)+S ₉ (14)
$\delta(\text{CH}_2)_{\text{rock}}$	A ⁺⁺	986	990	0.2	S ₂₂ (75)+S ₃₆ (18)
$\nu_5(\text{anel})$	A ⁺	884/882	873	15	S ₁₆ (37)+S ₁₁ (32)+S ₁₀ (17)+S ₁₅ (10)
$\nu(\text{NH})^s$	A ⁺	816	805	6	S ₉ (27)+S ₁₁ (26)+S ₈ (23)+S ₁ (19) +S ₁₅ (15)
$\gamma(\text{C=O})^s$	A ⁺⁺	752	739	12	S ₃₄ (36)
$\nu_3(\text{anel})$	A ⁺	688	680	7	S ₉ (21)+S ₁₅ (20)+S ₁₆ (16)+S ₁₈ (10)
$\gamma(\text{C=O})^{s,s}$	A ⁺⁺	594	581	49	S ₃₆ (70)+S ₃₅ (20)+S ₂₂ (10)
$\delta_1(\text{anel})$	A ⁺	586/582	580	8	S ₁₅ (36)+S ₉ (22)+S ₁₈ (17)+S ₁₁ (14)
$\delta_2(\text{anel})$	A ⁺	555	547	22	S ₁₆ (54)+S ₁₇ (23)+S ₁ (14)
$\gamma(\text{NH})^{s,s}$	A ⁺⁺	529/527	526	77	S ₃₅ (76)
$\delta(\text{C=O})^s$	A ⁺	N.I.	377	22	S ₁₈ (32)+S ₂₀ (17)+S ₁₇ (17)+S ₈ (14)
$\delta(\text{NH})^s$	A ⁺	N.I.	280	2	S ₁₉ (76)+S ₈ (10)
$\tau_1(\text{anel})$	A ⁺⁺	N.I.	191	1	S ₃₀ (90)+S ₃₁ (10)
$\tau(\text{CH}_3\text{-anel})$	A ⁺⁺	N.I.	157	6	S ₃₃ (43)+S ₃₀ (29)+S ₃₂ (22)
$\tau_2(\text{anel})$	A ⁺⁺	N.I.	119	2	S ₃₁ (72)+S ₃₂ (28)
$\gamma(\text{NH})^s$	A ⁺⁺	N.I.	79	0.4	S ₃₃ (77)+S ₃₂ (23)

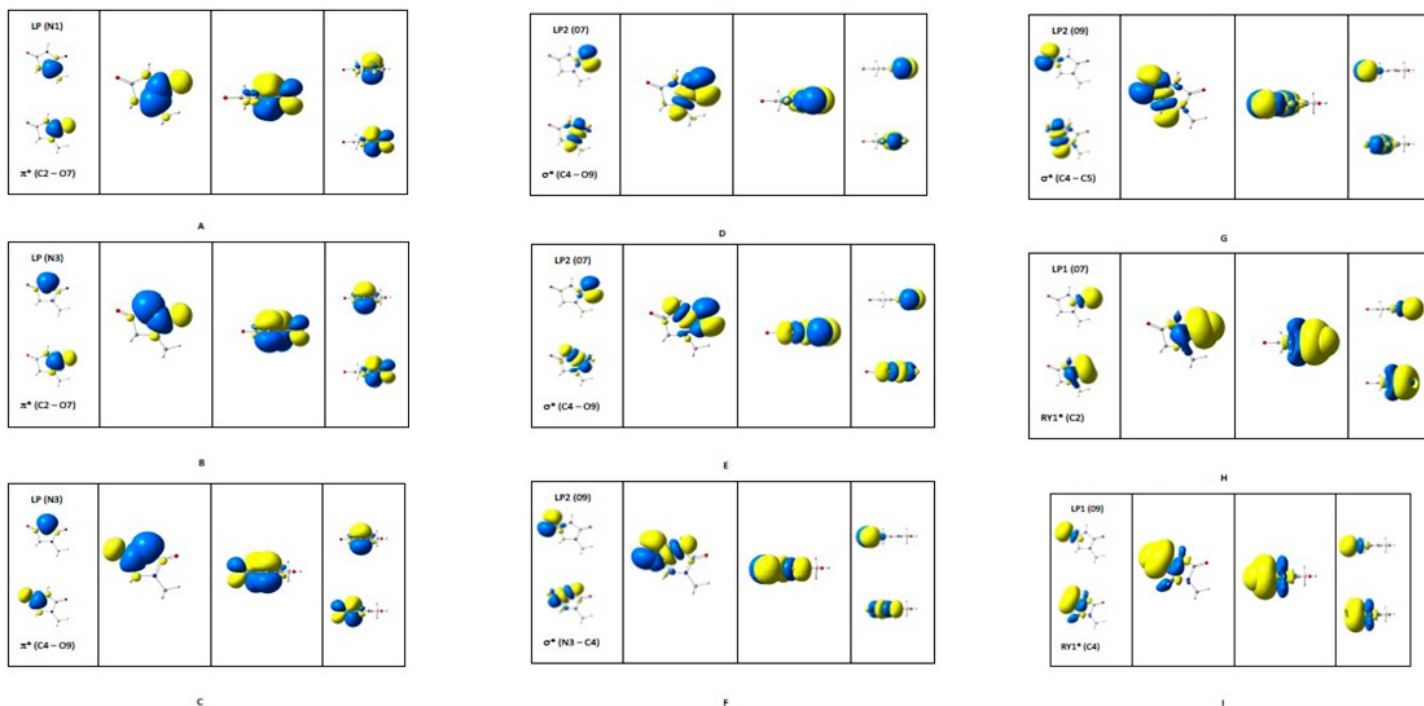


Fig. 3 – Superfícies de densidade isoeletrônica das NBOs, mostrando as interações orbitais estabilizadoras. As cores amarela e azul correspondem, respectivamente, às funções de onda com sinais positivo e negativo.

