

ÍNDICE

EDITORIAL	2
NOTICIÁRIO SPQ	3
CARTAS AO EDITOR	6
OUTRA QUÍMICA	9
<i>Maria José Calhorda</i>	
LIVROS	
Porque Pirlampiscam os Pirlampos - E muitas outras perguntas luminosas sobre química	10
<i>Carla Morais, João Paiva</i>	
ARTIGOS	
Metal-Organic Frameworks: o que são e para que servem	11
<i>Filipe A. Almeida Paz, João Rocha</i>	
A Versatilidade das Nano-sílicas: da Catálise aos Têxteis Funcionais	23
<i>Cristina Freire, Clara Pereira, Andreia Peixoto, Diana Fernandes</i>	
Zeólitos: o Fascínio da Natureza e da Ciência	35
<i>M. Filipa Ribeiro, Auguste Fernandes</i>	
Revestimentos Poliméricos para o Controlo da Bioincrustação Industrial: Novas Estratégias Amigas do Ambiente ..	43
<i>Elisabete R. Silva, Olga Ferreira, João C. M. Bordado, Maria J. Calhorda</i>	
Diálogo Entre a Química e a Arqueologia: Análise de Artefactos Cerâmicos por Cromatografia Gasosa	51
<i>César Oliveira</i>	
La Fanciulla del West de Giacomo Puccini: A(s) Química(s) de uma Ópera	59
<i>João Paulo André</i>	
QUÍMICA E ENSINO	
Desenvolvimento do Jogo Didáctico “Corrida da Química”	71
<i>Maria Luísa C. S. Costa, Carlos J. R. Silva, Anabela Cruz-Santos</i>	
QUÍMICA PARA OS MAIS NOVOS	77
<i>Marta C. Corvo</i>	
DESTAQUES	81
AGENDA	84



Começo este editorial referindo-me aos resultados da primeira fase das candidaturas ao ensino superior, que a todos nos deixam apreensivos. A forma como, aos poucos, a Química está a desaparecer do horizonte cognitivo e profissional dos jovens portugueses é deveras preocupante e o assunto merece uma reflexão profunda. Tudo indica também, agora que são conhecidos os resultados da avaliação das Unidades de I&D, que a situação não se apresenta mais risonha no que toca à investigação.

Nesta edição do QUÍMICA, dedicada maioritariamente ao tema Materiais Porosos – mas em que também se fala de materiais de revestimento para controlo da bio-incrustação e da Química em domínios menos habituais como a Arqueologia e, sobretudo, a Música – gostaria de destacar a nova rubrica “Outra Química”, um questionário dirigido aos químicos da “nossa praça”. Muitos leitores dirão que é do género do de Proust mas, na minha opinião, é muito superior: tem o toque pessoal do Paulo Mendes, nosso colega da Universidade de Évora, que se propõe elaborar questionários personalizados.

O artigo *Desenvolvimento do Jogo Didáctico “Corrida da Química”*, que relata um jogo destinado ao ensino/aprendizagem da Química no oitavo ano de escolaridade, merece igualmente uma menção especial. A propósito de Química e jogos, veja-se o muito recente artigo *A Game-Based Approach to an Entire Physical Chemistry Course*, de Daubenfeld *et al.* (*J. Chem. Educ.*, dx.doi.org/10.1021/ed5001697) que, curiosamente, é uma estratégia de ensino proposta para o nível universitário. As experiências didácticas baseadas em jogos poderão, com efeito, revelar-se interessantes e até mesmo eficazes, mas, olhando objectivamente para a forma como a Química no nosso ensino secundário está subestimada – cada vez mais é uma raridade, o que constitui uma das razões para a sua baixa procura universitária –, penso que não será só com jogos que vamos lá.

Por último, a referência a uma novidade nos artigos do QUÍMICA: a inclusão, a partir de agora, dos títulos e dos *abstracts* em inglês. Com a existência dos repositórios institucionais, bem como da disponibilidade do Boletim *online* na página da SPQ, espera-se desta forma uma maior visibilidade para as nossas publicações.

Boa *rentrée*.

João Paulo André

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade de

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870 – 1180
Registo na ERC n.º 125 525
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 134, Julho – Setembro 2014

Redacção e Administração

Av. da República, 45 - 3.º Esq. - 1050-187 Lisboa
Tel.: 217 934 637 ▪ Fax: 217 952 349
bquimica@quimica.uminho.pt
www.spq.pt

Editor

João Paulo André

Editores-Adjuntos

Ana Paula Esteves, António Mendonça,
Carlos Baleizão, Paulo Mendes

Comissão Editorial

A. Nunes dos Santos, Ana Lobo, Helder Gomes,
Hugh Burrows, Joaquim L. Faria,
Jorge Morgado, M. N. Berberan e Santos

Publicidade

Leonardo Mendes
Tel.: 217 934 637 ▪ Fax: 217 952 349
leonardo.mendes@spq.pt

Design Gráfico e Paginação

Paula Martins

Impressão e Acabamento

Tipografia Lousanense
Rua Júlio Ribeiro dos Santos - Apartado 6
3200-901 Lousã - Portugal
Tel.: 239 990 260 ▪ Fax: 239 990 279
geral@tipografialousanense.pt

Tiragem

1 500 exemplares

Preço avulso

€ 5,00
Assinatura anual – quatro números
€ 18,00
(Continente, Açores e Madeira)
Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

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

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

A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração podem ser encontradas no fascículo de Outubro-Dezembro de cada ano e no sítio *web* da SPQ.

Publicação subsidiada pela

FACT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

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

CELEBRAÇÃO DO 25.º ANIVERSÁRIO DA EURACHEM EM LISBOA!

Nos passados dias 19 a 23 de Maio de 2014 decorreram diversos eventos *Eurachem*, em Lisboa, organizados por uma equipa da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, com a preciosa cooperação de equipas ou colaboradores do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RE-LACRE), Laboratório Nacional de Engenharia e Geologia e Instituto Português da Qualidade. Este evento foi apoiado pela Sociedade Portuguesa de Química.

Nos dias 19, 20 e manhã de 21 decorreu a *Workshop* da *Eurachem* sobre Qualidade de Medições em Química (*Workshop on Quality in Analytical Measurements*) que contou com 137 participantes de 36 países da Europa, Ásia e América. O programa científico desenvolveu-se ao longo das seguintes sessões: “Eurachem 25th Anniversary; The measurement cycle”, “Setting requirements for measurement validation”, “Bias evaluation and proficiency testing”, “Measurement traceability and uncertainty”, “Compliance assessment” e “Quality Assurance and Training”. Estas sessões culminaram com debates entre os participantes sobre falhas ao nível de recursos materiais e de procedimentos necessários a assegurar a produção de informação analítica com qualidade adequada ao seu objectivo.



Na tarde do dia 21 e manhã do dia 22 reuniram-se os grupos de trabalho “Measurement Uncertainty and Traceability” e “Education and Training” com vista a dar continuidade aos seus diversos projectos.

Na noite de 21 de Maio celebrou-se o 25.º aniversário da *Eurachem* num jantar memorável na Messe de Cascais da Marinha Portuguesa, que incluiu intervenções dos antigos Presidentes da *Eurachem*, a comemoração da data com um bolo de aniversário e uma actuação da tuna académica da Faculdade de Ciências, Vicentina. Estiveram presentes neste jantar 69 membros da *Eurachem* e seus convidados, dos quais se destacam diversos fundadores da *Eurachem*.

Na tarde de dia 22 e manhã de dia 23 decorreu a Assembleia Geral da *Eurachem*, que contou com 46 participantes de 24 países, onde se discutiu a gestão e o futuro da organização. A Assembleia Geral também incluiu discussões técnicas sobre como definir a incerteza-alvo (*i.e.* incerteza máxima admissível) quando esta não está definida na legislação ou especificação, e como optar pela correcção ou compensação na incerteza, de erros médios observados nas medições. A Assembleia Geral marcou o fim do mandato

do Presidente Bertil Magnusson e o início do mandato do Presidente Wolfhard Wegscheider. Foi também aprovada, por unanimidade, a candidatura a Vice-Presidente de David Milde.



As actividades da semana terminaram, na tarde de 23, com uma reunião do Comité Executivo da *Eurachem* que avaliou o sucesso dos eventos e projectou novos desafios para esta organização.

A página do evento (<http://eurachem2014.fc.ul.pt>) disponibiliza o programa detalhado da *workshop*, o livro de resumos, algumas das comunicações apresentadas e fotos da semana.

Ricardo Bettencourt da Silva
Delegado Nacional da *Eurachem*
(rjsilva@ciencias.ulisboa.pt)



O Grupo de Químicos Jovens (GQJ) promoveu a terceira edição do concurso *chemRus – Química Online* destinado a alunos até ao 12.º ano. O concurso consiste na realização de um vídeo de uma experiência química, acompanhado da respectiva ficha científica com a descrição detalhada da experiência e suas aplicações. A participação é feita por um grupo de alunos (máximo de 5 alunos) supervisionados por um professor. No final da avaliação das candidaturas, todos os vídeos a concurso são disponibilizados na página *web* do GQJ (<http://www.gqj.spq.pt/?ver=chemrus>) permitindo criar uma biblioteca *online* de experiências que poderá servir como ferramenta auxiliar nas aulas de Química.

Este ano o GQJ recebeu 27 candidaturas de escolas de todo o país que foram avaliadas por Verónica Zea Bermudez (professora catedrática da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro), Sérgio Miguel Santos (investigador pós-doutoramento na Universidade de Aveiro) e David Marçal (químico e humorista). O GQJ gostaria de agradecer a valiosa colaboração de todos os membros do júri.

O trabalho vencedor foi “A Rosa como indicador ácido-base” realizado por Beatriz Barata, Mariana Cruz e Rita Guerreiro sob orientação da Professora Filipa Batalha, do Colégio Vasco da Gama – Belas. Foram ainda atribuídas duas menções honrosas aos trabalhos “Bioplástico de ba-

tata” realizado por Inês Ribeiro e Tomás Velez sob orientação da professora Ana Pinto da Escola Secundária Stuart Carvalhais – Queluz, e “Blood Crystals – Saramago *On the Rocks*” realizado por Ana Margarida Pedro Braz e Catarina Isabel Santos Andrade, sob orientação da Professora Marília Peres da Escola Secundária José Saramago – Mafra. A direcção do GQJ entregou o prémio à escola vencedora no dia 22 de Maio de 2014 numa cerimónia onde estiveram as alunas e a professora do trabalho vencedor, o director da escola e o coordenador da disciplina. O prémio para a escola era composto por um cabaz de material de laboratório oferecido pelo Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) e pela *Tecnocroma*. Foram ainda oferecidos prémios de participação às alunas e professora, oferecidos pela *Science4you*. Gostaríamos de agradecer aos patrocinadores deste concurso que permitiram dar continuidade a esta iniciativa do GQJ.



Alunas e professora responsável pelo trabalho vencedor da 3.ª edição do *chemRus*, director da escola e professor coordenador da disciplina do Colégio Vasco da Gama – Belas

O GQJ gostaria de enaltecer o empenho e dedicação dos professores responsáveis pela supervisão dos trabalhos e agradecer a sua disponibilidade e incentivo para desenvolver actividades de promoção da Química. O sucesso desta iniciativa depende também do envolvimento dos professores e esperamos poder continuar a contar com eles para as edições futuras.

Inês M. Valente e Marisa Rocha
Grupo de Químicos Jovens
(ggj@spq.pt)

4.ªS JORNADAS IBÉRICAS DE FOTOQUÍMICA (4'JIF)



Decorreram de 29 de Junho a 2 de Julho, em Lisboa, as 4.ªs Jornadas Ibéricas de Fotoquímica (4'JIF) organizadas pela Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e pela Real Sociedade Espanhola de Química (RSEQ). O encontro decorreu num ambiente muito agradável e imbuído do es-

pírito de cooperação e intercâmbio de conhecimento dos encontros anteriores.

Esta edição contou com a presença de mais de 80 investigadores Portugueses e Espanhóis, e ainda alguns investigadores de outros países. O programa científico contou com comunicações plenárias do Professor Stefan Hell (“MPI for Biophysical Chemistry”), que apresentou novos avanços do seu grupo em microscopia óptica com resolução abaixo do limite de difracção da luz; da Professora Luisa De Cola (Universidade de Estrasburgo), com novos materiais foto- e electroquimicamente activos; da Professora Julia Perez-Prieto (Universidade de Valencia) que abordou a importância do tamanho em nano-sistemas fotoactivos inteligentes; e do Professor Hugh Burrows (Universidade de Coimbra), que abordou de forma muito pedagógica, a importância da transferência e migração de energia em polímeros conjugados. O programa científico contou ainda com 8 comunicações convidadas, 14 comunicações orais e cerca de 50 comunicações em *poster*. A organização premiou o melhor *poster* apresentado por um estudante de doutoramento, eleito pelo júri constituído pelo Professor Miguel Angel Miranda (Universidade Politécnica de Valencia) e pelo Professor José Gaspar Martinho (IST), que foi apresentado por Guido Ielasi da Universidade Complutense de Madrid (orientado pelo Professor Guillermo Orellana).

Durante o congresso, tanto o Grupo de Fotoquímica da SPQ bem como o GRUFO da RSEQ tiveram as suas assembleias gerais. No caso do Grupo de Fotoquímica da SPQ, foi eleito para o próximo mandato (2014-2018) na liderança do grupo o nosso colega Luís Carlos da Universidade de Aveiro. Do lado dos nossos colegas espanhóis, a nova liderança está sediada em Toledo, onde se realizarão em 2016 a próxima edição das JIF.



Alguns momentos das 4'JIF

A comissão organizadora agradece o empenho por parte da Comissão Científica na preparação do programa e o esforço do comité organizador local, bem como do Leonardo Mendes e da Cristina Campos da SPQ. Gostaríamos ainda de expressar a nossa gratidão aos patrocinadores que apoiaram o evento (Innova, Norleq, Paralab, Izasa, Biop-tica, MT Brandão, LaborSpirit, Sarspec, Enzymatic, CGD, BPI e Santander).

Para terminar, o nosso agradecimento a todos os participantes, cuja presença e contribuições científicas fizeram deste encontro um evento memorável.

Contamos rever novamente toda a comunidade fotoquímica portuguesa e espanhola na próxima edição das JIF em 2016 em Toledo.

José Paulo Farinha e Carlos Baleizão
(Comissão Organizadora)

III ENCONTRO EM TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE QUÍMICA

O III Encontro em Técnicas de Caracterização e Análise Química decorreu no passado dia 6 de Junho de 2014 na Universidade do Minho, no âmbito das actividades associadas ao mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química. Este Encontro teve como objectivo acompanhar o constante desenvolvimento na área da Química Analítica, divulgar os avanços nas áreas das técnicas de caracterização e análise química, e também dar a oportunidade aos alunos de conhecerem as actividades de empresas/laboratórios da área.



Sessão de abertura do III ETCAQ: da esquerda para a direita, Dulce Geraldo (Directora do Mestrado), Maria João Queiroz (Directora do Centro de Química), José Manuel Meijome (Presidente do Conselho Pedagógico da Escola de Ciências), Filipe Vaz (Pró-reitor para os Novos Projectos de Ensino), Maria José Alves (Directora do Departamento de Química) e Adriana Neves (Delegada do 1.º ano do Mestrado)

O programa do III ETCAQ focou várias áreas, nomeadamente a análise e controlo de biotoxinas marinhas por cromatografia, a análise de edulcorantes em bebidas, o controlo de qualidade na indústria do papel, a certificação e controlo de vinhos, a qualidade dos resultados de análise da água, entre outros. Foram convidados especialistas de universidades, assim como de empresas e laboratórios que desenvolvem actividade em áreas diversificadas no âmbito das metodologias e técnicas de caracterização e análise mais avançadas.

O III ETCAQ contou com 150 participantes e foram apresentadas 58 comunicações em painel provenientes de diversos laboratórios e empresas, institutos e universidades. De referir ainda que foi realizada uma mostra de equipamento

e material científico (8 expositores), onde foram apresentadas inovações na área da instrumentação analítica.

O evento realizou-se no anfiteatro B1 do *campus* de Gualtar da Universidade do Minho e, após uma curta cerimónia de boas vindas a todos os participantes, foi possível assistir a um conjunto de palestras e comunicações orais convidadas de elevado nível científico, apresentadas por oradores convidados com percursos diferentes, tanto na área académica como na empresarial, tendo sido a sua experiência profissional uma mais-valia para o Encontro. Houve duas sessões de *posters* muito concorridas que contribuíram para a troca de experiências entre os vários participantes. Na sessão de encerramento foram atribuídos dois prémios: o prémio para a melhor fotografia, atribuído no âmbito do concurso de fotografia científica “Olhares Analíticos 2014”, e o prémio para a melhor comunicação em painel.



Convívio entre os participantes no III ETCAQ com a comemoração do VI aniversário do mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Este evento contou com o apoio da Sociedade Portuguesa de Química e da Universidade do Minho e com o patrocínio de diversas empresas que gentilmente se associaram a esta organização.

**A Comissão Organizadora do III ETCAQ
na Universidade do Minho**

ANO INTERNACIONAL DA LUZ 2015 – *CALL FOR PAPERS*



Tal como proclamado pela UNESCO, 2015 será o ANO INTERNACIONAL DA LUZ. Numa ocasião como esta, a equipa editorial do QUÍMICA gostaria que a comunidade científica portuguesa contribuísse com textos de celebração da LUZ como factor essencial da vida e da sociedade.

Assim, convidam-se todos os colegas a submeterem as suas contribuições ao QUÍMICA (bquimica@quimica.uminho.pt).

O VENENO DAS ABELHAS É ÁCIDO E O DAS VESPAS É BÁSICO?