Termomicroscopia de Luz Polarizada (PLTM, do Inglês polarized light thermal microscopy). As amostras sólidas foram caracterizadas por PLTM usando um sistema de placa Linkam, modelo DSC600, com microscópio Leica DMRB e uma câmera de vídeo Sony CCD-IRIS/RGB. O software usado na análise das imagens foi o Real Time Video Measurement System, da Linkam. As imagens foram obtidas usando uma ampliação de 200x.

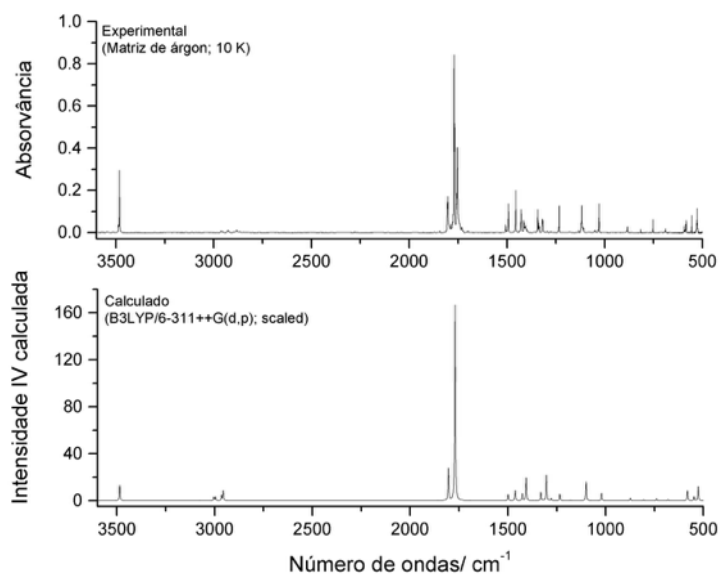


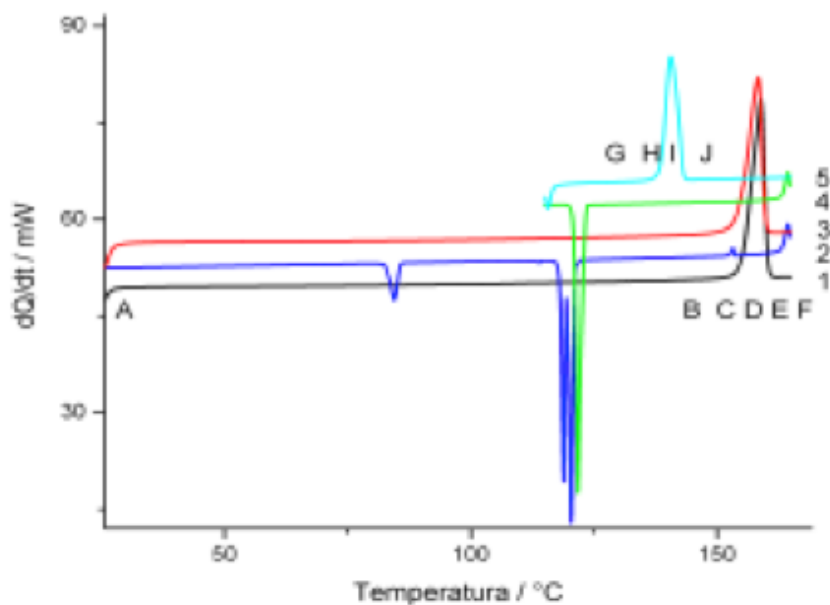
Fig. 4 – Espectro de IV da 1-MH isolada em matriz de árgon a 10 K (em cima) e espectro calculado da 1-MH a partir de cálculos B3LYP/6-311++G(d,p) (em baixo).

Análise térmica

A fusão do composto de partida, forma I, caracterizada estruturalmente por Puszyńska-Tuszkanow et al. [19], ocorre a $T_{fus} = (155.7 \pm 0.7)^\circ\text{C}$ ($n=3$), com uma entalpia de $\Delta_{fus}H = (21.5 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ também Tabela S3; material

5), significativamente diferente da temperatura de fusão da amostra inicial. Como mostrado no Filme 1 (material suplementar) o segundo evento exotérmico na curva 2 corresponde a uma transição sólido-sólido atribuível à transição de II para I.

Fig. 5 - Curvas de DSC de aquecimento e arrefecimento da 1-MH. 1: $25^\circ\text{C} \rightarrow 165^\circ\text{C}$; 2: $165^\circ\text{C} \rightarrow 25^\circ\text{C}$; 3: $25^\circ\text{C} \rightarrow 165^\circ\text{C}$; 4: $165^\circ\text{C} \rightarrow 115^\circ\text{C}$; 5: $115^\circ\text{C} \rightarrow 165^\circ\text{C}$; $|\beta| = 10^\circ\text{C}/\text{min}$. As letras A-J correlacionam-se com as imagens de termomicroscopia apresentadas na Figura 6.

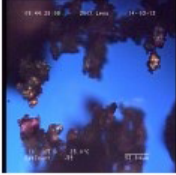
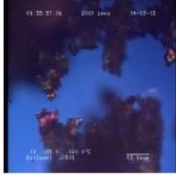
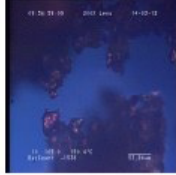





suplementar). No processo de aquecimento não são registados quaisquer outros eventos, como comprovam as imagens de termomicroscopia (A a F, Figura 6). Quando arrefecido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até à temperatura ambiente, o composto cristaliza em dois passos (curva 2, Figura 5) e o sólido obtido funde com parâmetros termodinâmicos idênticos ao do composto de partida (curva 3, Figura 5), indicando ser a mesma forma polimórfica. O primeiro passo de cristalização dá origem a uma nova forma polimórfica, II, que funde a uma temperatura aproximada de 136.9°C (curva 5, Figura

Cristais gerados por sublimação na tampa da célula durante os estudos de termomicroscopia foram analisados por este método, tendo-se obtido as imagens G a J (Figura 6), que indicam a formação do novo polimorfo.

Outras tentativas de cristalização, por exemplo em solução com solventes de diferentes polaridades, serão abordagens a considerar futuramente, com o objectivo de obter a nova forma cristalina II em quantidade que permita efectuar a sua caracterização estrutural.

1º Aquecimento 10 °C/min

					
25.0 °C A	140.0 °C B	150.4 °C C	155.2 °C D	157.3 °C E	160.1 °C F

3º Aquecimento

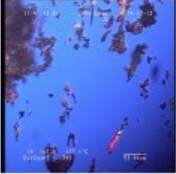
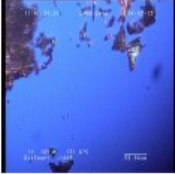

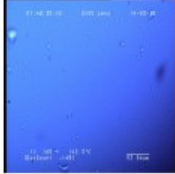
			
127.1 °C G	132.6 °C H	136.8 °C I	142.3 °C J

Fig. 6 - Imagens de termomicroscopia de luz polarizada no aquecimento de amostras com história térmica semelhante às que deram origem às curvas 1 e 5 da Figura 5

Ensaio Biológicos

Materiais e métodos

As linhas celulares usadas neste trabalho foram as A549 e as NIH-3T3. As células A549 são células tumorais do epitélio alveolar humano (pulmão) e as células NIH-3T3 são uma linha celular de fibroblastos. Estas células foram generosamente cedidas pelo grupo de Estrutura Energética e Reactividade do Departamento de Química da FCTUC. Ambas as linhas celulares foram mantidas em cultura com Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) com 10% (v/v) de soro fetal de bovino inativado e 1% de antibiótico (penicilina/estreptomicina), à temperatura de 37 °C, numa atmosfera com 90% de humidade, contendo 5% de CO₂.

Toxicidade de 1-MH nas células A549 e NIH-3T3

No sentido de avaliar o impacto na viabilidade celular de diferentes concentrações de 1-MH nas linhas celulares testadas, foram plaqueadas 12.000

células A549 e 6.000 células NIH-3T3 por poço em placas de 96 poços. Vinte e quatro horas depois, administraram-se a solução de 1-metilhidantoína (nas concentrações de 1, 0,5, 0,25 e 0,125 mM) dissolvida em dimetilsulfóxido (DMSO) (1% (v/v) no caso da concentração mais alta), e complementado com DMEM. 48 horas depois do início da experiência (e 24 horas após a administração da 1-MH), foi avaliada a viabilidade celular, recorrendo ao método da redução da resazurina. A resazurina é um composto azul, não fluorescente que quando metabolizado pelas células dá origem a um composto rosa fluorescente. Resumidamente, as células foram incubadas, a 37 °C durante 2 horas, com 10% de corante de resazurina no meio de cultura, seguido da medição de fluorescência a 590 nm (após a excitação a 530 nm) num leitor de placas BioTek Synergy HT.

Como indica a Figura 7, o composto 1-MH não tem impacto significativo quer nas células tumorais do pulmão quer nos fibroblastos, nas concentrações testadas, uma vez que a diferença de percentagem

da viabilidade determinada indirectamente está dentro dos valores de erro associados à técnica experimental.

Esta inexistência de toxicidade pode dever-se à

$$\text{Viabilidade} = \frac{\text{Fl 590nm células tratadas}}{\text{Fl 590nm células controlo}} \times 100$$

não entrada do composto nas células (isto é, incapacidade de ultrapassar a membrana plasmática) ou à inexistência de um alvo biológico ao qual esta molécula se possa ligar.

Ainda assim, e como já foram verificados níveis de toxicidade em moléculas da mesma família desta molécula [20], estudos de toxicidade de outras moléculas da mesma família podem ter interesse, inclusivamente para se poder encontrar o farmacóforo, que permanece desconhecido.

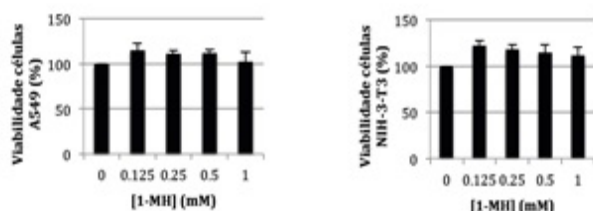


Fig. 7 - Efeito de diferentes concentrações de 1-MH na viabilidade de células tumorais e de fibroblastos. (A) Células tumorais do pulmão e (B) fibroblastos foram tratadas com soluções de 1-MH durante 24 h e a viabilidade foi medida pela redução da Resazurina passadas 48 h do início da experiência. As barras representam a média \pm DP de 3 experiências independentes.

Conclusões

O espectro FTIR da 1-metil-hidantoína (1-MH) monomérica isolada em matriz de argon a 10 K foi registado e interpretado. As atribuições dos modos vibracionais foram realizadas com base em cálculos teóricos DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) e na análise das coordenadas normais. A estrutura molecular da 1-MH e a sua estrutura electrónica detalhada do estado fundamental foram investigadas teoricamente ao nível de aproximação DFT (B3LYP) e por análise das orbitais naturais de ligação. Concluiu-se que o mínimo na superfície de energia potencial da molécula corresponde à estrutura de simetria Cs. Particularmente interessante foi a observação de que a carga NBO parcial π é superior no O7 do que no O9 e que a carga π de N3 é superior à de N1, factos intrinsecamente ligados às estruturas mesoméricas da 1-MH, e resultantes das interações estabilizadoras predominantes entre as orbitais da molécula.