Caro Editor,

Por volta de 1897, como resultado de uma análise grosseira, pensou-se que o veneno das abelhas seria essencialmente ácido fórmico¹. No entanto, verificou-se mais tarde que essa atribuição era incorrecta e que o veneno das abelhas, tal como o das vespas², é alcalino.¹ De facto, estes dois venenos têm composições complexas envolvendo proteínas e compostos básicos contendo nitrogénio, alguns deles neurotransmissores (serotonina, histamina, e norepinefrina), entre outras espécies químicas.^{1,2}

Este erro está há muito esquecido na literatura especializada de química biológica e medicina mas tem-se mantido em livros de texto e divulgação de química, talvez por parecer à primeira vista um exemplo quase perfeito. E, no entanto, podemos encontrar um exemplo correcto e bem conhecido, também quase perfeito: algumas espécies de formigas comuns têm, de facto, uma glândula onde armazenam ácido fórmico.³ Mas, mais uma vez, não devemos pensar que isso acontece com todas as espécies de formigas: algumas têm ferrão e produzem venenos alcalinos, os quais contêm proteínas e compostos básicos de nitrogénio tal como as vespas e abelhas.⁴

Ficam assim do lado *ácido*, equipadas com ácido fórmico, algumas espécies de formigas, enquanto do lado *básico* ficam várias outras espécies de formigas com ferrão, as vespas e as abelhas, equipadas com venenos complexos e alcalinos. Mas não se pense que as primeiras estão em

desvantagem: com uma molécula tão simples como o ácido fórmico as *formigas ácidas* parecem estar a vencer as *formigas básicas* e a neutralizar o veneno destas últimas.⁵

Paralelamente ao erro da atribuição de acidez ao veneno das abelhas é por vezes sugerido como remédio popular a utilização de bases para as picadas de abelha e de ácidos para as picadas de vespa. Este raciocínio não está muito longe daquele da heroína de Jean Webster sobre a possibilidade de neutralizar com uma base um buraco causado no avental por um ácido.⁶ Sabemos hoje que o principal problema dos venenos das abelhas e vespas são as reacções alérgicas, as quais podem, em alguns casos, ser graves. Fica, no entanto, uma dúvida: se um ácido como o que é usado pelas *formigas ácidas* pode ajudar a neutralizar o veneno das *formigas básicas*, talvez a mezinha popular possa ter algum sentido, embora a sua eficácia seja limitada pelo facto de o veneno ser injectado com um ferrão e penetrar de imediato no corpo...

Mais importante do que diabolizar os supostos erros é analisar e discutir as razões porque em algum momento os aceitámos de forma acrítica. Embora possamos ter autores ou publicações em quem confiamos, devemos ter sempre uma saudável atitude crítica (sobre este texto também, claro). A experiência e a sua interpretação permitem obter afirmações válidas, mas estas podem a todo o momento revelar-se erradas através de outras experiências ou interpretações teóricas mais fundamentadas. É assim que funciona e avança a ciência: não sabemos tudo e ainda estamos errados sobre muitas coisas.

¹ R. O'Connor, L. Peck, *J. Chem. Educ.* **57** (1980) 206-208

² S. Turillazii, *Ann. Zool. Fennici* **43** (2006) 488-499

³ A. Hefetz, M.S. Blum, *Biochim. Biophys. Acta* **543** (1978) 484-496; *Science* **201** (1978) 454-455

⁴ D.R. Hoffman, *Curr. Opin. Allergy Clin. Immunol.* **10** (2010) 342-346

⁵ E.G. LeBrun, N.T. Jones, L. E. Gilbert, *Science* **343** (2014) 1014-1017

⁶ S.P.J. Rodrigues, *Química (Boletim da SPQ)* **133** (2014) 37-43

Sérgio P. J. Rodrigues
Departamento de Química FCTUC
(spjrodrigues@ci.uc.pt)



**SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA**



**ChemPubSoc
Europe**

JULIAN WAGSTAFF, O COMPOSITOR DA QUÍMICA

Alexander Borodin (1833-1887) notabilizou-se por ter sido o primeiro químico a interpretar a condensação aldólica e, sobretudo, por ter composto a ópera épica *Príncipe Igor*. Na actualidade temos outro caso interessante de simbiose entre Música e Química: a obra de Julian Wagstaff, compositor nascido em Edimburgo em 1970.



Julian Wagstaff

Não se pense que Wagstaff é químico, pois na verdade nem sequer estudou Química a nível superior (preferiu as línguas e as ciências políticas). A sua relação mais profunda com esta ciência começou em 2011 quando a delegação escocesa da *Royal Society of Chemistry* lhe encomendou uma obra para assinalar o Ano Internacional da Química. Daí resultou *A Persistent Illusion*,

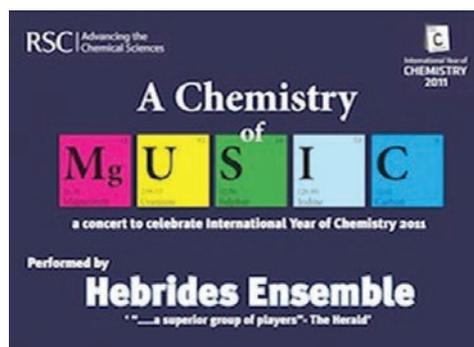
uma peça em três andamentos para clarinete, violoncelo e piano com a qual o compositor pretendeu celebrar o passado, o presente e o futuro da Química na Escócia. O título refere-se à observação de Einstein de que a distinção entre passado, presente e futuro não passa de “uma ilusão teimosamente persistente”.

O primeiro andamento de *A Persistent Illusion* corresponde a uma conversa imaginária entre os químicos Joseph Black (1728-1799), Alexander Crum Brown (1838-1922) – ambos professores de Química em Edimburgo – e Alexander Borodin. Recorde-se que Black foi quem descobriu o dióxido de carbono e criou o conceito de calor latente, tendo sido também um dos pioneiros da utilização da balança analítica (por ele próprio aperfeiçoada). Crum Brown, por sua vez, esteve na linha da frente na representação pictórica de fórmulas estruturais¹. A música é inspirada no primeiro andamento da sonata para violoncelo de Borodin.

No segundo andamento da peça, Wagstaff ilustra musicalmente o processo da cristalização, colocando o piano a “cristalizar” as notas produzidas pelos outros dois instrumentos, indo desde o dodecafonia (ou não fosse superior o conteúdo *entrópico* desta forma musical!) até à calma tranquilizadora do modo tonal.

O terceiro andamento da composição resultou de uma colaboração com alunos de várias escolas secundárias de Edimburgo, a quem Wagstaff pediu que produzissem em papel os padrões/notas musicais que os seus conhecimentos de estruturas e fórmulas químicas lhes inspiravam. A estreia, em Dezembro de 2011, decorreu num concerto intitulado “A Chemistry of Music”.

2011 foi igualmente o ano da criação de *In Extremis*, uma composição para violino, viola de arco e violoncelo, resul-



tante de um projecto musical encomendado pela sociedade musical dos *King's Buildings* (o *campus* de ciências da Universidade de Edimburgo). Este projecto levou Wagstaff a passar algumas semanas no *Centre for Science at Extreme Conditions*, trabalhando de perto com uma equipa que estuda o comportamento das substâncias sob condições extremas de temperatura e pressão, idênticas às do interior dos planetas. *In Extremis* estreou nesse mesmo ano no *Edinburgh International Science Festival*. O primeiro andamento da peça é uma “viagem através das fases sólidas do enxofre a alta pressão”; o segundo tem como ponto de partida os hidratos de metano existentes em Titã, a maior lua de Saturno, e o terceiro é inspirado no comportamento a alta pressão do poderoso explosivo CL-20.

Em 2013, o reconhecimento da capacidade de Wagstaff para colocar a Química em notas musicais foi reforçada com a solicitação de uma ópera para a comemoração do tricentenário da fundação da célebre Escola de Química da Universidade de Edimburgo.

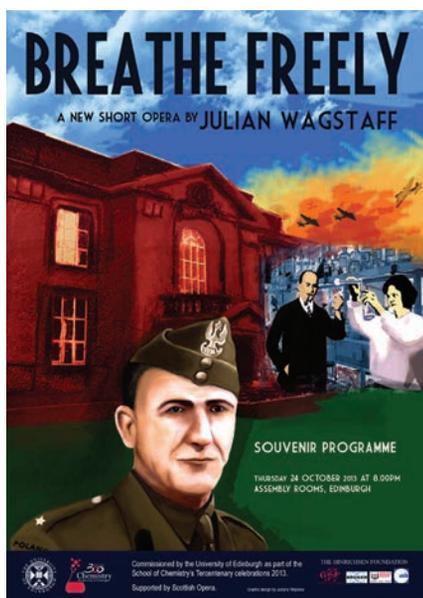


O resultado foi *Breathe Freely*, uma ópera de câmara com a duração de cerca de 40 minutos cujo título foi retirado do livro homónimo de James Kendall sobre o uso bélico de gases tóxicos. A ópera, cuja acção decorre em Edimburgo durante a Segunda Guerra Mundial, levanta a questão do papel dos cientistas em tempo de guerra. A estreia, com grande sucesso, aconteceu a 24 de Outubro de 2013 na Universidade de Edimburgo, numa co-produção com a *Scottish Opera*.

Tive recentemente oportunidade de ver e ouvir a gravação da estreia da ópera, tendo apreciado em particular a “ária do *Stickstoff*” (“ária do azoto”), como lhe chamei – tendo-me o compositor assegurado que assim ficará chamada.

No passado mês de Junho, *Breathe Freely* foi gravada em estúdio, estando previsto o seu lançamento em CD

¹ vide *Química (Boletim da SPQ)* 133, pág. 22



no início de 2015, acompanhada da peça *A Persistent Illusion*.

Julian Wagstaff é definitivamente um compositor com uma sensibilidade especial para as temáticas científicas, tanto mais que também já se aventurou musicalmente no mundo dos computadores com a ópera *The Turing Test* (2007). O título remete para o teste criado pelo matemático inglês Alan Turing (1912-1954) para avaliação da capacidade de uma máquina poder apresentar um comportamento inteligente equivalente ao de um ser humano, ou indistinguível deste.

Entretanto, enquanto aguardamos pelo lançamento de *Breathe Freely* em CD, podemos ver no *YouTube* um extracto de quase cinco minutos da ópera.

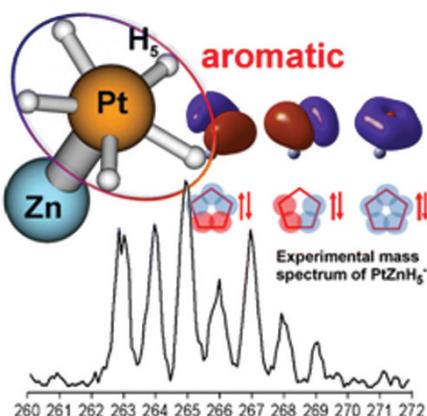
João Paulo André
(jandre@quimica.uminho.pt)

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

AROMATICIDADE NÃO USUAL NUM COMPLEXO DE METAL DE TRANSIÇÃO

Químicos nos EUA obtiveram um hidreto de metal de transição em que os átomos de hidrogénio formam um anel aromático de cinco membros. Ao contrário da aromaticidade π convencional, tipificada pelo benzeno, no complexo agora obtido os electrões deslocalizados são compartilhados entre um anel pentagonal através de ligações σ planares. Esta aromaticidade σ confere estabilidade não usual ao hidreto.

O complexo obtido, o *cluster* aniónico PtZnH_5^- , apresenta uma coordenação pentagonal planar sem precedentes para a platina e uma estabilidade não usual conferida pela aromaticidade σ . Este tipo de aromaticidade, envolvendo cinco átomos de H, foi previsto e seriamente considerado há vários anos mas nunca encontrado em espécies observadas experimentalmente. A descoberta é importante pois este tipo de interacção electrónica pode desempenhar um papel importante na estabilidade e reactividade de espécies intermediárias em ciclos catalíticos.



Especialistas em ligação química ficaram impressionados com o estudo. “*Eu achei que foi um resultado muito interessante e realmente muito surpreendente*”, referiu Lai-Sheng Wang, da Universidade de Brown, EUA. Wang acredita que a descoberta é importante devido ao papel dos metais de transição em catálise e no armazenamento de hidrogénio. “*Mais hidretos estáveis poderão ser descobertos com base neste novo tipo de interacção química*”, referiu. Alexander Boldyrev, da Universidade de Utah, EUA, referiu que “*não tem conhecimento de qualquer outro exemplo desta coordenação não usual*”. Adiantou ainda que o *cluster* obtido é “*um exemplo interessante de espécie aromática e amplia ainda mais a aromaticidade além da Química Orgânica.*”

(fontes: <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/04/elusive-sigma-aromaticity-captured-metal-hydride>; X. Zhang, G. Liu, G. Ganteför, K.H. Bowen, A.N. Alexandrova, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1596–1601 DOI: 10.1021/jz500322n)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

ALÉM DA ÓBVIA, EXISTIRÁ OUTRA QUÍMICA QUE A COMPLEMENTA, NEM QUE SEJA PELA ATRACÇÃO OU PELA REACÇÃO ÀS COISAS MAIS PROSAICAS E MUNDANAS DA VIDA



Maria José Calhorda

Professora Catedrática da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e coordenadora do Centro de Química e Bioquímica (CQB) da Universidade de Lisboa. Actualmente é Presidente da Sociedade Portuguesa de Química.

Os seus interesses científicos estendem-se dos projectos de natureza computacional aos de natureza experimental. Nos primeiros incluem-se estudos de sistemas inorgânicos, em particular de mecanismos de reacções em Química Organometálica e Catálise, de propriedades de complexos e sólidos (luminescência, transições de spin, potenciais redox, parâmetros de espectroscopia de Mössbauer, RMN e IV), de interacções entre moléculas biologicamente activas e modelos do ADN, usando métodos da Química Quântica. Os projectos experimentais baseiam-se na síntese e caracterização de novos complexos inorgânicos para diversas aplicações, desde estudos de actividade biológica, a catalisadores homogéneos e heterogéneos (por imobilização em sólidos porosos, como argilas e derivados de MCM-41 ou em líquidos iónicos), a complexos com transições de spin.

ENTREVISTA

Quais os livros, músicas, filmes e lugares da sua preferência ou que mais a marcaram até hoje?

Livros: muitos, muitos, muitos... Foram variando ao longo da vida, desde *A Ilha Misteriosa* de Júlio Verne nos tempos da primária, pela recriação da civilização a partir do conhecimento científico (e tecnológico!), ao fascínio de *A La Recherche du Temps Perdu*, umas décadas mais tarde, e ao de *Moby Dick*, num registo tão diferente e igualmente tão maravilhoso, *O Jogo das Contas de Vidro*, sem esquecer os livros portugueses em que, para além do texto, o “som” da língua teve para mim um papel muito relevante (Virgílio Ferreira, Eça de Queiroz na fase final, Saramago no *Ano da Morte de Ricardo Reis*, por exemplo). E Álvaro de Campos (O binómio de Newton é tão belo como a Vénus

de Milo./O que há é pouca gente para dar por isso)... e podiam ser dezenas e dezenas de muitos outros.

As músicas não me marcaram tanto e cada vez mais gosto do silêncio, mas consigo escolher entre as músicas “a levar para a ilha deserta” algumas sonatas de Beethoven para violino e piano (*Primavera*), *A Paixão segundo S. João* de Bach e Mahler (*A Canção da Terra*). O filme não é *O Silêncio*... Quando penso num filme, é *Amarcord* de Fellini. Os lugares preferidos têm o mar: a nossa costa atlântica, em particular a Marginal de Lisboa a Cascais – sempre um prazer para os olhos, com sol, com chuva, com tempestade, a baía de Pemba no norte de Moçambique, o primeiro lugar longínquo onde estive nas férias dos 15 anos mas também, longe do mar e ainda mais longe de Lisboa, o Grand Canyon e Angkor.

No dia-a-dia costuma utilizar objectos funcionais ou preferir a interacção com os complexos?

Prefiro os objectos funcionais porque me deixam mais tempo para o resto, mas aprecio os desafios postos pelos outros.

Existe algum aspecto da sua vida quotidiana para a qual a energia de activação é elevada? Que tipo de mecanismos utiliza para diminuí-la?

Fazer telefonemas... A passagem do tempo! O correio electrónico e os SMSs foram as alternativas naturais...

Consegue, na prática, ter tempos livres suficientes ou é só em teoria? Como os costuma ocupar?

Não sei se são ou não suficientes! Se forem muito longos perdem o seu carácter. Com excepção de períodos curtos (e excepcionais) há sempre um tempinho livre para ler umas páginas de um livro, que nunca nos trata mal, a menos que o dicionário caia do alto da estante.

Para lá da actividade científica, a que situações da vida é que gostaria de aplicar os seguintes termos: catalisar, calcular, reagir, imobilizar, publicar.

Catalisar as manifestações de boa vontade, calcular o sucesso de cada decisão, reagir às pressões, imobilizar o tempo, publicar...

Se a sua vida desse uma peça de teatro, de que género seria ou que gostaria que fosse?

Pensando nas perspectivas que havia nos anos cinquenta, diria que um conto de fadas, claro que cheio de bruxas más... e algum vilão!

Estarão os portugueses cientes que a Química contribui decisivamente para a satisfação das necessidades da sociedade moderna? Que visão acha que tem a sociedade portuguesa da Química?

Penso que não estão de modo nenhum cientes do papel da Química. A Química é vista através das consequências menos felizes e não de tudo aquilo de que desfrutamos nos tempos actuais. Faço um esforço permanente junto de família, amigos e conhecidos para desmistificar essa visão e evidenciar os aspectos positivos, ou seja, “as maravilhas da Química”.