O estudo por análise térmica mostrou a ocorrência de uma transformação sólido-sólido evidenciando a existência de dois polimorfos do composto no intervalo de temperatura estudado. Ainda assim, não se conseguiram isolar cristais da estrutura polimórfica II com qualidade necessária para a respectiva caracterização estrutural, pelo que a tentativa de o conseguir será uma das continuações deste trabalho.

Vários estudos têm vindo a demonstrar que algumas hidantoínas substituídas apresentam toxicidade celular e, por isso, têm interesse farmacológico. Vimos, ainda assim, que a 1-MH não apresenta toxicidade intrínseca e, dessa forma, não terá interesse terapêutico directo.

Agradecimentos

Gostava de agradecer a todas as pessoas que me ajudaram na realização deste trabalho, nomeando as mais importantes: em primeiro lugar, ao Prof^o Doutor Rui Fausto, por toda a confiança desde o início, por todas as palavras de motivação e apoio e pela sincera amizade demonstrada ao longo deste ano; à Prof^a Doutora Maria Ermelinda Eusébio, por toda a simpatia e disponibilidade demonstradas ao longo do trabalho; à Doutora Gülce Öğrücü, pela imensa vontade demonstrada na colaboração e por ter sempre um espírito positivo, até nos dias de 18 horas passadas no laboratório; à Doutora Susana Jarmelo por toda a ajuda dada nos cálculos computacionais e não só; à Doutora Lúcia Silva pela incansável ajuda na realização dos ensaios biológicos; ao Prof^o Doutor João Canotilho por toda a ajuda prestada na técnica de termomicroscopia de luz polarizada; à Doutora Ana Borba por todo o apoio prestado na cálculo e construção das tabelas de coordenadas normais.

Agradeço também ao Centro de Química da Universidade de Coimbra pelo material disponibilizado para a realização deste trabalho.

Material Suplementar

Do material suplementar deste trabalho fazem parte os parâmetros geométricos da geometria C_s otimizada da 1-MH (Tabela S1), a definição das coordenadas internas usadas na análise das coordenadas normais da 1-MH, os valores de T_{onset} e $\Delta_{ms}H$ registados nas experiências de DSC, exemplificadas na Figura 5 e parte do filme de onde foram retiradas as imagens A a F da Figura 6, correspondente à transição sólido-sólido. Este material

está disponível de forma livre através do site <https://www.dropbox.com/sh/qso2modt90jez6x/d0N5q1V7i1>

Referências

- [1] S.S. Block, *Disinfection, Sterilization and Preservation*, fourth ed., Lea & Febiger, Philadelphia, (2003).
- [2] C.S.A. Kumar, S.B.B. Prasad, K. Vinaya, S. Chandrappa, N.R. Thimmegowda, S.R. Ranganatha, S. Swarup, K.S. Rangappa, *Invest New Drugs* 27 (2009) 131.
- [3] C.V. Kavitha, M. Nambiar, C.S. Ananda Kumar, B. Choudhary, K. Muniyappa, K.S. Rangappa, S.C. Raghavan, *Biochem. Pharmacol.* 77 (2009) 348.
- [4] R. Sarges, R.C. Schnur, J.L. Belletire, M.J. Peterson, *J. Med. Chem.* 31 (1988) 230.
- [5] K. Yang, Y. Tang, K.A. Iczkowski, *Am. J. Trans. Res.* 2 (2010) 88.
- [6] H.-S. Park, H.-J. Choi, H.-S. Shin, S.K. Lee, M.-S. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* 28 (2007) 751.
- [7] A.J. van Dam, *Coll. Forum* 18 (2003) 104.
- [8] R. Vardanyan, H.J. Hruby, *Synthesis of Essential Drugs*, Elsevier, (2006).
- [9] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G;

Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Revision C.02 ed.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2004).

[10] Frisch, M.; Head-Gordon, M.; Pople, J. Chem. Phys. Lett. 166 (1990) 281.

[11] Becke, A. Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.

[12] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. Phys. Rev. B 37 (1988) 785.

[13] Weinhold, F.; Landis, C. R. Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective, Cambridge University Press, New York, (2005).

[14] R. Fausto, L. A. E. Batista de Carvalho, J. J. C. Teixeira-Dias, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 85 (1989) 1945. [15] D. C. McKean, Chem. Soc. Rev. 7 (1978) 399.

[16] C. Castiglioni, M. Gussoni and G. Zerbi, J. Chem. Phys. 82 (1985) 3534.

[17] Sabbah, R.; An, X. W.; Chickos, J. S.; Leitao, M. L. P.; Roux, M. V.; Torres, L. A. Thermochem. Acta 331 (1999) 93

[18] Della Gatta, G.; Richardson, M. J.; Sarge, S. M.; Stolen, S. Pure Appl. Chem. 78 (2006) 1455

[19] Puszyńska-Tuszkanow, M., Grabowski, T., Daszkiewicz, M., Wietrzyk, J., Filip, B., Maciejewska, G., & Cieślak-Golonka, M.; J Ino. Biochem. 105 (2011) 17.

[20] Azizmohammadi, M., Khoobi, M., Ramazani, A., Emami, S., Zarrin, A., Firuzi, O., Miri, R., Eur. J. Med. Chem 59 (2013) 15.



1) Tirou o curso de Química no Instituto Superior Técnico em 2003. Em 2004 decidiu emigrar e continuar os estudos fora de Portugal. O que o levou a escolher este percurso?

Na realidade, foi sobretudo a necessidade de alargar os meus horizontes que me levou a prosseguir os meus estudos (inicialmente apenas com 2 estágios de cerca de 6 meses em mente: um em ambiente empresarial e um intercâmbio ao abrigo do programa Erasmus) no estrangeiro logo em 2002. Quando regresssei a Lisboa para defender a tese de fim de curso em Setembro de 2003, já tinha aceite um convite para realizar Doutoramento em Química Orgânica na Bélgica.

Nessa altura, provavelmente a minha tendência para a procura constante de novos desafios já se estaria a manifestar...

2) No seu mestrado na École Polytechnique recebeu a menção de Summa cum Laude (“Com a maior das Honras”), frase utilizada para classificar o aluno que se graduou com maior distinção. Que diferenças encontrou entre o ensino Português e Francês?

Sem poder dizer que vivi o sistema de ensino francês com essa curta experiência em Paris, o programa do Mestrado que efectuei era bastante exigente e intenso (perto de 10 cadeiras leccionadas e avaliadas em pouco mais de 7 semanas; se a memória não me falha,

fiz 3 exames de seguida no mesmo dia em que, à noite, apanhei um comboio de volta para casa!). Todavia, o nível de exigência pareceu-me acessível a um licenciado português; aliás, uma das cadeiras opcionais era mesmo leccionada por um docente (Prof. A. Pombeiro) do curso de química do Instituto Superior Técnico!

3) Após o doutoramento na Universite Catholique de Louvain (Bélgica) e o pós-doutoramento na Universidade Stanford (EUA), ocupou a posição de líder do grupo de investigação no instituto Max-Planck na Alemanha. Como surgiu a oportunidade de trabalhar num dos mais conceituados institutos de investigação?

Esta é uma história engraçada. Em 2005, durante o Doutoramento, participei num congresso internacional (Tetrahedron Symposium em Bordéus) com várias "luminárias" da Química Orgânica, apresentando um singelo poster. Durante uma das sessões de posters/coffee break, vislumbrei um químico famoso passando pelos posters de forma casual e interpelei-o com a pergunta "posso apresentar-lhe o meu poster?". A resposta não se fez esperar "tem 3 minutos". Mais de 20 minutos depois, com a sessão plenária seguinte já em andamento dentro do auditório, aquele prestigiado cientista e eu tínhamos já entrado no que se chama "chemistry zone" em frente ao meu poster. Dois anos mais tarde, foi esse mesmo prestigiado cientista quem me enviou um email com o anúncio do concurso para jovens líderes de grupos de investigação perguntando-me se estava interessado em concorrer. É caso para dizer que esses 20 e poucos minutos em 2005 foram um investimento fabuloso! (risos)

4) Em 2012 foi eleito pela sociedade Alemã de Química como o melhor jovem investigador no país e em 2013 foi o primeiro Português a receber o prémio "Bayer Early Excellence in Science Award 2012" na área da Química. Fale-nos destes prémios. Que representaram para si?

Na ciência sempre me ensinaram que os prémios não devem ser um fim, mas apenas um sinal de que se está a trabalhar na direcção certa. O prémio de 2012 significou o reconhecimento pelo país onde estava a trabalhar (Alemanha) de que o nosso grupo de investigação já tinha alcançado um nível de visibilidade interessante. A distinção pela Bayer, por ter vindo do sector privado, revestiu-se de outra importância, até pelo impacto mediático que teve um pouco por toda a Europa. Os prémios são também uma boa oportunidade para celebrar, com o meu grupo de investigação (sem o qual nada disto seria possível!), a nossa paixão pela Química.

5) Com 35 anos já é Professor na Universidade de Viena e autor de mais de 50 artigos científicos, para além dos prémios que já falamos. Se continuasse em Portugal teria o mesmo sucesso?

Não é uma pergunta fácil de responder, até porque nos coloca no domínio do hipotético. Se tivesse perguntado a um austríaco, na rua, em 2013, se achava possível um jovem de 33 anos ser nomeado Professor Catedrático da Universidade de Viena naquele mesmo ano talvez a resposta fosse a mesma (minto: provavelmente seria "não"!). A vida é feita de tantos acontecimentos e sequências de eventos altamente improváveis que, por vezes, se torna mais interessante pensar (com um sorriso) em todas as escolhas "erradas" que se fez e como a acumulação de todos



esses “erros” levou a algo único – o hoje, o aqui e o agora.

6) Que comentário faz em relação ao estado da ciência em Portugal?

Penso que os cientistas em Portugal se debatem com problemas que são, no fundo, os problemas da ciência moderna. Como justificar o nosso papel perante a sociedade? Como comunicar com o cidadão comum e explicar a relevância do que fazemos? Como assegurar o funcionamento de uma equipa de investigação numa era em que os recursos escasseiam e a concorrência é maior do que nunca antes? Claro que esses problemas têm depois uma magnitude diferente num país que investe 3% do PIB em investigação científica ou em Portugal.

7) É seu objetivo regressar a Portugal?

Na verdade, regresso a Portugal várias vezes ao ano em férias e não só; no dia em que temos esta “conversa”, tenho um voo marcado para Lisboa dentro de 6 dias e outro em Julho (se não houver oportunidade de voltar antes disso), para um congresso internacional na mesma cidade. Tenho até algumas colaborações em andamento já há alguns anos com vários grupos de investigação em Portugal. Profissionalmente estou bastante ligado ao nosso país.

8) Porquê o interesse pela Química, em especial pela Química Orgânica?