Paulo Mendes
pjgm@uevora.pt

PORQUE PIRILAMPISCAM OS PIRILAMPOS - E MUITAS OUTRAS PERGUNTAS LUMINOSAS SOBRE QUÍMICA



Sérgio P. J. Rodrigues*

Autor: Carla Morais e João Paiva

Editora: Gradiva

N.º de Páginas: 164

ISBN: 978-989-616-570-3

A Química é uma das ciências que mais impacto tem nas nossas vidas. É por isso paradoxal o pequeno número de divulgadores desta ciência em relação aos provenientes de outras áreas.

Em “Porque Pirilampiscam os Pirilampos - E muitas outras perguntas luminosas sobre química”, Carla Morais e João Paiva divulgam a Química de forma clara e rigorosa sem simplificações nem excessos didáticos. Numa prosa agradável, através de perguntas, curiosidades e vinhetas informativas, os autores apresentam várias facetas da Química, realçando o seu papel central tanto no dia-a-dia como na identificação e procura de soluções para os problemas do mundo actual.

Numa altura em que jovens e adultos passam tanto tempo ligados a redes sociais, *Internet* e televisão que lhes trazem constantemente novos estímulos e conteúdos, quase não há tempo para colocar questões e pensar de forma crítica nas respostas. Este livro propõe outro ritmo e pode ser lido, folheado ou consultado por alunos dos últimos anos do ensino básico, alunos do ensino secundário, adultos curiosos e professores (que podem encontrar neste livro novos temas e abordagens para ensinar Química). Realço em particular as questões relativas à química verde, novos materiais e aplicações médicas.

As 37 perguntas e respostas, assim como as 63 curiosidades e 111 vinhetas informativas, podem funcionar como catalisadores de novas questões e estimular milhares de interrogações, que serão ainda poucas comparadas com todas as perguntas que se poderiam fazer com base nos oitenta milhões de substâncias que são conhecidas da Química (mais de três mil descobertas todos os dias), assim como todos os processos em que estas substâncias estão envolvidas.

A pergunta que tão gostosamente dá título ao livro conduz-nos a uma imagem luminosa do papel da Química em tudo

o que nos rodeia. O químico pergunta como é produzida a luz que emitem os pirilampos; questiona se pode produzir essa luz no laboratório e usar as moléculas que a emitem para alguma coisa. O biólogo procura saber porque é que os pirilampos emitem luz em vez de produzirem sons ou fazerem danças especiais. Sem a Química, o biólogo veria e contaria as luzinhas que acendem e apagam, mas não saberia que estas eram devidas à luciferina. Com a ajuda da Química o bioquímico pode entender o mecanismo e o biólogo molecular pode induzir alterações genéticas para manipular a bioluminescência.

As novas interrogações que as perguntas podem suscitar nem sempre têm resposta fácil. É por isso que precisamos de investigar e estudar, para responder a perguntas e encontrar respostas. A pergunta “*Porque sentimos o cheiro de um perfume logo que abrimos o frasco?*” leva-nos, como muito bem referem os autores, à existência de moléculas, neste caso voláteis, que estão constantemente em agitação e que se movimentam de forma muito rápida. Mas podemos continuar a fazer perguntas mais ou menos relacionadas: *porque é que essas substâncias se deslocam tão rapidamente ou como é que o nosso nariz as detecta?* E podemos começar a fazer perguntas que não nos tinham ocorrido inicialmente ou que resultam de observarmos melhor o fenómeno. Afinal, se abrimos o frasco muito devagar num local sem correntes de ar, o odor ainda demora um pouco a chegar ao nariz, não é?

A difusão é um processo relativamente lento: uma molécula cheirosa de uma peúga demoraria dias ou semanas a chegar do pé ao nariz, na ausência de perturbações no ar! No entanto, de acordo com a teoria cinética dos gases, essa mesma molécula pode mover-se a mais de cem metros por segundo! E agora, parafraseando Rómulo de Carvalho, diga-me o meu amigo *porque põe perfume nos pulsos?*¹

A clareza e entusiasmo dos autores podem ser apreciados tanto neste livro como nas acções de divulgação que dele têm feito. A Química precisa que haja cada vez mais químicos que aceitem o desafio de divulgar a importância desta Ciência.

* spjrodrigues@ci.uc.pt

¹ Na ausência de perturbações como a convecção e as correntes de ar, as quais aceleram a velocidade de mistura dos gases, a difusão das moléculas é muito lenta devido aos choques entre estas.

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: O QUE SÃO E PARA QUE SERVEM

Filipe A. Almeida Paz, João Rocha

Departamento de Química, CICECO, Universidade de Aveiro
rocha@ua.pt

Introducing Metal-Organic Frameworks and their Applications – This paper presents, in a simple way, the crystalline solids known as Metal-Organic Frameworks (MOFs). The basic principles employed in the design and construction of MOFs are summarized, from the selection of the metallic centers and organic linkers (ligands) to the presentation of the most common synthetic methods and experimental conditions. A number of properties and potential applications of these materials are discussed, such as permanent nanoporosity, light emission and use in sensors, storage and separation of gases, and heterogeneous catalysis. A brief overview of the research carried out in Portugal in this new area of coordination chemistry is presented, emphasizing the studies performed at the University of Aveiro.

De forma muito simples, apresentam-se os sólidos conhecidos como redes metalo-orgânicas ou, em inglês, “Metal-Organic Frameworks” (MOFs). Resumem-se as ideias básicas usadas no *design* e na construção de MOFs, desde a selecção dos centros metálicos e das moléculas (ligandos) orgânicas até aos métodos e às condições de síntese mais comuns. Discutem-se algumas das propriedades e potenciais aplicações destes materiais (nomeadamente, nanoporosidade permanente, emissão de luz e uso em sensores, armazenamento e separação de gases, catálise heterogénea). Dá-se, ainda, uma breve panorâmica da investigação feita em Portugal nesta nova área da química de coordenação enfatizando, em particular, o trabalho desenvolvido na Universidade de Aveiro.

1. INTRODUÇÃO

Tal como outros ramos da Ciência, a Química evoluiu ao longo dos tempos impulsionada por descobertas disruptivas que abriram novas áreas do conhecimento. Um exemplo marcante é a síntese acidental da ureia por Friedrich Wöhler, que mudou o paradigma vigente segundo o qual apenas os seres vivos seriam capazes de produzir moléculas orgânicas, baseadas em ligações covalentes [1]. De forma igualmente notável, no final do século XIX, Alfred Werner descreveu pela primeira vez a composição e geometria de complexos de coordenação nos quais os centros metálicos se ligam a moléculas ou iões que os rodeiam. O contributo de Werner foi de tal maneira marcante que lhe valeu em 1913 o Prémio Nobel da Química e a memória futura de fundador da química de coordenação [2]. Mais recentemente, Jean-Marie Lehn (Nobel da Química de 1987) demonstrou a enorme importância que assumem nos sistemas químicos, em particular biológicos, as interacções supramoleculares, que compreendem, em geral, ligações de baixa energia (pontes de hidrogénio, por exemplo).

A Química Inorgânica, em particular a área da química de coordenação, recebeu na última década e meia um novo ímpeto criativo com a síntese e o estudo da estrutura e das propriedades dos polímeros de coordenação, frequentemente denominados redes metalo-orgânicas (do inglês “Metal-Organic Frameworks” – MOFs). Apesar de uma enorme comunidade química investigar neste domínio, alguns dos principais avanços devem-se aos grupos de investigação liderados por Omar Yaghi (Universidade de Berkeley, EUA) [3], Susumu Kitagawa (Universidade de Quioto, Japão) [4] e Gérard Férey/Cristian Serre (Instituto

Lavoisier, Universidade de Versalhes, França) [5]. Apesar de serem conhecidas estruturas de MOFs desde meados do século XX, Yaghi foi o primeiro a demonstrar em 1999, usando o MOF-5 como exemplo (Figura 1), que a síntese destes compostos poderia ser racionalizada e controlada, de forma a dar origem a compostos com nanoporosidade permanente e com significativa robustez química e mecânica [6]. Yaghi foi também pioneiro ao descrever a síntese de materiais isotípicos (isto é, possuindo a mesma conectividade de unidades básicas) cujo tamanho de poro está sob o rigoroso controlo do investigador. Yaghi capturou a essência das suas ideias ao cunhar o domínio “química reticular” (Figura 2) [7].

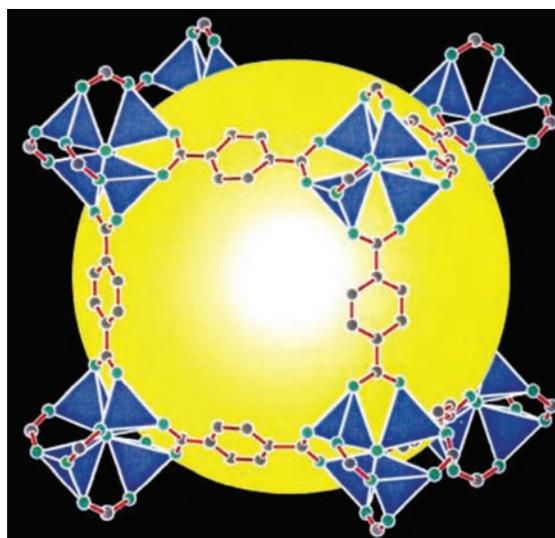


Figura 1 – Célula cúbica primitiva do MOF-5 enfatizando as pontes de tereftalato entre agregados de óxido de zinco. Figura adaptada com permissão [6]. (Direitos de autor 1999 Macmillan)

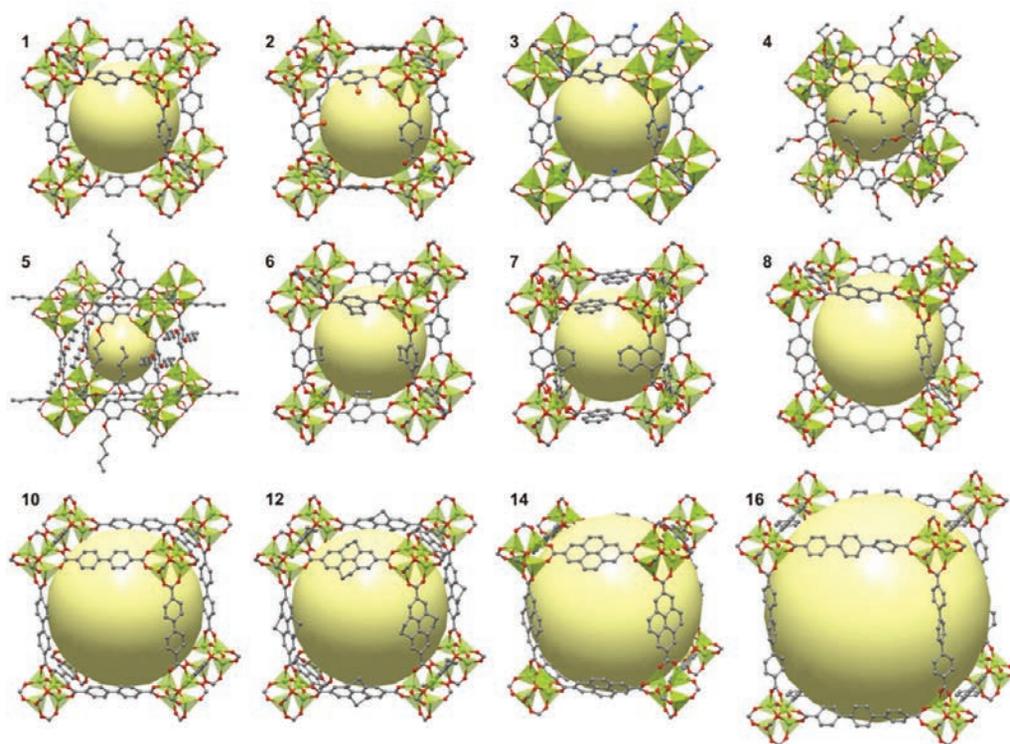


Figura 2 – Estruturas cristalinas da série IRMOF-*n* de materiais porosos (IRMOF = *Iso-Reticular Metal-Organic Framework*). A série de compostos é preparada usando moléculas orgânicas derivadas do ácido tereftálico de forma a aumentar o tamanho da ponte entre agregados de óxido de zinco mantendo a topologia cúbica da rede, tal como no MOF-5 (ver Figura anterior). (Direitos de autor 2013 [8] Patrícia Silva)

2. COMO CONSTRUIR UM MOF?

2.1. UNIDADES BÁSICAS DE CONSTRUÇÃO

A formação destes compostos cristalinos pode ser compreendida considerando duas unidades básicas de construção (por vezes chamadas unidades primárias de construção), os nós e as pontes, o que permite, também, utilizar certos conceitos matemáticos (nomeadamente topológicos) no *design* de novos materiais (Figura 3). As pontes são, em geral, moléculas orgânicas (ligandos) relativamente rígidas, contendo pelo menos dois grupos funcionais capazes de coordenar os iões metálicos e localizados em posições *exo*, de forma a promover a polimerização. Os nós são formados por um ião (centro) metálico ou por cachos (agregados) de iões metálicos possuindo posições de coordenação disponíveis para se ligarem às pontes. Dependendo das condições reaccionais utilizadas, podem obter-se vários compostos (ou redes) para a mesma estequiometria de nós e pontes, sendo que a dimensionalidade final pode também variar (Figura 3).

2.2. ESCOLHA DAS UNIDADES BÁSICAS DE CONSTRUÇÃO

2.2.1. AS PONTES: LIGANDOS ORGÂNICOS

Será que qualquer molécula orgânica serve para construir um MOF? A resposta curta é: não. As moléculas orgânicas, cuja função estrutural é interligar os centros metálicos, devem satisfazer um conjunto de requisitos a fim de poderem dar origem a MOFs. Em primeiro lugar, devem conter grupos funcionais (idênticos ou não) capazes de coordenar os

centros metálicos escolhidos, de preferência em posições *exo* (opostas na molécula) de modo a formar pontes. Os ligandos mais utilizados para este propósito são os ácidos carboxílicos, grupos hidroxilo, ácidos sulfónicos e fosfónicos e anéis contendo heteroátomos (em particular azoto) (Figura 4). As moléculas orgânicas devem também, de preferência, ser razoavelmente rígidas, o que se traduz no uso frequente de ligandos com anéis aromáticos. Esta “rigidez estrutural” dos ligandos permite, por um lado, reduzir a ocorrência de isomerismo supramolecular, e por outro lado, promover a formação de redes robustas e estáveis.

2.2.2. OS NÓS: CENTROS METÁLICOS

Uma selecção judiciosa dos centros metálicos é fundamental na preparação dos MOFs, não só porque determina muitas das propriedades finais destes (tais como magnetismo, fotoluminescência, catálise), mas também porque precisa a dimensionalidade (1D-3D) do MOF. Após mais de duas décadas de intensa investigação, um grande número de metais da tabela periódica foi já utilizado na construção de MOFs. De facto, os metais de transição (MT), geralmente da primeira série, assim como os metais lantanídeos (Ln) são os mais utilizados. Do ponto de vista estrutural, os nós baseados em MT e Ln apresentam conectividades distintas: enquanto os primeiros assumem tipicamente números de coordenação entre 2 e 6 (Figura 5), os segundos exibem geometrias de coordenação que acomodam até 12 átomos (Figura 6), sendo bastante raros os números de coordenação inferiores a 6. As geometrias de coordenação dos MT são geralmente rígidas (limitada variação dos comprimentos e ângulos de ligação) contrastando com a maior flexibilidade observada com os iões Ln. Do ponto de vista topológico, os

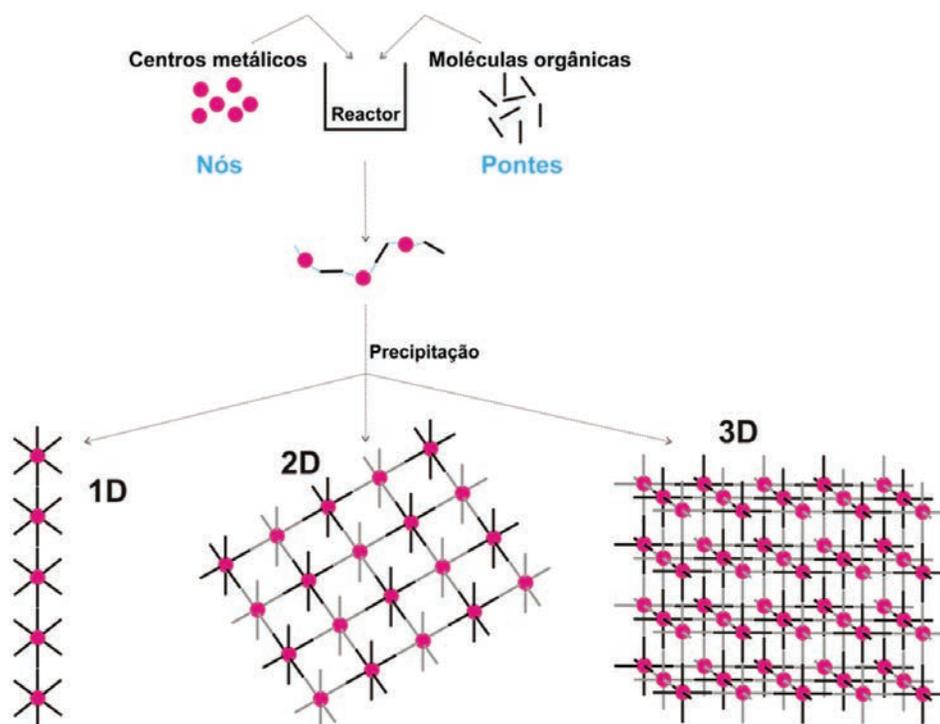


Figura 3 – Construção de MOFs a partir de unidades básicas: a interligação dos centros metálicos (nós) através de ligandos orgânicos (pontes) forma redes de dimensionalidade variável (1D - 3D). (Direitos de autor 2013 [8] Patrícia Silva)

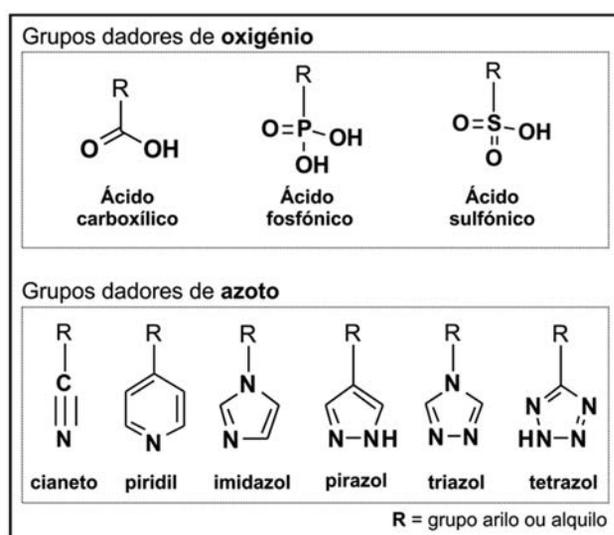


Figura 4 – Grupos funcionais mais comuns usados na construção de MOFs. Figura adaptada com permissão. (Direitos de autor 2013 [9] Sérgio M. F. Vilela)

MOFs baseados em MT e Ln são bastante diferentes exibindo estes, frequentemente, redes muito complexas. Apesar de entre os íons MT e Ln se observar uma grande variabilidade

de raios iônicos, os últimos apresentam geralmente o estado de oxidação formal +3, enquanto que para os primeiros são conhecidos compostos com íons em diversos estados de oxidação. Por outro lado, os Ln coordenam-se também preferencialmente a átomos dadores de grande electronegatividade (tal como o oxigênio) enquanto que com MT a ocorrência de ligandos azotados é mais frequente.