A Química é uma das raras ciências que cria o seu próprio objecto de investigação. Na verdade, todos os dias, Químicos por todo o Mundo criam algo que não existia (pelo menos no nosso planeta) antes. Isto é algo, por si só, de fantástico. Depois, temos toda uma componente artística e altamente estética que está associada à Química Orgânica em particular. A aptidão de comunicar através de fórmulas, de nelas projectar uma beleza que se encontra ao nível molecular e não está, por isso, acessível a olho nu, são todas características únicas que despertam em mim um fascínio incomparável.

9) Neste momento, a sua investigação centra-se em quê?

Costuma dizer-se “casa nova, vida nova” e, nesse sentido, a mudança de ambiente (do Instituto Max-Planck em Mülheim, Alemanha para a Universidade de Viena na Áustria) também me proporcionou uma oportunidade de colocar em questão os nossos projectos de investigação e abraçar algumas linhas de pesquisa completamente novas. Temas que iniciámos em Viena incluem, por exemplo, a síntese total de produtos naturais, desenvolvimento de reacções redox em que todos os átomos dos reagentes são

conservados nos produtos (a chamada “economia de átomos” ou “atom economy”) e uma tentativa séria de revisitar as transformações clássicas da Química Orgânica (aquelas que se aprendem durante os primeiros anos do curso e que eu próprio ensino aos meus alunos aqui em Viena!) procurando formas mais eficientes e sustentáveis de as realizar, mesmo que para isso seja necessário assumir premissas totalmente diferentes.

10) A sua paixão não é só a Ciência. Concluiu os estudos de piano no Instituto Gregoriano de Lisboa e ainda o primeiro ano do Curso Superior de Piano da Escola Superior de Música de Lisboa. Porque não seguiu esta carreira?

A carreira de um pianista de concerto ao mais alto nível é particularmente exigente. O percurso para lá chegar é feito de muito trabalho, grande parte do qual é solitário – um trabalho de muitas horas diárias de aperfeiçoamento individual ao instrumento e controle de pequenos detalhes que, no seu conjunto, são uma das coisas que faz a diferença entre um pianista “bom” e um pianista “excelente”. A Química Orgânica preenche uma componente artística muito importante na minha vida (como mencionado acima) e a paixão pelo Piano estará sempre presente porque não consigo imaginar a vida sem Música.

Para além disso, a Química também me dá a oportunidade de “actuar” regularmente perante plateias repletas de gente – mas não haja dúvidas que dar um concerto é 1000 vezes mais difícil do que proferir uma palestra sobre o nosso trabalho de investigação! (risos)

11) Por último, que conselhos dá aos jovens investigadores que agora inciam o seu caminho na Química e na Ciência?

Que procurem sempre manter acesa a paixão por aquilo que fazem, porque quem faz, dia após dia, aquilo de que realmente gosta, é sempre bem sucedido.

Na última aula de Organische Chemie II (Química Orgânica II), uma disciplina do 1º Ciclo de estudos (no sistema de Bolonha) que leccionei este semestre (pela primeira vez – para mim - em Alemão!), mencionei aos alunos “en passant” que certos aspectos da química do Boro eram muito interessantes e que vou, no próximo semestre, oferecer uma disciplina de Mestrado/ Doutoramento sobre Química de Heteroátomos (onde se incluem o Boro, Silício, Enxofre e Fósforo). Qual não foi o meu espanto quando, no final da aula, um grupo de 8 ou 9 alunos veio ter comigo para me perguntar “Professor, se fizermos a Química Orgânica II e passarmos no exame, estamos aptos a compreender o que vai ensinar nessa disciplina nova?”. Eu respondi “Em princípio sim, mas é uma disciplina de Mestrado/ Doutoramento e vocês ainda estão no 1º Ciclo (Bacharelato)”. A resposta não se fez esperar: “Sim, mas nós gostamos tanto de Química Orgânica que queremos aprender mais e não queremos esperar”. É este tipo de fascínio e paixão pela ciência que é necessário para que as gerações futuras possam fazer contribuições científicas ainda melhores para a nossa sociedade do que as gerações precedentes.



1) O que o levou a escolher a Química enquanto curso superior?

A escolha de Química como carreira prendeu-se com dois factores: a minha predilecção pela ciência e a prospectiva de ter uma carreira profissional interessante e bem remunerada. Fazer uma escolha baseada em perspectivas de emprego pode parecer menos glamoroso, mas acreditar que ao terminar os meus estudos teria acesso ao mercado de trabalho é motivante.

2) O seu percurso universitário, desde a licenciatura até ao doutoramento na Universidade de Coimbra, correspondeu às expectativas iniciais?

As expectativas iniciais rapidamente ficaram desactualizadas! Não iniciei a licenciatura decidido a fazer um doutoramento, por exemplo. As minhas expectativas em ir estudar na Universidade de Coimbra eram de que iria fazer parte de uma instituição que faz parte da História de Portugal, conhecer pessoas e fazer novos amigos com formas diferentes de pensar, e aprender Química com alguns dos melhores cientistas em Portugal.

3) O seu percurso científico centrou-se na área da Fotoquímica e Orgânica. Considera-se um fotoquímico ou químico orgânico? Quais as mais-valias que atribui ao domínio destas duas áreas?

Considero-me um químico-físico. Devido ao meu lado Fotoquímico tento medir e explicar observações com base em leis ou modelos; com Química Orgânica aprendi o que significa trabalhar em Química: longos dias no laboratório em frente a colunas de cromatografia; identificar solventes pelo cheiro; que por vezes o laboratório é como cozinhar: basta uma pitada...

4) Durante o doutoramento passou metade de um ano no Georgia Tech (USA). Num ambiente altamente competitivo acha que os ensinamentos em Portugal o prepararam correctamente?

Sem dúvida! A ideia de que o que aprendemos é menos ou de inferior qualidade está longe da realidade. Na minha opinião, as diferenças na forma de ensinar (provavelmente devido a diferenças culturais) incentivam um ambiente mais aberto a discussão nos EUA. Esse ambiente também leva a que os alunos sejam mais "atrevidos", propondo ideias ou realizando experiências.

5) A FCT financiou parte do seu desenvolvimento científico. O que tem a dizer acerca da diminuição dos apoios à ciência portuguesa, nomeadamente aos bolseiros?

Reconheço as pressões que a crise económica mundial provocou no funcionamento e orçamento da FCT e universidades. Também foi sentida nos EUA mas de uma forma mais suave. Uma parte da ciência portuguesa infelizmente tem um conjunto mais

pequeno de soluções além da FCT, o que torna a situação mais penosa. O investimento em ciência e qualificação de pessoas é visto como uma solução para um crescimento mais vigoroso nos EUA. Acredito que é necessário haver um investimento na ciência por parte do governo mas também acredito que os laboratórios podem e devem procurar outras fontes de financiamento, especialmente na indústria. Na indústria há muitos puzzles para resolver e precisa-se sempre de novas ideias e pessoas com muita capacidade e vontade.

5) Após o doutoramento seguiu-se um pós-doutoramento em Harvard (USA). Como surgiu essa oportunidade? Quais as principais diferenças que encontrou nos dois sistemas universitários?

A oportunidade de prosseguir a minha carreira académica em Harvard foi, em grande parte, fruto das excelentes ligações que o departamento de Química da Universidade de Coimbra tem com os melhores laboratórios do mundo. A ligação permitiu propor um projecto directamente ao Professor George Whitesides e ele aceitou que eu prosseguisse a minha carreira sob a sua supervisão.

A minha experiência em Harvard foi maioritariamente ligada à investigação científica, por isso fui um observador distante do sistema universitário. Do que pude observar, a forma de ensino é bastante diferente do ensino em Portugal especialmente na motivação pessoal. Algo que notei foi os alunos sentirem sempre que o sucesso dependia deles e não de factores externos. Em relação à investigação científica posso dizer que o ambiente é vibrante, sempre com novas ideias ao virar da esquina. Muito deste sentimento deriva da facilidade de encontrar alguém com quem falar e colaborar em qualquer projecto (claro que ajuda

o MIT estar ao fundo da rua). Outro factor que explica o sucesso de Harvard é a ambição, explorar ideias transformativas a nível global. Um terceiro factor, e muito importante, é o acesso a fundos: seja por via de bolsas e projectos do governo ou por ligações com empresas dispostas a investir. Algo que se procura em Harvard é encontrar forma de tornar as ideias em produtos.

6) Como um jovem cientista de mérito o que o motivou a enveredar por uma carreira ligada à indústria?

A pergunta parece implicar que ser um cientista de mérito e uma carreira na indústria é uma contradição. A investigação na indústria tem algumas semelhanças com investigação académica. Primeiro precisamos de uma ideia; segundo é necessário obter os fundos (projectos na universidade, um "business case" na indústria); terceiro é preciso resolver todos os problemas para que a ideia funcione; no quarto passo apresentamos um relatório sobre os resultados; e o quinto passo, que nem sempre acontece, na indústria tenta-se criar um produto rentável.

No meu caso, a escolha pela indústria foi um equilíbrio entre factores pessoais e pragmatismo. Neste momento estou a aprender como um projecto comercial de base científica é iniciado, os processos de resolução que acontecem durante um projecto, e como acontece a relação com clientes (algo que aprendi é que os clientes sabem como funcionam os produtos que eu ajudei a desenhar: eles usam de muitas formas, eu imaginei apenas uma forma)



7) Conseguir identificar conhecimentos adquiridos ao longo do seu percurso científico na Química que lhe sejam úteis actualmente?

Conseguir identificar conhecimentos adquiridos na escola primária que são úteis... Neste momento o meu trabalho é mais sobre física, engenharia e criatividade. E para fazer o meu trabalho utilizo muito do que aprendi durante o meu percurso científico, tanto os conhecimentos científicos como a forma de pensar e racionalizar os problemas. Algo que por vezes esquecemos é que a nossa melhor ferramenta para resolver problemas é a forma de pensar e analisar que se aprende também em Química.

8) Trabalha num grande grupo europeu – ASML, Holanda. A área dos semicondutores encontra-se em revolução contínua e o Rui? Encontrou o seu “trabalho de sonho”?

Algo bom sobre sonhos: todos os dias podemos ter outro. A ASML neste momento tem cerca de 80% do mercado mundial em equipamentos de litografia e apresenta sem dúvida um desafio interessante: desenvolver a próxima revolução no fabrico de semicondutores utilizando EUV no processo de litografia. Este processo, já em utilização nos clientes, vai permitir continuar a reduzir o tamanho e custo (Moore’s law) de processadores e equipamento electrónico.

O meu trabalho na ASML vai sem dúvida mudar ao longo do tempo à medida que o processo entra em produção de volume. Nessa altura terei de decidir se ainda é o meu “trabalho de sonho” ou se está na altura de sonhar outra vez. Não acho que exista um só “trabalho de sonho”: o trabalho que estamos a fazer pode mudar e nós mudamos com o tempo. E ainda bem!