2.3. SÍNTESE QUÍMICA

As condições específicas em que as várias unidades primárias de construção (nós e pontes) reagem formando MOFs podem variar consideravelmente, merecendo uma particular atenção.

2.3.1. CONDIÇÕES REACIONAIS

É frequente encontrar descrito na literatura que a estrutura dos MOFs obtidos e a pureza destes dependem de certos parâmetros experimentais, nomeadamente:

- Fonte de metal:* os centros metálicos podem ser oriundos de vários tipos de reagentes (“fontes”), nomeadamente sais (nitratos, cloretos, acetatos, etc.) e compos-

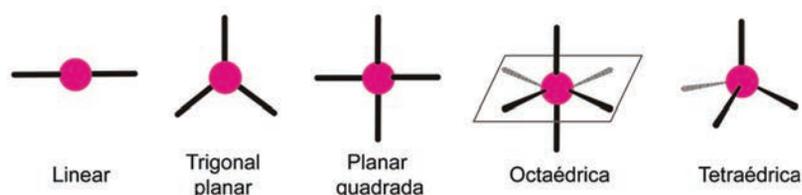


Figura 5 – Modos de coordenação mais representativos encontrados em MOFs baseados em metais de transição (números de coordenação compreendidos entre 2 e 6), em particular, da primeira série. (Direitos de autor 2013 [8] Patrícia Silva)

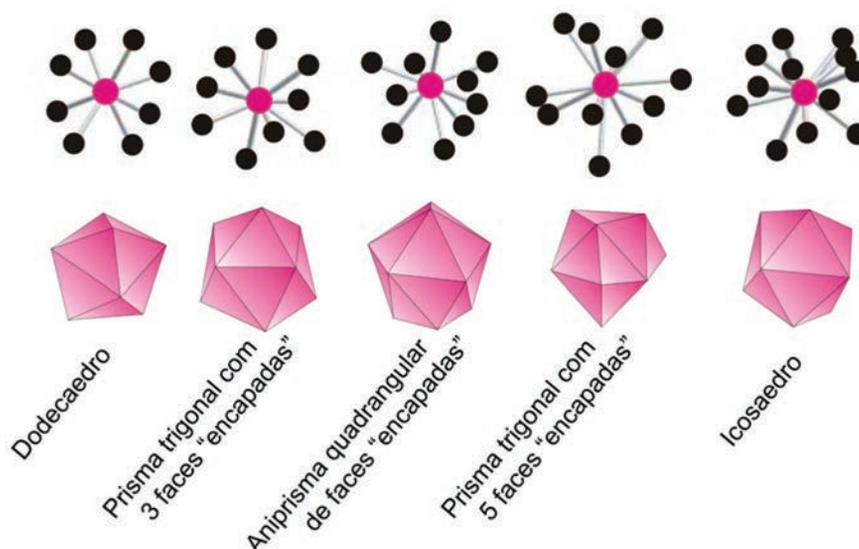


Figura 6 – Modos de coordenação mais representativos encontrados em MOFs baseados em íons lantanídeo. (Direitos de autor 2013 [8] Patrícia Silva)

tos inorgânicos, como óxidos metálicos; a selecção da fonte escolhida está relacionada com a sua solubilidade no solvente utilizado, reactividade e estado de oxidação pretendido;

- ii) *Solvente*: de acordo com o método escolhido (ver em baixo), poderá ter de dissolver completamente tanto as pontes como os nós; em geral, os solventes mais utilizados são a água e a dimetilformamida, mas o etanol, metanol ou sulfóxido de dimetilo (ou misturas destes) são também muito utilizados;
- iii) *pH*: em geral, é controlado pela adição de ácidos ou bases (por exemplo, HCl ou NaOH) de forma a controlar o grau de protonação das moléculas orgânicas;
- iv) *Composição da mistura reaccional*: as razões molares utilizadas na mistura reaccional, envolvendo os nós (centros metálicos), as pontes (moléculas orgânicas) e o solvente desempenham um papel fundamental na diversidade estrutural obtida nas sínteses;
- iv) *Factores relacionados com o método de síntese*: factores como a temperatura, o modo como a temperatura máxima é atingida, a presença ou ausência de rampas de aquecimento ou arrefecimento, a pressão (ambiente, induzida ou auto-gerada) e o tempo de reacção (desde alguns minutos até semanas) determinam, também, o tipo de materiais obtidos e a sua pureza e cristalinidade.

2.3.2. MÉTODOS DE SÍNTESE

De acordo com os objectivos de cada grupo de investigação, são vários os métodos de síntese utilizados na preparação de MOFs. Em geral, privilegia-se a preparação de materiais muito cristalinos, de preferência na forma de monocristais de dimensão adequada para a resolução estrutural por difracção de raios X. São, também, utilizados métodos rápidos e com menor formação de resíduos, tal como o aquecimento por micro-ondas, com o objectivo de escalar as sínteses tornando-as mais atractivas para aplicações industriais.

- i) *Evaporação lenta e/ou difusão de solventes*. Permite obter materiais muito cristalinos, tendo sido o primeiro método utilizado nesta área de investigação. Colocam-se em contacto soluções concentradas das unidades de construção (pontes e nós), resultando a difusão lenta de um meio no outro meio na cristalização dos novos materiais. Sendo muito simples e eficaz este método é, contudo, lento (dias a meses) e oferece rendimentos muito baixos;
- ii) *Síntese solvotérmica*. Neste método, originalmente desenvolvido para a preparação de zeólitos, coloca-se a mistura reaccional num reactor (geralmente de aço revestido internamente a Teflon), que é aquecido a temperaturas superiores às do ponto de ebulição do solvente, evoluindo a síntese sob condições de pressão auto-gerada, com ou sem agitação. Rampas variáveis de aquecimento ou arrefecimento são também comuns, tendo em vista promover o crescimento dos cristais. Este é o método de eleição para a preparação de MOFs, podendo os tempos de reacção variar de algumas horas a vários dias;
- iii) *Síntese assistida por micro-ondas*. Com o aparecimento de fornos de micro-ondas de bancada, este método tem vindo a ganhar terreno na síntese de MOFs. Em vez do aquecimento por convecção da convencional síntese solvotérmica em reactor fechado, este método utiliza micro-ondas para um aquecimento mais rápido e uniforme do sistema reaccional. É um método bastante simples, caracterizado por uma grande eficácia no aquecimento e que reduz a produção de resíduos e produtos secundários. Tal como descrito numa revisão feita pelo grupo de Aveiro [10], a simples variação dos parâmetros inerentes a este método permite um maior controlo do tamanho e hábito dos cristais, e um aumento da selectividade da síntese no sentido da obtenção do material desejado;
- iv) *Síntese ionotérmica*. Esta variante que pode ser baseada tanto na síntese tradicional solvotérmica como na síntese assistida por micro-ondas, utiliza como

meio reaccional líquidos iónicos ou misturas eutéticas. Aqueles funcionam simultaneamente como solventes, moléculas estruturantes das redes ou como contra-íões, possuindo a vantagem de serem considerados solventes verdes;

- v) *Síntese electroquímica*. Baseia-se na transferência de electrões entre um eléctrodo e o electrólito ou espécies em solução. Não sendo um método muito usado na síntese “académica” de MOFs prima pelo facto de ter sido desenvolvido pela BASF para a síntese em grande escala do MOF HKUST-1, uma rede 3D formada por íões Cu^{2+} e por ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (Figura 7). Para uma imagem do dispositivo experimental usado neste método de síntese aconselha-se a consulta do artigo de revisão de Mueller e colaboradores [11];
- vi) *Síntese assistida por ultra-sons*. É um dos métodos menos explorados, em que o aquecimento pontual é devido à criação e ao crescimento e colapso da cavitação acústica. Estima-se que a temperatura pontual alcance valores entre 5000 e 25000 K. Na síntese de MOFs, a ultrassonicação promove uma nucleação homogénea, com tempos de cristalização muito curtos, sendo essencialmente utilizada para a fabricação de nanocristais, tal como descrito para o icónico MOF-5 [12];
- vii) *Síntese “one-pot”*. Não sendo um método de uso geral na preparação de MOFs é extremamente simples, consistindo na agitação (magnética ou mecânica) de soluções das unidades de construção (nós e pontes) à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Este método tem conquistado adeptos nos últimos anos pela sua rapidez e pelo seu baixo consumo energético, permitindo obter nanocristais [13];
- viii) *Mecanossíntese*. Este método baseia-se na utilização de energia mecânica para promover a reacção entre as unidades de construção (nós e pontes) na ausência de solvente. Apesar de ser um método muito explorado em química orgânica, raramente tem sido descrito para a síntese de MOFs [14];
- ix) *Spray-Drying*. Sendo um dos mais recentes métodos não é surpreendente encontrar na literatura apenas um punhado de descrições de casos de sucesso [15]. Baseia-se simplesmente na obtenção de um pó cristalino pela rápida evaporação do solvente de uma mistura reaccional através da utilização de um gás de arrasto quente. Este método parece resolver muitos dos problemas subjacentes aos métodos anteriores no respeitante à preparação de nanocristais de MOFs com uma distribuição uniforme de cristalite.

3. MOFs FUNCIONAIS

Para além das inúmeras, variadas e esteticamente apelativas arquitecturas adoptadas pelos MOFs, que só por si constituem um estimulante campo de investigação, existe um grande interesse em explorar a relação simbiótica entre os centros metálicos e as moléculas orgânicas por forma a conceber e preparar de forma racional novos materiais

funcionais. As propriedades desejadas podem ter origem nos centros metálicos (por exemplo, fotoluminescência ou magnetismo), nos ligandos orgânicos (por exemplo, reactividade química, que permite reacções de pós-síntese a ter lugar nos nanocanais) ou resultarem da interacção entre ambos.

3.1. POROSIDADE

De entre todas as propriedades dos MOFs, a presença de nanoporosidade permanente é indiscutivelmente a mais procurada e estudada. De facto, a preparação de materiais porosos abre a possibilidade da sua utilização numa vasta gama de aplicações, tais como: i) armazenamento de espécies químicas (nomeadamente, metano ou hidrogénio); ii) separação de gases (por exemplo, retenção de CO_2 de uma mistura de gases naturais); iii) actividade catalítica devida a uma fácil acessibilidade dos substratos aos centros activos; iv) capacidade de acomodar moléculas com interesse biológico, por exemplo, fármacos. A preparação de MOFs porosos não é, no entanto, uma tarefa inteiramente trivial. O simples aumento da dimensão dos ligandos-ponte não garante a obtenção de materiais muito porosos, já que as estruturas podem colapsar ou pode ocorrer interpenetração de redes idênticas.

3.1.1. ARMAZENAMENTO DE METANO E HIDROGÉNIO

O metano (componente do gás natural) e o hidrogénio são considerados alternativas energéticas “limpas”, relativamente aos combustíveis fósseis, sendo imperativo desenvolver materiais baratos que os armazenem e libertem controladamente, de forma simples, segura e eficiente. O Departamento de Energia dos Estados Unidos enunciou, recentemente, as metas a atingir no desenvolvimento de novos materiais com aplicações nesta área: para o hidrogénio a temperaturas próximas da ambiente e pressões inferiores a 100 bar, uma percentagem de armazenamento de 9,9% em massa e 81 g dm^{-3} ; para o metano o valor situa-se nos $180 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ em condições normais de pressão e temperatura. O maior problema colocado pelo metano e hidrogénio é a sua fraca interacção com os materiais utilizados. Até à data, o MOF comercial HKUST-1 (Figura 7) é aquele que apresenta a maior capacidade de armazenamento de metano (cerca de $230 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ a 35 bar e $270 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ a 65 bar) [50].

Chegou-se à conclusão que o armazenamento de hidrogénio exige dois requisitos fundamentais: i) nanoporos permanentes de tamanho reduzido; ii) grupos funcionais capazes de interagir quimicamente com o hidrogénio e, assim, estabilizar as moléculas nos canais (por exemplo, ligações duplas ou átomos polarizáveis). Um dos trabalhos nesta área baseia-se na modificação pós-síntese de álcoois para alcóxidos metálicos. Este trabalho do grupo de investigação de Joseph Hupp da Universidade Northwestern (Illinois, EUA) [51] demonstra que tal procedimento aumenta a capacidade de adsorção para 1,32% em massa (a 77K e pressão de 1 atm).

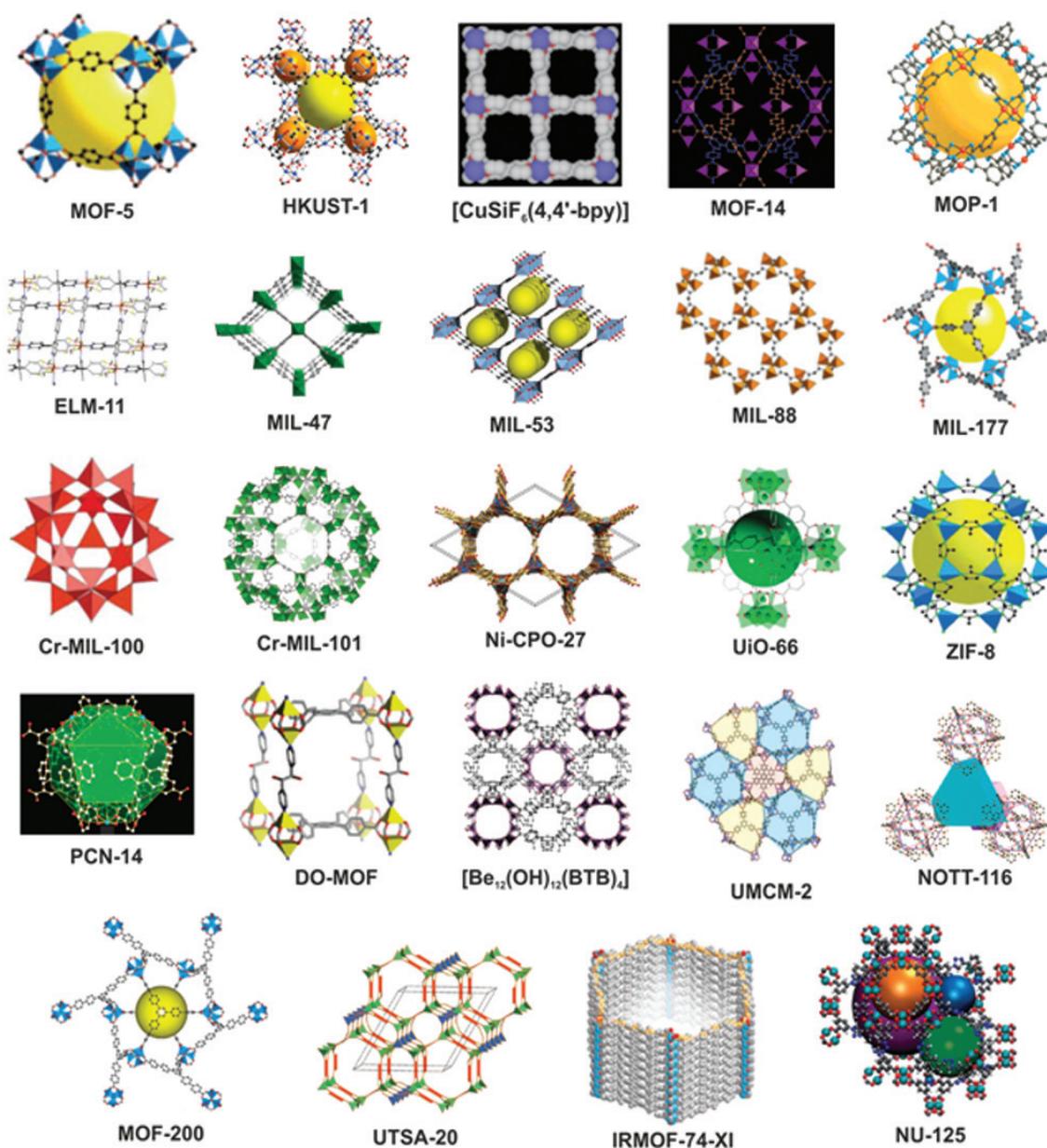


Figura 7 – Alguns MOFs porosos descritos na literatura especializada [16-49]

3.1.2. ARMAZENAMENTO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Sendo o dióxido de carbono um dos principais responsáveis pelo efeito de estufa, a sua captura e o seu armazenamento constituem prioridades da investigação actual. A capacidade de armazenamento deste gás em MOFs depende, tal como no caso do hidrogénio, do seu grau de interacção com os grupos funcionais das redes. Assim, a presença de grupos livres nas pontes orgânicas (como, por exemplo, $-NH_2$ ou $-OH$), de locais de coordenação disponíveis nos centros metálicos, e a natureza dos ligandos orgânicos, ricos em átomos de azoto, potenciam a adsorção selectiva de dióxido de carbono. Vários grupos de investigação focaram a sua actividade nesta área de aplicação dos MOFs sendo um dos materiais mais activos na sequestração de dióxido de carbono oriundo do laboratório de Yaghi: Mg-MOF-74 [52]. Para misturas de CH_4/CO_2 (4:1) este material é muito selectivo para o CO_2 , exibindo uma capacidade de adsorção de 8,8% em massa. É, também, importante o

facto deste gás poder ser libertado do MOF a temperaturas baixas, inferiores a 80 °C.