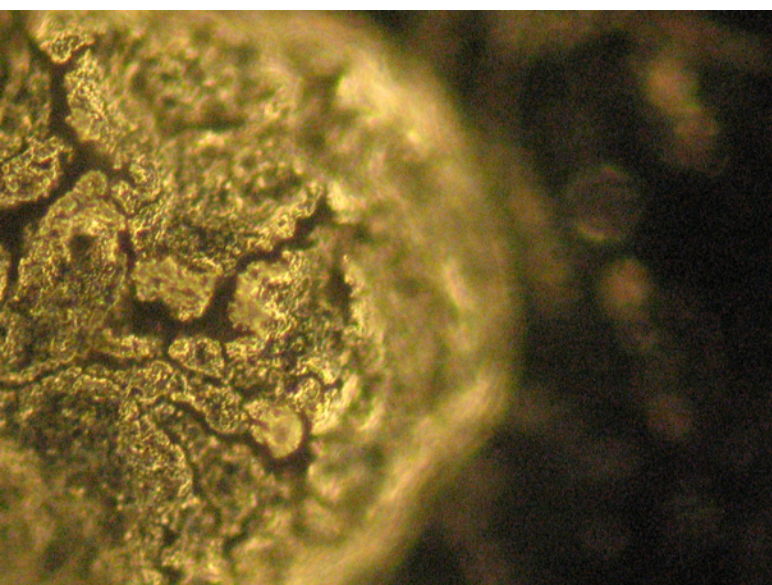
9) Por último, que conselhos dá aos jovens investigadores que agora iniciam o seu caminho na Química e na Ciência?

Já tenho idade para dar conselhos? Bem, algo que me ocorre a quem inicia o caminho é que aproveitem o caminho (uma viagem e tanto…) e que desafiem para onde o caminho os leva. Existem tantos caminhos e sem tentarem novos, nunca saberão onde podem chegar!

Em parceria com a ANEQ, este concurso teve como objetivo a divulgação da Química de uma forma artística e enaltecer a importância da Química no nosso dia-a-dia, assim como promover, através da

prática fotográfica, a consciencialização da importância da Química na sociedade. Destinado aos estudantes universitários, contou com 16 fotografias que poderão ser usadas em material publicitário do GQJ.

No próximo ano letivo pretendemos lançar o concurso para os alunos do secundário e básico, de forma a despertar o gosto pela Química e incentivar os alunos nesta área do conhecimento.

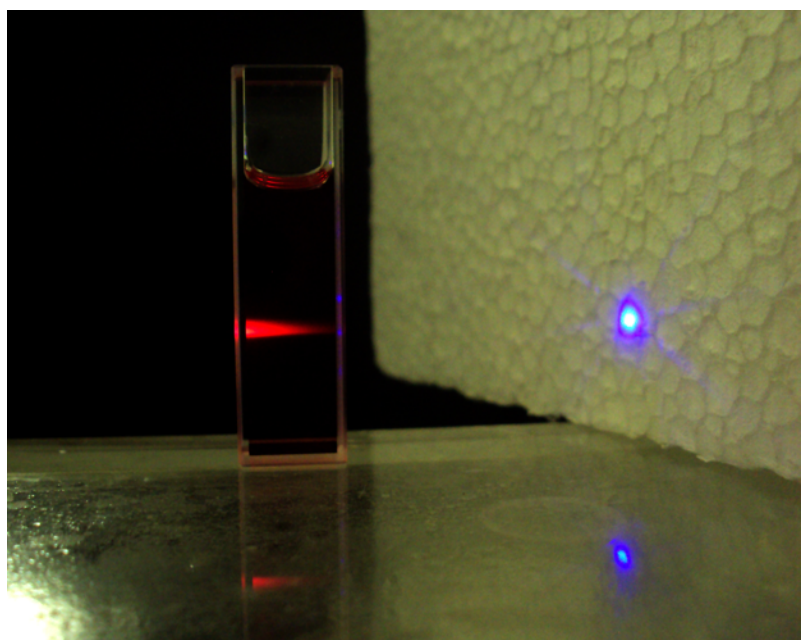


1º Lugar - Depressão coberta em partículas de prata

- Inês Jordão Pereira, Licenciatura em Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

2ª Lugar - "Lei de Beer Lambert – ou porque na fotoquímica se devem usar soluções pouco concentradas"

- Raquel Rondão, Estudante de Doutoramento da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra



3ª Lugar - "Composto Fluorescente"

- Saúl Silva, Estudante de Doutoramento em Química no programa doutoral de Ciências e Engenharias Químicas e Biológicas

AGENDA

Julho de 2015

1-3 de Julho

XXIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

5-9 de Julho

21st European Conference on Organometallic Chemistry

5-11 de Julho

Summer School COST :: Spectroscopy of Spin in Catalysis, Bioinorganic and Materials Chemistry

12-16 de Julho

19th European Symposium of Organic Chemistry

15-17 de Julho

6th Workshop on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry

Agosto de 2015

9-14 de Agosto

45th World Chemistry Congress of the International Union of Pure and Applied Chemistry

23-26 de Agosto

15th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC 15)

30 de Agosto a 3 de Setembro

Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIX

Setembro de 2015

2-4 de Setembro

International Symposium on Synthesis and Catalysis 2015

6-10 de Setembro

11th International Meeting of the Portuguese Carbohydrate Group - 6th Iberian Carbohydrate Meeting - GLUPOR11

6-10 de Setembro

EuroAnalysis 2015- XVIIIth Scientific Meeting of the Euroanalysis

6-11 de Setembro

XVIII International Sol-Gel Conference

7-8 de Setembro

5ª edição do Encontro de Professores de Física e Química

7-9 de Setembro

4th International Congress on Analytical Proteomics/lysis

9-12 de Setembro

International Conference on the History of Chemistry (10th ICHC)

16-18 de Setembro

5th MoniQA International Conference - Food and Health - Risks and Benefits

20-24 de Setembro

15 EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment

21-24 de Setembro

2nd International Symposium on Profiling

28-30 de Setembro

2nd International Caparica Conference on Urine Omics & 2nd International Caparica Conference In Translational Nephrology



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

A QUÍMICA EM PORTUGALI!



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
E CIÊNCIA