3.2. CATÁLISE HETEROGÉNEA

Os catalisadores heterogéneos nanoporosos mais bem sucedidos são, provavelmente, os zeólitos. No entanto, a possibilidade de modificar quimicamente as pontes (ligandos orgânicos) dos MOFs, após a síntese destes permite desenhar novos catalisadores heterogéneos capazes de colmatar algumas das limitações dos zeólitos, nomeadamente obter materiais para catálise enantioselectiva. Um caso de sucesso descreve a preparação de MOFs quirais capazes de catalisar substratos na reacção aldólica de Mukaiyama [53].

4. MOFs EM PORTUGAL

Apresenta-se de seguida uma breve resenha da actividade dos grupos de investigação nacionais com interesses

na área dos MOFs, baseada em uma pesquisa na base de dados da *Thomson Reuters Web of Science*. O curto espaço aqui disponível não nos permite ser exaustivos, sendo dada ênfase aos estudos levados a cabo na Universidade de Aveiro (UA).

4.1. AVEIRO

A primeira publicação nacional da síntese de um MOF data de 2002, sendo oriunda do Departamento de Química da UA. Este trabalho descreve uma rede duplamente interpenetrada em que os iões Cd^{2+} se ligam a dois tipos de ligandos, um deles baseado em ácidos carboxílicos (H_2bpdC = ácido bifenilo-4,4'-dicarboxílico), o outro em anéis piridínicos (bpe = 1,2-bis(4-piridil)etano), $[\text{Cd}(\text{bpdC})(\text{bpe})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ [54]. Desde então, a UA tem liderado em Portugal a investigação nesta área com cerca de 160 publicações, até à data, versando: síntese de novos MOFs; estudos teóricos de adsorção; caracterização estrutural por difracção de raios X (monocristal e pós); aplicações como emissores de luz em sensores, e em catálise.

A investigação em MOFs na UA tem privilegiado o uso de iões lantanídeos e ligandos baseados em grupos fosfonato, visando desenvolver novos materiais funcionais combinando no mesmo material a emissão de luz e a actividade catalítica. Ligandos muito flexíveis, tais como os ácidos *N*-(carboximetil)iminodi(metilfosfónico) (H_5cmp) e nitrilotris(metileno)fosfónico (H_6nmp) deram origem a várias séries de novos materiais microcristalinos lamelares (2D): $[\text{Ln}(\text{H}_3\text{nmp})] \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})$ [55], $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{cmp})(\text{H}_2\text{O})]$ [56], $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{cmp})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [57], $[\text{La}(\text{H}_3\text{nmp})]$ e $[\text{La}(L)]$ (com $L^{3-} = [-(\text{PO}_3\text{CH}_2)_2(\text{NH})(\text{CH}_2\text{PO}_2)_n]^{3n-}$) [58]. Apesar das propriedades de fotoluminescência destes materiais serem relativamente modestas, alguns MOFs são bastante activos, por exemplo $[\text{La}(L)]$, em reacções de abertura de anéis epóxido [58]. Com ácido etidróico (H_5hedp), um bisfosfonato bastante flexível com potenciais aplicações biológicas, observou-se um caso raro de interconversão de redes cristalinas pela simples adição de HCl ou NaCl aos sistemas reaccionais (Figura 8). Mais recentemente, demonstrou-se que é possível utilizar MOFs, com o mesmo ligando, como precursores na preparação de estruturas

puramente inorgânicas, sendo a quiralidade do material inicial transposta para a rede inorgânica final [59].

Com o intuito de melhorar as propriedades de fotoluminescência, nomeadamente através do chamado “efeito de antena”, ao longo dos últimos anos temos vindo a desenhar e sintetizar novos ligandos orgânicos baseados em grupos fosfonato ligados a anéis aromáticos. Um dos casos de maior sucesso é um derivado da molécula H_6nmp em que o átomo de azoto central foi substituído por um anel aromático originando o ácido (benzeno-1,3,5-triiltris(metileno)) trifosfónico (H_6bmt). Com esta molécula prepararam-se dois tipos de materiais: por síntese hidrotérmica obteve-se uma nova rede 3D zeolítica; por aquecimento assistido por micro-ondas obteve-se um novo material 1D (Figura 9) [61,62]. A inclusão do anel aromático promoveu a formação de materiais muito mais fotoluminescentes, com rendimentos quânticos acima de 40%. Estes MOFs revelaram-se, também, excelentes catalisadores heterogéneos na abertura de anéis epóxido; em particular o material 1D consegue em 30 minutos uma conversão e selectividade de 100%.

Uma virtualidade importante dos MOFs nanoporosos é a possibilidade de modificar os ligandos-ponte após a síntese do material através de reacção com moléculas orgânicas, aproveitando a difusão destas através dos nanocanais. Na UA usamos esta via para preparar complexos de iões Ln^{3+} , optimizando a sua esfera de coordenação, no sentido de obter, por exemplo, emissores de luz infravermelha [63].

Recentemente temos vindo a explorar o potencial dos MOFs enquanto materiais para sensores. Assim, a combinação de iões Ln^{3+} e de um certo ligando fluorado hidrofóbico resultou num material nanoporoso capaz de detectar etanol mesmo na presença de água [64]. Um outro exemplo interessante de MOF estudado em Aveiro foi usado no fabrico de um protótipo de sensor de pH autocalibrado, que opera na gama de interesse biológico ($\text{pH} = 5 - 7,5$) [65]. Finalmente, a reacção entre iões Ln^{3+} (Tb^{3+} e Eu^{3+}) e o ligando BDC resultou em nanocristais de um MOF que funciona como um nanotermómetro, permitindo medir a

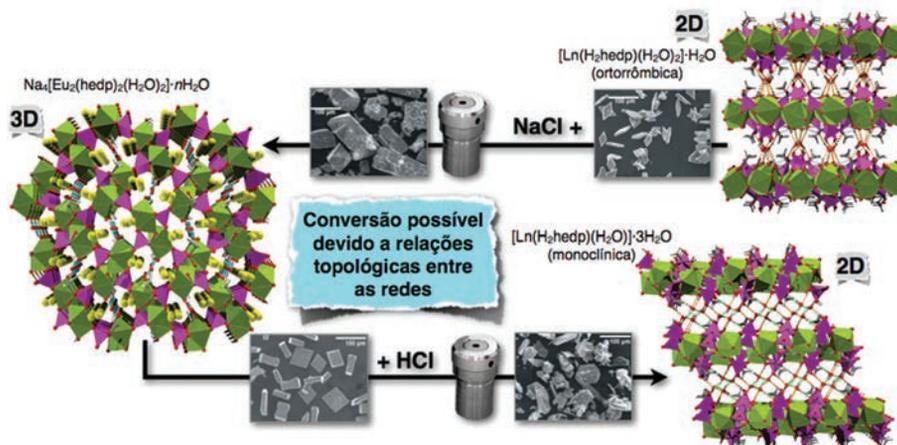


Figura 8 – Interconversão entre redes 2D e 3D de MOFs preparados usando o ácido etidróico [60]

temperatura, de forma autocalibrada na gama de temperaturas com relevância biológica (290-320 K) [66].

solos tais como CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , propano/propileno/isobutano, isómeros derivados do xileno, entre outros. Além

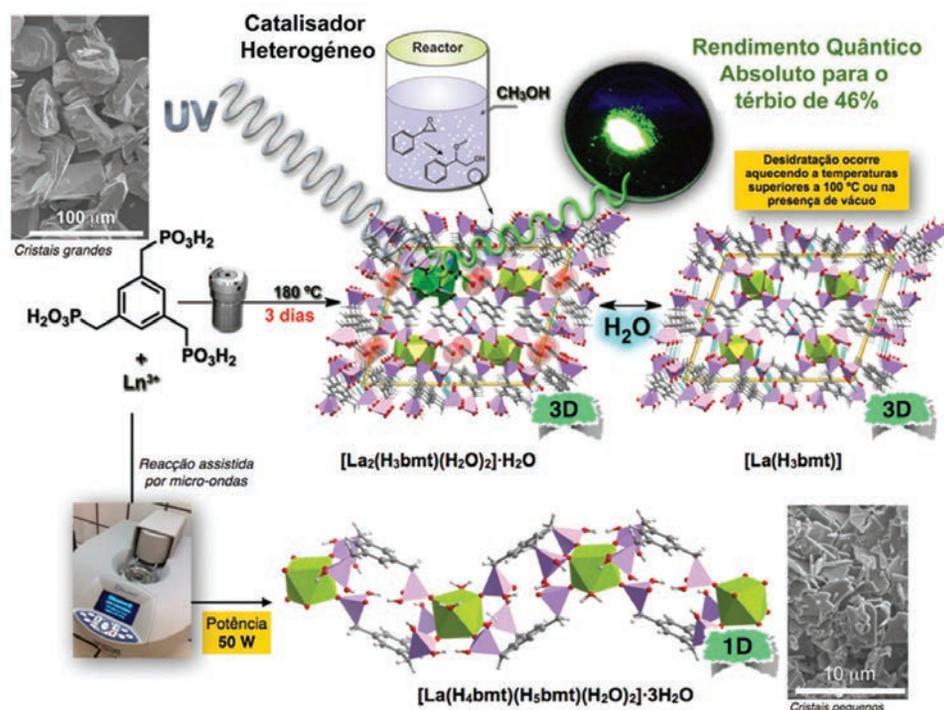


Figura 9 – Diversidade estrutural dos MOFs preparados com o ligando ácido [benzeno-1,3,5-triiltris(metileno)]trifosfónico (H_3bmt) [61,62]

4.2. LISBOA

A investigação em MOFs iniciou-se no Instituto Superior Técnico (IST) por volta de 2005, no grupo liderado por Armando Pombeiro. Na última década, este grupo publicou mais de seis dezenas de interessantes artigos científicos na área descrevendo, principalmente, novas estruturas cristalinas contendo metais da primeira série de transição. Em alguns trabalhos, a actividade catalítica de MOFs foi também investigada [67].

Mais recentemente o grupo de investigação de Teresa Duarte (IST) tem focado parte da sua investigação na utilização de certos fármacos (APIs) como ligandos. Um dos exemplos marcantes diz respeito à utilização da gabapentina na preparação de vários MOFs com iões lantanídeo, por métodos de síntese baseados na mecanoquímica [68].

4.3. PORTO

Desde 2007 que o grupo coordenado por Alírio Rodrigues (Laboratório Associado LSRE-/LCM, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto) tem liderado em Portugal os estudos de adsorção e separação de gases em MOFs comerciais (por exemplo, HKUST-1) tendo cerca de 30 publicações até à data, muitas delas com grande impacto na comunidade científica da área. Usando conceitos de engenharia química (procurando transpor os estudos da pequena escala até uma escala pré-industrial), este grupo tem-se debruçado sobre os fenómenos da separação de misturas ga-

dos estudos experimentais, este grupo tem incluído em muitas das suas publicações cálculos avançados, com vista a explicar em detalhe os resultados obtidos (Figura 10) [69-72].

Mais recentemente, nos Laboratórios do REQUIMTE da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto têm sido efectuados estudos de incorporação de polioxometalatos nos canais de MOFs conhecidos, em particular do MIL-101. A formação destes materiais compósitos tem demonstrado potenciar as propriedades catalíticas, aumentando, nomeadamente, a conversão e selectividade [73-74].

5. CONCLUSÕES

O intenso esforço de investigação em “Metal-Organic Frameworks” tem confirmado a enorme versatilidade e potencialidade desta área relativamente recente da química de coordenação. Não só é possível inovar do ponto de vista estrutural, com o *design* e a preparação de novas e exóticas estruturas cristalinas, como é possível explorar as interessantes e úteis propriedades que emergem da combinação de centros metálicos com moléculas orgânicas.

A investigação em Portugal nesta área encontra-se na linha da frente, estando hoje em dia particularmente focada na aplicação dos MOFs como materiais funcionais nas áreas da emissão de luz (fotoluminescência) e dos sensores, adsorção e separação de gases, e catálise.

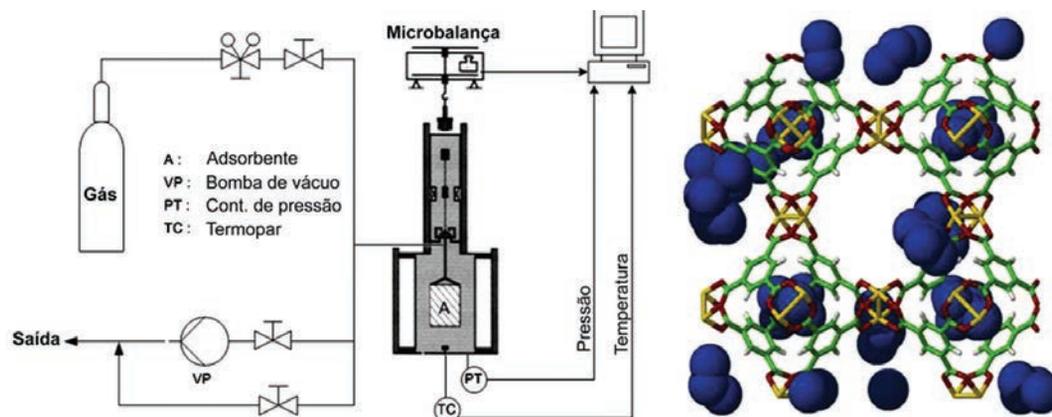


Figura 10 – (Esquerda) Esquema da montagem experimental usada nos estudos de adsorção no Laboratório Associado LSRE-LCM. (Direita) Representação gráfica da simulação de adsorção de isobutano (a 373K e 3,5 kPa) na estrutura do MOF comercial HKUST-1. Figura adaptada com permissão [70]. (Direitos de autor 2009 Elsevier)

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade – COMPETE, e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, no âmbito dos projectos CICECO - FCOMP-01-0124-FEDER-037271 (Ref.^a. FCT PEst-C/CTM/LA0011/2013) e EXPL/CTM-NAN/0013/2013 (FCOMP-01-0124-FEDER-041282). Os autores gostariam ainda de agradecer aos Drs. Patrícia Silva e Sérgio M. F. Vilela pela ajuda prestada na execução gráfica de algumas imagens.

LISTA DE ABREVIATURAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
API	Active Pharmaceutical Ingredient
BDC	Benzeno-1,4-dicarboxilato
bpe	1,2-Bis(4-piridil)etano
ELM	Elastic Layer-Structured Metal-Organic Framework
H ₂ bpdc	Ácido bifenilo-4,4'-dicarboxílico
H ₅ cmp	Ácido N-(carboximetil)iminodi(metilfosfónico)
H ₅ hedp	Ácido etidrónico
H ₆ bmt	Ácido [benzeno-1,3,5-triiltris(metileno)]trifosfónico
H ₆ nmp	Ácido nitrilotris(metileno)fosfónico
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
IRMOF	Isorecticular Metal-Organic Framework
Ln	Lantanídeo
MIL	Material from Institute Lavoisier
MOF	Metal-Organic Framework
MOP	Metal-Organic Polyhedra
MT	Metal de transição
NOTT	Nottingham
PCN	Northwestern University
UiO	University of Oslo
UMCM	University of Michigan Crystalline Material

UTSA University of Texas at San António
ZIF Zeolitic Imidazolate Framework

REFERÊNCIAS

- [1] F. Wöhler, *Annalen der Physik* **88** (1828) 253-256
- [2] “The Nobel Prize in Chemistry 1913”. Nobelprize.org. Nobel Media AB 2013. Internet: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1913/ (acedido em 24-07-2014)
- [3] <http://chem.berkeley.edu/faculty/yaghi/> (acedido em 24-07-2014)
- [4] <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/kitagawa-lab/index-e.html> (acedido em 24-07-2014)
- [5] <http://www.gerard-feray.org> (acedido em 24-07-2014)
- [6] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* **402** (1999) 276-279
- [7] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **423** (2003) 705-714
- [8] P. Silva, *Lanthanide-Organic Frameworks for Optical and Catalytic Applications*, Tese de Doutoramento (2013) Universidade de Aveiro
- [9] S.M.F. Vilela, *Metal-Organic Frameworks Based on Phosphonate Linkers*, Tese de Doutoramento (2013) Universidade de Aveiro
- [10] J. Klinowski, F.A.A. Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.* **40** (2011) 321-330
- [11] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 626-636
- [12] W.J. Son, J. Kim, W.S. Ahn, *Chem. Commun.* (2008) 6336-6338
- [13] I. Imaz, D. Maspoch, C. Rodriguez-Blanco, J.M. Perez-Falcon, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 1857-1860
- [14] T. Friscic, I. Halasz, V. Strukil, M. Eckert-Maksic, R.E. Dinnebier, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 367-378
- [15] A. Carne-Sanchez, I. Imaz, M. Cano-Sarabia, D. Maspoch, *Nat. Chem.* **5** (2013) 203-211

- [16] S. Ye, X. Jiang, L.W. Ruan, B. Liu, Y.M. Wang, J.F. Zhu, L.G. Qiu, *Microporous Mesoporous Mater.* **179** (2013) 191-197
- [17] C.E. Wilmer, O.K. Farha, T. Yildirim, I. Eryazici, V. Krungleviciute, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 1158-1163
- [18] C.H. Lau, R. Babarao, M.R. Hill, *Chem. Commun.* **49** (2013) 3634-3636
- [19] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* **341** (2013) 974-986
- [20] W. Bury, D. Fairen-Jimenez, M.B. Lalonde, R.Q. Snurr, O.K. Farha, J.T. Hupp, *Chem. Mat.* **25** (2013) 739-744
- [21] H.X. Deng, S. Grunder, K.E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gandara, A.C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J.F. Stoddart, O.M. Yaghi, *Science* **336** (2012) 1018-1023
- [22] F. Millange, R. El Osta, M.E. Medina, R.I. Walton, *Crystengcomm* **13** (2011) 103-108
- [23] Z.Y. Guo, H. Wu, G. Srinivas, Y.M. Zhou, S.C. Xiang, Z.X. Chen, Y.T. Yang, W. Zhou, M. O'Keeffe, B.L. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 3178-3181
- [24] P. Dechambenoit, J.R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3249-3265
- [25] Y. Yan, I. Telepeni, S.H. Yang, X. Lin, W. Kockelmann, A. Dailly, A.J. Blake, W. Lewis, G.S. Walker, D.R. Allan, S.A. Barnett, N.R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 4092-4094
- [26] M. Klimakow, P. Klobes, A.F. Thunemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Chem. Mat.* **22** (2010) 5216-5221
- [27] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.O. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, *Science* **329** (2010) 424-428
- [28] K. Sumida, M.R. Hill, S. Horike, A. Dailly, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 15120-15121
- [29] D. Saha, S.G. Deng, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 2670-2678
- [30] K. Koh, A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 4184-4185
- [31] S.Q. Ma, D.F. Sun, J.M. Simmons, C.D. Collier, D.Q. Yuan, H.C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 1012-1016
- [32] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 13850-13851
- [33] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* **319** (2008) 939-943
- [34] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R.D. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103** (2006) 10186-10191
- [35] A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Letters* **6** (2006) 2581-2584
- [36] P.D.C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, *Chem. Commun.* (2006) 959-961
- [37] O.I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. Van Tendeloo, G. Férey, *Chem. Mat.* **17** (2005) 6525-6527
- [38] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* **309** (2005) 2040-2042
- [39] C. Serre, F. Millange, S. Surble, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 6286-6289
- [40] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Edit.* **43** (2004) 6296-6301
- [41] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* **427** (2004) 523-527
- [42] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13519-13526
- [43] S. Onishi, T. Ohmori, T. Ohkubo, H. Noguchi, L. Di, Y. Hanzawa, H. Kanoh, K. Kaneko, *Appl. Surf. Sci.* **196** (2002) 81-88
- [44] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 281-284
- [45] D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **335** (2001) 50-56
- [46] M. Eddaoudi, J. Kim, J.B. Wachter, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4368-4369
- [47] B.L. Chen, M. Eddaoudi, S.T. Hyde, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* **291** (2001) 1021-1023
- [48] S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 2082-2084
- [49] S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science* **283** (1999) 1148-1150
- [50] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J.T. Hupp, O.K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 11887-11894
- [51] K.L. Mulfort, O.K. Farha, C.L. Stern, A.A. Sarjeant, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 3866-3868
- [52] D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T.G. Glover, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106** (2009) 20637-20640
- [53] K. Gedrich, M. Heitbaum, A. Notzon, I. Senkovska, R. Frohlich, J. Getzschmann, U. Mueller, F. Glorius, S. Kaskel, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 2099-2106
- [54] F.A.A. Paz, Y.Z. Khimiyak, A.D. Bond, J. Rocha, J. Klinowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 2823-2828
- [55] L. Cunha-Silva, L. Mafra, D. Ananias, L.D. Carlos, J. Rocha, F.A.A. Paz, *Chem. Mat.* **19** (2007) 3527-3538
- [56] L. Cunha-Silva, S. Lima, D. Ananias, P. Silva, L. Mafra, L.D. Carlos, M. Pillinger, A.A. Valente, F.A.A. Paz, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 2618-2632
- [57] L. Cunha-Silva, D. Ananias, L.D. Carlos, F.A.A. Paz, J. Rocha, *Z. Kristall.* **224** (2009) 261-272
- [58] P. Silva, F. Vieira, A.C. Gomes, D. Ananias, J.A. Fernandes, S.M. Bruno, R. Soares, A.A. Valente, J. Rocha, F.A.A. Paz, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 15120-15138

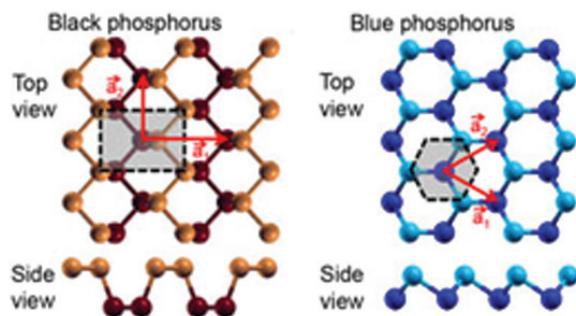
- [59] F.N. Shi, F.A.A. Paz, P. Ribeiro-Claro, J. Rocha, *Chem. Commun.* **49** (2013) 11668-11670
- [60] F.N. Shi, L. Cunha-Silva, R.A.S. Ferreira, L. Mafra, T. Trindade, L.D. Carlos, F.A.A. Paz, J. Rocha, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 150-167
- [61] S.M.F. Vilela, A.D.G. Firmino, R.F. Mendes, J.A. Fernandes, D. Ananias, A.A. Valente, H. Ott, L.D. Carlos, J. Rocha, J.P.C. Tomé, F.A.A. Paz, *Chem. Commun.* **49** (2013) 6400-6402
- [62] S.M.F. Vilela, D. Ananias, A.C. Gomes, A.A. Valente, L.D. Carlos, J.A.S. Cavaleiro, J. Rocha, J.P.C. Tomé, F.A.A. Paz, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 18354-18371
- [63] R.M. Abdelhameed, L.D. Carlos, A.M.S. Silva, J. Rocha, *Chem. Commun.* **49** (2013) 5019-5021
- [64] B.V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J.L. Jordá, H. Garcia, D. Ananias, L.D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 1080-1083
- [65] B.V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, J.L. Jorda, D. Ananias, L.D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 6476-6479
- [66] C.B. Liu, R.A.S. Ferreira, F.A.A. Paz, A. Cadiau, L.D. Carlos, L.S. Fu, J. Rocha, F.N. Shi, *Chem. Commun.* **48** (2012) 7964-7966
- [67] C. Di Nicola, Y.Y. Karabach, A.M. Kirillov, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 221-230
- [68] S. Quaresma, V. André, A.M.M. Antunes, L. Cunha-Silva, M.T. Duarte, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 5007-5017
- [69] J.W. Yoon, Y.K. Seo, Y.K. Hwang, J.S. Chang, H. Leclerc, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, E. Bloch, P.L. Llewellyn, C. Serre, P. Horcajada, J.M. Greneche, A.E. Rodrigues, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 5949-5952
- [70] N. Lamia, M. Jorge, M.A. Granato, F.A.A. Paz, H. Chevreau, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.* **64** (2009) 3246-3259
- [71] L. Bastin, P.S. Barcia, E.J. Hurtado, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues, B.L. Chen, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 1575-1581
- [72] M.P.M. Nicolau, P.S. Barcia, J.M. Gallegos, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues, B.L. Chen, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 13173-13179
- [73] D.M. Fernandes, A.D.S. Barbosa, J. Pires, S.S. Balula, L. Cunha-Silva, C. Freire, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** (2013) 13382-13390
- [74] C.M. Granadeiro, P. Silva, V.K. Saini, F.A.A. Paz, J. Pires, L. Cunha-Silva, S.S. Balula, *Catal. Today* **218** (2013) 35-42

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

CÁLCULOS PREVEÊM NOVA FORMA DE FÓSFORO

No início do ano ficou-se a saber que é possível obter fosforeno (estrutura bidimensional semelhante ao grafeno) através de um processo de *esfoliação* do fósforo preto, que possui uma estrutura hexagonal lamelar semelhante à da grafite. Mais recentemente, investigadores da Universidade de Michigan, EUA, previram a existência de *fósforo azul*, outra forma lamelar, usando cálculos computacionais. Os cálculos sugerem que a nova forma de fósforo terá uma estrutura e propriedades semelhantes à do fósforo preto que poderá ser ideal para uma possível utilização em dispositivos de nanoelectrónica.

O fósforo preto e o denominado fósforo azul são alotropos hexagonais de fósforo feitos de camadas bidimensionais



sobrepostas. No entanto, uma das camadas de fósforo azul tem uma maior semelhança com o grafeno, tornando-a ligeiramente mais achatada que a da correspondente de fósforo preto. Os cálculos realizados por Zhen Zhu e David Tomanek mostram que ambas as formas são igualmente estáveis, mas o fósforo azul pode ter melhores propriedades eléctricas o que o torna mais adequado para aplicações em electrónica bidimensional. Tal como o fósforo preto, deverá ser possível *esfoliar* o fósforo azul para produzir camadas bidimensionais. Esta previsível nova forma alotrópica de fósforo ainda não foi preparada mas os

investigadores sugerem possíveis formas de o fazer.

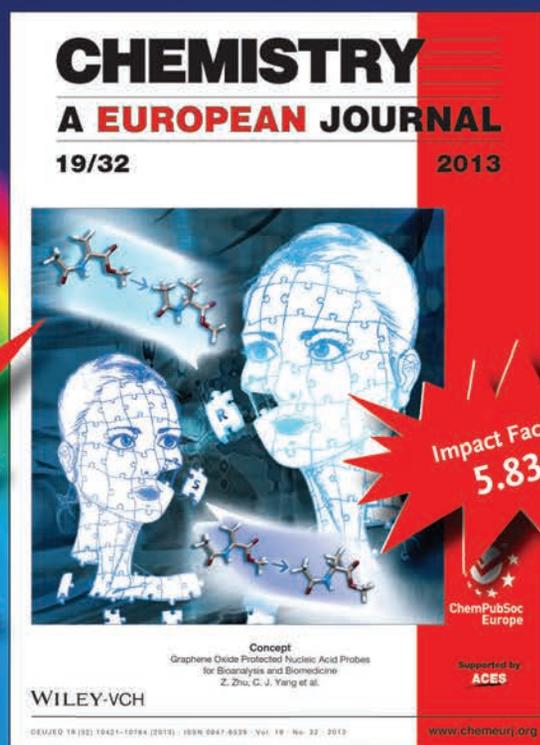
(fontes: <http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/04/model-predicts-blue-phosphorus>; Z. Zhu, D. Tomanek; *Phys. Rev. Lett* **112** (2014) DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.176802)

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

Essential reading for multidisciplinary chemists



The first genuinely multidisciplinary journal



Impact Factor[®]:
5.831

www.chempluschem.org

Editorial Team

Editor: Neville Compton

Deputy Editor: Marisa Spiniello

ChemPlusChem presents multidisciplinary research in a variety of formats:

- Minireviews
- Reviews
- Full Papers
- Communications

Articles in *ChemPlusChem* cover at least two different field of chemistry or one of chemistry and one of another scientific discipline:

- general chemistry
- biotechnology
- organic chemistry
- inorganic chemistry
- physical chemistry
- macromolecular chemistry
- analytical chemistry
- biological chemistry
- organometallic chemistry
- polymer chemistry
- computational chemistry
- environmental chemistry
- materials chemistry
- nanochemistry
- medicinal chemistry
- electrochemistry
- catalysis
- coordination chemistry

manuscript **Xpress**

www.chemeurj.org

Editorial Team

Editor: Neville Compton

Deputy Editors: Anne Deveson and Elisabeth Roedern

*2013 Release of Journal Citation Reports[®]
Source: Thomson Reuters, 2012 Citation Data

ChemPlusChem succeeds the
Collection of Czechoslovak Chemical Communications

A journal of:



ChemPubSoc Europe

an organization comprising 16 European chemical societies

Published by:

WILEY-VCH



PSI-19-58628_gu

Submit now!

A VERSATILIDADE DAS NANO-SÍLICAS: DA CATÁLISE AOS TÊXTEIS FUNCIONAIS

Cristina Freire,* Clara Pereira, Andreia Peixoto, Diana Fernandes

REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto
acfreire@fc.up.pt

The versatility of silica nanoparticles: from catalysis to functional textiles – *Silica nanomaterials have been used in the development of a large variety of products with innovative and unique properties. Their versatility has been highlighted in the design of efficient eco-sustainable catalysts, targeted and controlled drug delivery systems and functional nano-coatings. Their nanoscale dimensions and the presence of silanol groups on their surface allow incorporating new functionalities which are responsible for the diversity of applications.*

This article aims to provide a comprehensive and integrated overview of the importance of silica nanoparticles in key areas of our Society, ranging from Eco-sustainable Catalysis to Functional Textiles. In the first part, the basic principles associated with the processes of fabrication and functionalization of silica nanoparticles are discussed. Subsequently, their importance is highlighted in the framework of a new research area – Nanocatalysis – which aims to bridge the gap between the traditional areas of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Several examples of application of nanosilicas are provided, as homogeneous catalyst supports, in particular oxidovanadium(IV) acetylacetonate which is an excellent homogeneous catalyst for the epoxidation of allylic alcohols and alkenes, as well as intrinsic acid catalysts for the esterification of linoleic acid. In the last section is highlighted the importance of Nanotechnology in Textile Industry, namely on the nanoscale modification of textiles with superamphiphobic, thermochromic and photochromic silica nanoparticles.

Os nanomateriais de sílica têm sido usados no desenvolvimento de uma grande variedade de produtos com propriedades inovadoras e diferenciadas. São exemplos da sua versatilidade a preparação de catalisadores ecossustentáveis eficientes, de sistemas de libertação controlada de fármacos e de nano-revestimentos funcionais. As suas dimensões nanométricas e a presença de grupos silanol na sua superfície possibilitam a incorporação de novas funcionalidades responsáveis pela diversidade de aplicações.

Este artigo pretende fornecer uma visão abrangente da importância das nano-sílicas em sectores cruciais na actualidade, da catálise ecossustentável aos têxteis funcionais. Numa primeira parte referem-se os fundamentos básicos associados aos processos de preparação e funcionalização de nano-sílicas. Posteriormente, faz-se uma contextualização da sua importância numa nova área de investigação – a nanocatálise – que pretende estabelecer uma ponte de ligação entre as áreas tradicionais de catálise homogénea e heterogénea. São apresentados exemplos de aplicação das nano-sílicas, quer como suportes de catalisadores homogéneos, nomeadamente do acetilacetato de oxovanádio(IV), um catalisador homogéneo excelente para a epoxidação de álcoois alílicos e alcenos, quer como catalisadores intrínsecos ácidos na esterificação do ácido linoleico. Na última secção é realçada a importância da nanotecnologia na indústria têxtil, nomeadamente na modificação à nanoescala de têxteis com nano-sílicas super-anfífilicas, termocrómicas e fotocromáticas.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os materiais de sílica com dimensões nanométricas têm conquistado novos horizontes em diversas áreas científicas e tecnológicas nomeadamente em Química dos Materiais, Medicina, Biologia, entre outras [1]. Em particular, estes apresentam enormes potencialidades no desenvolvimento de produtos avançados e inovadores nomeadamente na produção de catalisadores eficientes e recicláveis [2], nano-revestimentos funcionais (têxteis, tintas) [3], biossensores, sistemas de libertação controlada de fármacos [4], entre outros. As dimensões nanométricas das nanopartículas de sílica, a sua elevada razão área superficial/volume e a presença de grupos silanol na sua superfície que permitem a incorporação de diversas funcionalidades são algumas das propriedades responsáveis pela versatilidade e multiplicidade de aplicações [1,5].

1.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

As nanopartículas de sílica podem ser preparadas por diversos métodos dos quais se destacam o processo *sol-gel* e o processo de *microemulsão inversa* [6]. O processo *sol-gel*, também conhecido por método de Stöber, foi inicialmente desenvolvido por Stöber, em 1968, e consiste na hidrólise controlada e condensação de um precursor de sílica (alcóxido de silício) numa solução de água/etanol usando amoníaco como catalisador alcalino. A preparação de nanopartículas de sílica com estrutura porosa requer a adição de um agente tensoactivo durante o processo de hidrólise/condensação, que é removido no passo final de síntese por calcinação ou extracção com solvente. A morfologia das partículas, tamanho e porosidade podem ser modificados por variação das condições de reacção nomeadamente tipo/concentração do precursor de sílica, tipo/concentração de agente tensoactivo, pH, solvente, temperatura e tempo de

reacção. No processo de microemulsão inversa, gotículas de água de dimensões nanométricas são rodeadas por moléculas de um agente tensoactivo presentes numa fase orgânica, originando uma microemulsão. O precursor de sílica sofre hidrólise/condensação dentro das gotículas, que actuam como nano-reactores, regulando a cinética das reacções de nucleação e crescimento das partículas. Este método proporciona um maior controlo do tamanho de partícula e da distribuição de tamanhos relativamente ao processo de sol-gel, especialmente para partículas com dimensões inferiores a 100 nm.

1.2. FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

A química de superfície das nanopartículas de sílica é governada pela reactividade dos grupos silanol, que permitem introduzir novas funcionalidades, nomeadamente moléculas orgânicas e complexos de metais de transição.

As nanopartículas de sílica podem ser funcionalizadas por dois processos: método de *co-condensação* e método de *post-grafting* [5]. O método de *co-condensação* consiste na preparação das nanopartículas de sílica e funcionalização simultânea com um composto orgânico (ex: organossilano bifuncional), num único passo que envolve a hidrólise e condensação conjunta do precursor de sílica e do composto orgânico. A funcionalização por *post-grafting* consiste na imobilização da molécula orgânica na nano-sílica, após a sua síntese.

A metodologia de funcionalização por *co-condensação* apresenta diversas vantagens relativamente ao processo de *post-grafting*: é um processo mais rápido num único passo, origina uma distribuição mais uniforme dos grupos funcionais e previne a obstrução dos poros do nanomaterial. Contudo, pode induzir um maior grau de desordem estrutural do nanomaterial especialmente quando se adiciona um elevado teor de agente funcionalizante ou compostos orgânicos volumosos ao meio reaccional. Por outro lado, no caso da preparação de nano-sílicas porosas, este processo requer condições suaves para remoção do agente tensoactivo, nomeadamente a extracção com solvente de modo a preservar a integridade do material.

Este artigo pretende fornecer uma visão transversal e integradora da importância das nanopartículas de sílica nas áreas de catálise ecossustentável e têxteis funcionais, dois sectores fundamentais da nossa sociedade.

2. CATÁLISE

A catálise é um dos pilares fundamentais da indústria química e petroquímica, com um papel preponderante na síntese de produtos químicos e no desenvolvimento de novos processos ecossustentáveis. Actualmente mais de 90% dos processos químicos mundiais são governados por tecnologias catalíticas [7].

A partir de meados do século XX, surgiu na nossa sociedade uma preocupação crescente com a protecção do meio

ambiente e com a poupança energética, o que impulsionou uma mudança de paradigma em catálise. Os conceitos de sustentabilidade, eficiência energética, reciclagem e redução de resíduos tornaram-se imperativos na busca de novos processos catalíticos menos poluentes e economicamente viáveis.

A abordagem tradicional da catálise subdivide os catalisadores em dois tipos principais: *catalisadores homogéneos* e *catalisadores heterogéneos* [7]. Os catalisadores homogéneos são espécies moleculares ou complexos de metais de transição solúveis no meio reaccional, enquanto os catalisadores heterogéneos são sólidos insolúveis porosos ou não porosos com dimensões micrométricas. As propriedades mais importantes dos catalisadores homogéneos são a sua elevada actividade e (enantio)selectividade químicas. Pelo contrário, os catalisadores heterogéneos tradicionais apresentam em norma, menores actividades e selectividades que os catalisadores homogéneos, devido à sua estrutura mais complexa e difícil de modificar por processos de síntese, e devido à existência de restrições difusionais relacionadas com a sua porosidade. Contudo, apesar destas limitações, estes apresentam elevada estabilidade e são facilmente recicláveis, sendo por isso a primeira opção em processos químicos industriais.

Consequentemente, têm sido desenvolvidos diversos processos para transformar catalisadores homogéneos em catalisadores heterogéneos, de modo a aumentar a sua estabilidade química e facilitar a sua separação e reutilização, com o intuito de produzir catalisadores economicamente viáveis e desenvolver processos catalíticos ecossustentáveis. Um desses processos consiste na imobilização de catalisadores homogéneos em suportes, nomeadamente polímeros e materiais sólidos porosos, tais como sílicas mesoporosas, carvões activados, argilas e zeólitos, originando os denominados *catalisadores híbridos*.

Actualmente, na era da nanociência e da nanotecnologia, os materiais com dimensões nanométricas têm assumido especial relevância como alternativas ecossustentáveis aos catalisadores heterogéneos tradicionais, podendo ser usados quer como *catalisadores intrínsecos* quer como nano-suportes para a imobilização de complexos de metais de transição. O seu desempenho catalítico promissor deve-se essencialmente à redução das suas dimensões para uma escala nanométrica, o que origina um aumento considerável da razão área superficial/volume. Por outro lado, os nanomateriais podem ser facilmente dispersos no meio reaccional, permitindo que os centros activos do catalisador estejam facilmente acessíveis a todos os reagentes e superando as limitações difusionais associadas aos catalisadores heterogéneos tradicionais.

Estes novos catalisadores recicláveis com dimensões nanométricas constituem um exemplo da nova geração de *nanocatalisadores* que surgiram nas últimas décadas e que revolucionaram a área da catálise. As actividades e selectividade deste tipo de nanocatalisadores podem ser optimizadas através da modelação das suas propriedades físicas e

químicas nomeadamente das suas dimensões, morfologia e composição química.

Neste contexto surgiu uma nova área de investigação – a nanocatálise – que pretende estabelecer uma ponte de ligação entre as duas áreas tradicionais em catálise – a catálise homogénea e a catálise heterogénea (Figura 1).



Figura 1 – Nanocatálise: uma ponte de ligação entre catálise homogénea e heterogénea (reproduzido de [9])

Nesta secção serão apresentados alguns exemplos da importância das nano-sílicas em catálise: (i) como suportes de catalisadores homogéneos, demonstrado com o complexo acetilacetato de oxovanádio(IV), $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, que é um excelente catalisador homogéneo em reações de epoxidação de álcoois alílicos e alcenos e (ii) como catalisadores intrínsecos em reações de esterificação.

2.1. A NANO-SÍLICA COMO SUPORTE DE CATALISADORES HOMOGÉNEOS

Os materiais sólidos porosos têm assumido um papel de destaque como suportes catalíticos para a imobilização de complexos metálicos por ligação covalente, por interação não covalente ou por encapsulação [7,8]. A imobilização por ligação covalente tem sido a metodologia preferida uma vez que origina catalisadores híbridos mais robustos.

De entre os diversos tipos de materiais sólidos porosos destacam-se as sílicas mesoporosas devido à sua elevada área superficial, estabilidades térmica e química e presença de grupos silanol na sua superfície que permitem introduzir novas funcionalidades, nomeadamente moléculas bifuncionais, que facilitam a imobilização covalente de complexos metálicos [9].

Nesta secção será dado especial enfoque ao trabalho desenvolvido pelo nosso grupo de investigação no *design* de novos catalisadores híbridos com dimensões micro- e nanométricas preparados por imobilização de complexos de metais de transição em materiais de sílica mesoporosos e nanomateriais. A importância do *design* de novos catalisadores híbridos para o desenvolvimento de processos catalí-

ticos mais eficientes e ecossustentáveis será ilustrada para o caso particular do complexo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

A espiral apresentada na Figura 2 ilustra essa viagem descendente através do universo de catalisadores híbridos de dimensões micro- e nanométricas, tendo como centro da espiral o catalisador $[\text{VO}(\text{acac})_2]$. Iniciou-se a ancoragem

do complexo em suportes de dimensões micrométricas – duas argilas, uma argila porosa heteroestrutural e uma sílica mesoporosa – diminuindo-se progressivamente as dimensões do suporte até aos nanomateriais – nanopartículas magnéticas revestidas com sílica e nanopartículas de sílica. A espiral também ilustra outros tipos de catalisadores híbridos baseados em complexos de metais de transição suportados em zeólitos, carvão activado e nanotubos de carbono.

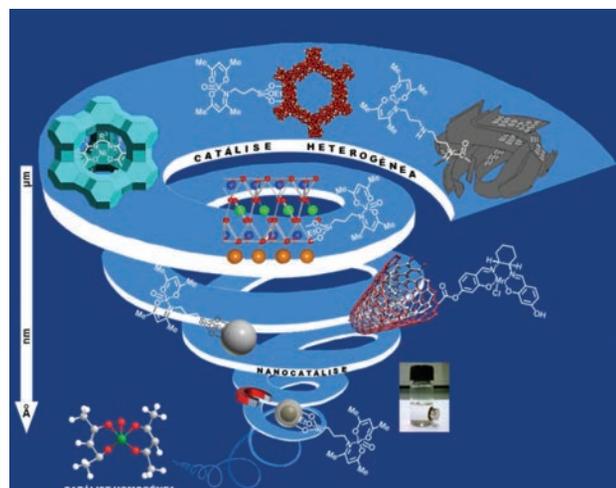


Figura 2 – Evolução do conceito de catalisadores híbridos recicláveis de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$: da micro- à nano-escala (reproduzido da ref. 9)

O complexo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ foi imobilizado covalentemente na laponite e na montemorilonite-K10 [10], numa argila porosa heteroestrutural (PCH) [11], na sílica mesoporosa SBA-15 [11], em nanopartículas de sílica com propriedades magnéticas (nanopartículas de maguemite revestidas

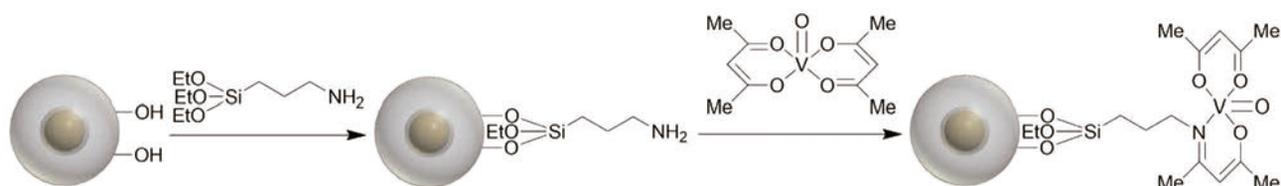


Figura 3 – Representação esquemática da imobilização do $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ em nanopartículas de sílica magnéticas previamente funcionalizadas com APTES (adaptado de [7])

com sílica (MNPs), diâmetro médio ≈ 240 nm [12] e em nanopartículas de sílica (diâmetro médio ≈ 45 nm) [13]. A metodologia de imobilização seleccionada consistiu na funcionalização prévia dos suportes com o organossilano 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) seguida da ancoragem do complexo. A imobilização de APTES no suporte ocorreu por reacção entre os grupos hidroxilo do suporte e os grupos etoxilo do organossilano, enquanto a imobilização do complexo ocorreu por reacção de condensação de Schiff entre os grupos amina do APTES e o grupo carbonilo do ligando acetilacetato (Figura 3).

O teor de vanádio em cada um dos catalisadores híbridos foi determinado por espectroscopia de emissão atómica por plasma induzido (ICP-AES) de modo a aferir a eficiência de imobilização do complexo. Verificou-se que o teor de vanádio dependeu do tipo de suporte, diminuindo na seguinte ordem: nano-sílica ($295 \mu\text{mol/g}$) > SBA-15 ($137 \mu\text{mol/g}$) \approx K10 ($132 \mu\text{mol/g}$) > Laponite ($123 \mu\text{mol/g}$) > PCH ($86 \mu\text{mol/g}$) > MNPs ($35 \mu\text{mol/g}$). Consequentemente, obteve-se a maior eficiência de ancoragem no caso do complexo imobilizado na nano-sílica devido à sua maior razão área superficial/volume.

Os materiais híbridos foram testados como catalisadores na epoxidação do geraniol, à temperatura ambiente, em diclorometano e usando como oxidante o hidroperóxido de *tert*-butilo (Figura 4).

Todos os catalisadores apresentaram elevada regioselectividade para o 2,3-epoxigeraniol (81–99%), sendo na maioria dos casos comparável à da reacção em fase homogénea (100%); contudo, as suas actividades catalíticas dependeram do tipo de suporte e das suas dimensões.

De entre os catalisadores híbridos de dimensões micrométricas – *catalisadores híbridos heterogéneos* – verificou-se que o complexo ancorado na argila K10 funcionalizada com grupos amina foi o mais eficiente, originando uma conversão de geraniol idêntica à do catalisador homogéneo (100%) e apresentando uma estabilidade elevada após a sua reutilização em quatro ciclos sucessivos [10]. No entanto, para todos os catalisadores micrométricos os tempos de reacção foram muito superiores aos observados nas reacções em fase homogénea (48 h vs. 0,25–0,5 h), devido a limitações de difusão do substrato e do oxidante até aos centros activos.

A imobilização do complexo nas nanopartículas de sílica magnéticas (MNPs) com ~ 240 nm de diâmetro levou à redução do tempo de reacção de 48 h para 30 h, com uma conversão total do substrato (100%) e um rendimento de 2,3-epoxigeraniol muito elevado (96%) [12]. O nano-suporte magnético também possibilitou a fácil recuperação do catalisador no final da reacção por separação magnética. Este processo de separação é vantajoso face aos procedimentos tradicionais de separação (filtração, centrifugação), uma vez que é um processo mais rápido e minimiza as per-

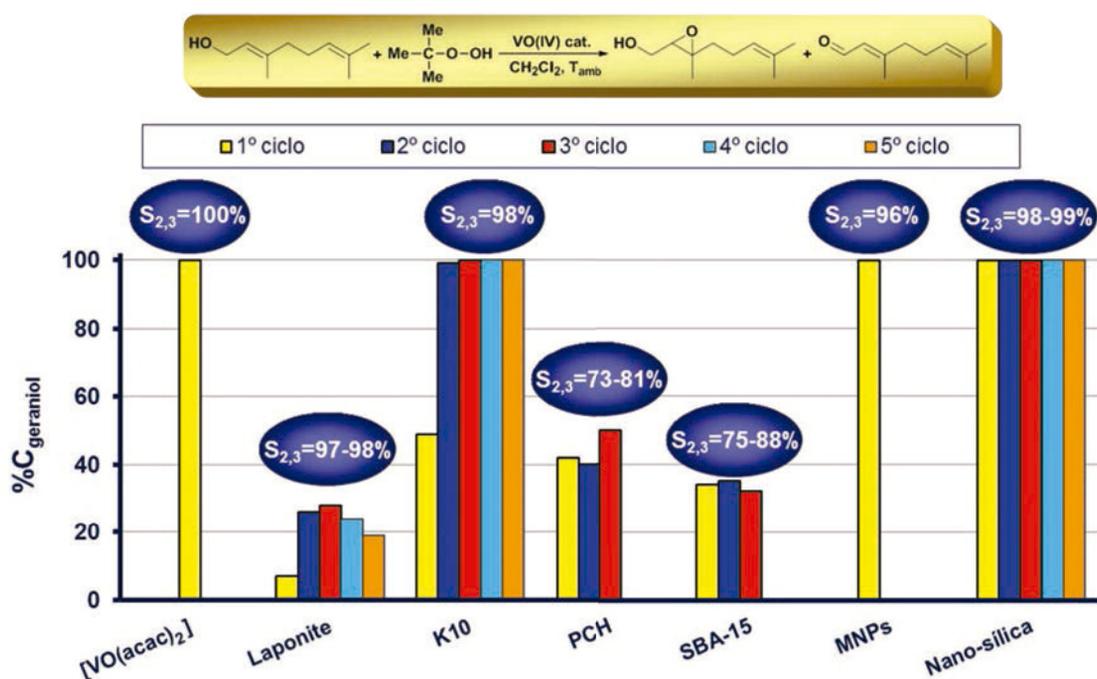


Figura 4 – Desempenho dos catalisadores de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ em fase homogénea e heterogénea na epoxidação do geraniol

das de massa de catalisador e a necessidade de utilização de solventes adicionais.

A redução das dimensões do suporte para tamanhos inferiores a 100 nm teve um papel preponderante no teor de complexo imobilizado e na velocidade de reacção. O complexo imobilizado nas nanopartículas de sílica de ~45 nm foi o catalisador mais eficiente, originando 100% de conversão de substrato em 2,3-epoxigeraniol, após 2 h, com 99% de selectividade [13]. Por outro lado, este catalisador apresentou uma estabilidade elevada quando reutilizado em ciclos catalíticos sucessivos, mantendo a sua eficiência catalítica após quatro ciclos. A melhoria do desempenho deste nanocatalisador híbrido foi atribuída às dimensões nanométricas do suporte, que promoveram o aumento da dispersão dos centros activos cataliticamente no meio reaccional e do teor de complexo ancorado.

Os resultados obtidos evidenciaram a importância dos suportes nanométricos relativamente aos suportes micrométricos para o desenvolvimento de novos catalisadores recicláveis ecossustentáveis que permitam ultrapassar as fronteiras entre os catalisadores homogéneos e heterogéneos.

2.2. A NANO-SÍLICA COMO CATALISADOR INTRÍNSECO

Uma excelente forma de desenvolver catalisadores heterogéneos com propriedades ácidas consiste na modificação da superfície de materiais sólidos que possuam resistência térmica, estabilidade química e área superficial elevadas, de modo a proporcionar uma elevada dispersão e quantidade de centros activos cataliticamente.

A presença de grupos silanol na superfície das sílicas permite a ancoragem covalente de diversos tipos de moléculas orgânicas, das quais se destacam os organossilanos. A bifuncionalidade dos organossilanos permite introduzir uma vasta variedade de grupos funcionais que podem ser activos em várias reacções catalíticas, nomeadamente, em reacções de condensação aldólica, adições nucleofílicas, hidrólise, acilações, etc. [14].

Das várias aplicações catalíticas conhecidas, as reacções de esterificação catalisadas por ácidos são das mais exploradas pela sua importância na transformação de ácidos gordos e álcoois para a produção de ésteres com inúmeras aplicações em química fina e na produção de produtos químicos de uso comum [15]. A maioria das reacções de esterificação utiliza os catalisadores ácidos homogéneos mais convencionais, os ácidos minerais. No entanto, existem vários problemas associados à sua utilização, que incluem a dificuldade de separação do meio reaccional, a necessidade de neutralização e a impossibilidade de reutilização. Consequentemente, continua a ser crucial o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogéneos que apresentem elevada eficiência catalítica e evitem os problemas associados à utilização dos catalisadores ácidos homogéneos.

Neste sentido, preparou-se uma série de catalisadores ácidos heterogéneos a partir de nano-sílicas funcionalizadas

com o grupo ácido sulfónico, utilizando diferentes estratégias de funcionalização *post-grafting*: (i) funcionalização num passo único e (ii) funcionalização em dois passos.

Na funcionalização num único passo utilizaram-se dois procedimentos. No primeiro procedimento fez-se reagir a nano-sílica com uma β -sultona perfluorada (Figura 5a). A funcionalização directa com o ácido perfluoro-alcano sulfónico consiste em fazer reagir, sob condições anidras e em atmosfera inerte, o precursor cíclico do ácido sulfónico da β -sultona (1,2,2-trifluoro-2-hidroxi-1-trifluorometileno) com os grupos silanol da sílica, promovendo a abertura do anel sultona e a formação de uma ligação covalente entre os grupos silanol da nano-sílica e o grupo perfluoro-alcano sulfónico [16].

Outro processo de funcionalização da nano-sílica com grupo ácido sulfónico num só passo, consistiu na organossililação da nano-sílica recorrendo a um organossilano que contém na sua estrutura um grupo clorossulfónico (2-(4-clorossulfonilfenil) etiltrimetoxissilano, CSPTMS) que é facilmente hidrolisado no meio reaccional, dando origem a um ácido sulfónico aromático sem qualquer reacção adicional (Figura 5b).

A funcionalização da nano-sílica em vários passos envolveu um primeiro passo de sililação com organossilanos contendo grupos funcionais fenilo e tiol, que foram posteriormente convertidos em ácidos sulfónicos [17]. Neste método, constituído por dois passos, a percentagem de locais ácidos activos cataliticamente depende da eficiência do primeiro passo de sililação.

A introdução dos grupos ácido sulfónico aromáticos no nanomaterial de sílica foi também efectuada seguindo uma metodologia em dois passos através da organossililação com feniltrietoxissilano (PhTES) e feniltrimetoxissilano (PhTMS) seguida de uma reacção de clorossulfonação (Figuras 5c e 5d, respectivamente). Neste caso, foram seleccionados dois tipos de organossilanos que diferem no grupo alcóxilo ligado ao silício, etoxilo (PhTES) e metoxilo (PhTMS). Assim, esta escolha permitiu também avaliar o efeito do grupo alcóxilo na eficiência da organossililação e consequentemente na acidez do material preparado.

A funcionalização da nano-sílica com grupos ácido propil-sulfónico foi efectuada recorrendo a dois métodos diferentes, com o objectivo de comparar a eficiência dos dois métodos na preparação dos catalisadores ácidos sólidos. O primeiro passo consistiu na sililação da sílica com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS) para a introdução do grupo tiol -SH na superfície da nano-sílica [18], que posteriormente foi oxidado a ácido sulfónico usando como oxidantes peróxido de hidrogénio [19], ou ácido nítrico [20] (Figuras 5e e 5f, respectivamente). O grupo tiol introduzido na superfície da nano-sílica foi ainda transformado em ácido sulfónico por reacção com o ácido clorossulfónico, segundo um procedimento descrito na literatura (Figura 5g) [21].

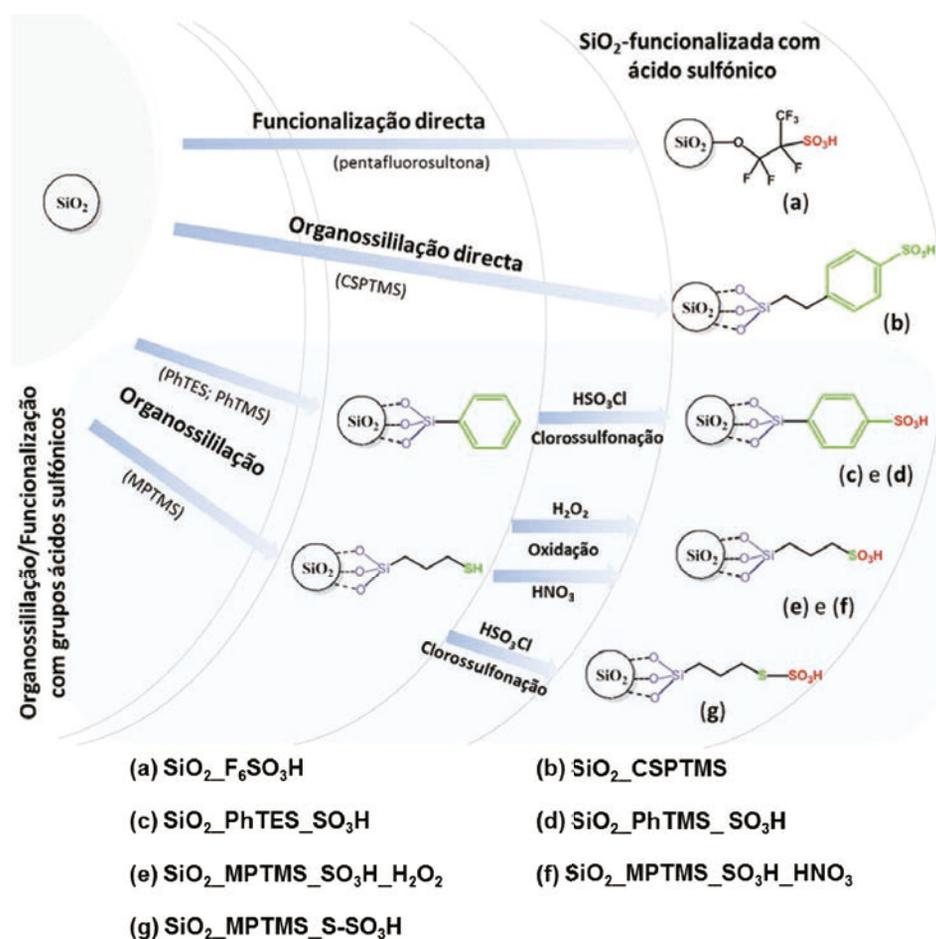


Figura 5 – Esquema representativo dos métodos de funcionalização de nano-sílicas

A caracterização das nano-sílicas ácidas foi efectuada por espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) e a respectiva acidez foi estimada recorrendo às medições de pH_{pzc} (pH no ponto de carga nula) das suspensões em água usando concentrações em massa diferentes (2, 4 e 6% m/m): os resultados obtidos apresentam-se resumidos na Tabela 1.

A caracterização por XPS permitiu concluir que todas as funcionalizações ocorreram com sucesso dada a presença de enxofre na superfície da sílica. As nano-sílicas que apresentaram maiores quantidades superficiais de S (0,9–1,8 mmol/g) foram: SiO₂-CSPTMS (ensaio 3), SiO₂-PhTMS-SO₃H (ensaio 5) e SiO₂-MPTMS-S-SO₃H (ensaio 8), nes-

Tabela 1 – Resultados da caracterização por XPS, medição do pH_{pzc} e valores da percentagem de conversão (%C) na reacção de esterificação do ácido linoleico na presença de metanol

Ensaio	Catalisadores	Análise elementar por XPS (mmol/g)			pH_{pzc}	Catálise %C ^a
		C	Si	S		
1	SiO ₂	4,6	8,5	-	8,9	5
2	SiO ₂ -F ₆ SO ₃ H (a)	10,8	6,8	0,5	1,8	100
3	SiO ₂ -CSPTMS (b)	38,4	4,3	1,2	2,0	100
4	SiO ₂ -PhTES-SO ₃ H (c)	10,1	8,7	0,4	3,1	83
5	SiO ₂ -PhTMS-SO ₃ H (d)	11,0	7,7	0,9	1,1	100
6	SiO ₂ -MPTMS-SO ₃ H-H ₂ O ₂ (e)	6,7	9,9	0,1	3,7	70
7	SiO ₂ -MPTMS-SO ₃ H-HNO ₃ (f)	11,0	8,3	0,5	3,8	51
8	SiO ₂ -MPTMS-S-SO ₃ H (g)	12,9	7,0	1,8	2,2	95

^a A conversão de ácido linoleico a éster metílico foi calculada após 6 h de reacção. MeOH:ácido linoleico = 30:1; 10% de catalisador.

te último caso devido provavelmente à presença de dois átomos de S por molécula de organossilano. Todos estes nanomateriais apresentaram valores de pH_{pzc} inferiores a 2,2, com excepção da nano-sílica $\text{SiO}_2\text{-F}_6\text{SO}_3\text{H}$ (entrada 2), que apesar de apresentar uma quantidade de S de 0,5 mmol/g (provavelmente devido à elevada quantidade de flúor existente, 7,7 mmol/g), apresenta também um dos valores mais baixos de pH_{pzc} (1,8).

Assim, não se detectou nenhuma relação entre o teor superficial de S e a metodologia de funcionalização usada já que os catalisadores com maiores quantidades de S e valores de $\text{pH}_{\text{pzc}} < 2,2$ foram obtidos quer por funcionalização num passo único – nano-sílicas $\text{SiO}_2\text{-CSPTMS}$ e $\text{SiO}_2\text{-F}_6\text{SO}_3\text{H}$ – quer por funcionalização em dois passos – $\text{SiO}_2\text{-PhTMS-SO}_3\text{H}$ e $\text{SiO}_2\text{-MPTMS-S-SO}_3\text{H}$.

Os resultados de XPS mostraram ainda que a silição com PhTMS foi mais eficiente relativamente à realizada com PhTES, uma vez que a quantidade de enxofre superficial foi superior. Estes resultados estão ainda de acordo com os valores de pH_{pzc} obtidos, já que a nano-sílica $\text{SiO}_2\text{-PhTMS-SO}_3\text{H}$ apresentou um $\text{pH}_{\text{pzc}} < 2$ (ensaio 5), enquanto na nano-sílica $\text{SiO}_2\text{-PhTES-SO}_3\text{H}$ o $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,1$ (ensaio 4).

As nano-sílicas funcionalizadas com grupos ácido propil-sulfónico apresentaram um teor de enxofre superficial inferior, confirmando um baixo teor de acidez com valores de $\text{pH}_{\text{pzc}} > 3$. Comparando os métodos de oxidação usados para converter os grupos -SH em ácidos sulfónicos (Figuras 5e e 5f), concluiu-se que o H_2O_2 (ensaio 6) demonstrou ser o oxidante mais eficaz na conversão dos grupos tiol comparativamente ao HNO_3 (ensaio 7). Como os valores de pH_{pzc} foram semelhantes para as duas nano-sílicas e o material oxidado com HNO_3 apresentou uma maior quantidade de S, pode concluir-se que existe enxofre na forma reduzida (-SH) neste material que não contribui para a sua acidez.

A avaliação da actividade catalítica das nano-sílicas ácidas foi feita na reacção de esterificação do ácido linoleico na presença de metanol, a 120 °C; os resultados obtidos para a conversão do ácido linoleico após 6 h apresentam-se resumidos na Tabela 1.

Tal como seria de esperar os catalisadores ácidos que promoveram a conversão total do ácido linoleico (%C) apresentaram valores de pH_{pzc} inferiores a 2,0: $\text{SiO}_2\text{-PhTMS-SO}_3\text{H}$ (ensaio 5), $\text{SiO}_2\text{-CSPTMS}$ (ensaio 3) e $\text{SiO}_2\text{-F}_6\text{SO}_3\text{H}$ (ensaio 2). O catalisador $\text{SiO}_2\text{-MPTMS-S-SO}_3\text{H}$ (ensaio 8), apresentou $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2,2$ e um valor de %C de 95%. Todos os restantes catalisadores com menores quantidades superficiais de S e valores de $\text{pH}_{\text{pzc}} > 3,0$ apresentaram %C inferiores e compreendidas entre 50-83 %.

Tal como referido anteriormente, não foi possível estabelecer uma relação entre actividade catalítica e metodologia de funcionalização, pois obtiveram-se %C de 100% com catalisadores preparados pelas duas metodologias utiliza-

das. No entanto, convém referir que os catalisadores menos eficientes foram as nano-sílicas funcionalizadas com grupos ácido sulfónico obtidas por oxidação de grupos mercaptopropilo (ensaios 6 e 7).

A reutilização dos catalisadores ácidos foi testada em vários ciclos nas mesmas condições experimentais usadas no 1º ciclo catalítico e os resultados encontram-se resumidos na Figura 6. É possível observar que os catalisadores perderam actividade catalítica no segundo ciclo de reacção, sendo para alguns deles (c,d,f) uma perda substancial, traduzindo-se numa %C < 50 %. No 3º ciclo de reutilização apenas o catalisador $\text{SiO}_2\text{-CSPTMS}$ manteve a sua actividade catalítica permitindo atingir uma %C > 90 %, que decresceu para um valor inferior a 50 % somente após o 6º ciclo de reutilização. A perda de actividade catalítica das várias nano-sílicas pode estar relacionada com a baixa estabilidade térmica associada ao grupo sulfónico nas condições de meio reaccional.

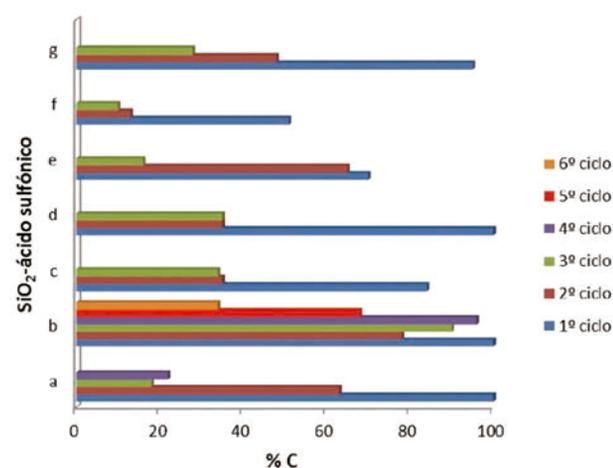


Figura 6 – Ciclos de reutilização dos nanocatalisadores de sílica funcionalizados com grupos ácido sulfónico na reacção de esterificação do ácido linoleico

3. TÊXTEIS FUNCIONAIS E TÉCNICOS

Um outro nicho tecnológico em que os materiais de sílica têm vindo a ser aplicados é na indústria têxtil e do vestuário, para diferentes áreas de comercialização, desde o desporto e decoração até à protecção e transporte. A incorporação de materiais de sílica mesoporosos em substratos têxteis nomeadamente após derivatização com outros grupos funcionais permite conferir um melhor desempenho e/ou novas funcionalidades de valor acrescentado às peças de vestuário, nomeadamente propriedades de super-hidrofobicidade/super-oleofobicidade, termocromismo, fotocromismo, retardância à chama, propriedades anti-microbianas, entre outras [4, 22]. Aos têxteis resultantes que para além das suas características tradicionais estéticas e decorativas apresentam um desempenho funcional face a vários estímulos externos dá-se o nome de *têxteis funcionais*.

Nas últimas décadas, com os avanços da nanotecnologia, tem havido uma preocupação crescente com a redução das dimensões dos materiais incorporados nos têxteis com o objectivo de proporcionar maior conforto, leveza e flexi-

bilidade, sem comprometer o aspecto e o toque. Por outro lado, esses avanços têm motivado a criação de novos produtos têxteis e peças de vestuário com propriedades inovadoras e cada vez mais diferenciadas.

Nesse contexto, a modificação à nano-escala de substratos têxteis com nanopartículas de sílica constitui uma estratégia promissora para produzir produtos têxteis e peças de vestuário com novas funcionalidades e, simultaneamente, com maiores resistências química e mecânica [23]. Os nanomateriais podem ser introduzidos durante o processo de fiação da fibra, no processo de formação do tecido ou malha ou na etapa de acabamento e/ou confecção [24]. Nesta secção serão apresentados diversos exemplos que ilustram a importância das nanopartículas de sílica para a produção de uma nova geração de têxteis funcionais e inteligentes com propriedades super-hidrofóbicas e super-oleofóbicas, termocromismo e fotocromismo.

Os têxteis funcionais podem ser produzidos a partir da incorporação de nanomateriais de sílica por duas estratégias distintas: (i) incorporação direta de nano-sílicas com propriedades intrínsecas no substrato têxtil, sendo elas próprias os agentes funcionais, ou (ii) utilização de nano-sílicas como suportes para imobilização do agente funcional e incorporação posterior do nanomaterial híbrido no substrato têxtil; esta última estratégia é geralmente adoptada quando o agente funcional não contém grupos químicos que possam reagir directamente com a fibra ou apresenta estabilidades química e térmica reduzidas.

3.1. A NANO-SÍLICA COMO AGENTE FUNCIONAL

Foram produzidos novos substratos de algodão com *propriedades super-hidrofóbicas e super-oleofóbicas* (traduzidas por um ângulo de contacto entre a gota de água ou óleo e a superfície do substrato igual ou superior a 150°) através de um novo processo mais simples e eficiente, em um único passo [23]. Esse processo consistiu na preparação de nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas com grupos fluoroalquilo e a sua incorporação simultânea no substrato têxtil. Esse processo ocorreu por *reacção de co-condensação* entre um precursor de sílica – o tetraetilortossilicato (TEOS) – e um organossilano contendo grupos fluoroalquilo – o tridecafluorooctiltrióxissilano (F13) –, em condições alcalinas, na presença do algodão. Foi adicionado um agente tensoactivo – cloreto de hexadeciltrimetilamónio (CTAC) – ao meio reaccional de modo a conferir porosidade às nanopartículas de sílica formadas (Figura 7).

Através das técnicas de microscopia electrónica de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM) verificou-se que as nanopartículas de sílica preparadas na ausência do tecido apresentavam morfologia esférica, com um diâmetro médio de ~45 nm e uma estrutura mesoporosa (Figura 8A). Também foi possível comprovar que o revestimento das fibras de algodão com as nanopartículas de sílica híbridas mesoporosas foi bem sucedido, o que se traduziu numa distribuição uniforme das nanopartículas à superfície das fibras (Figura 8B). O aumento da proporção entre F13 e o TEOS durante o processo de co-condensação de 1:10 para

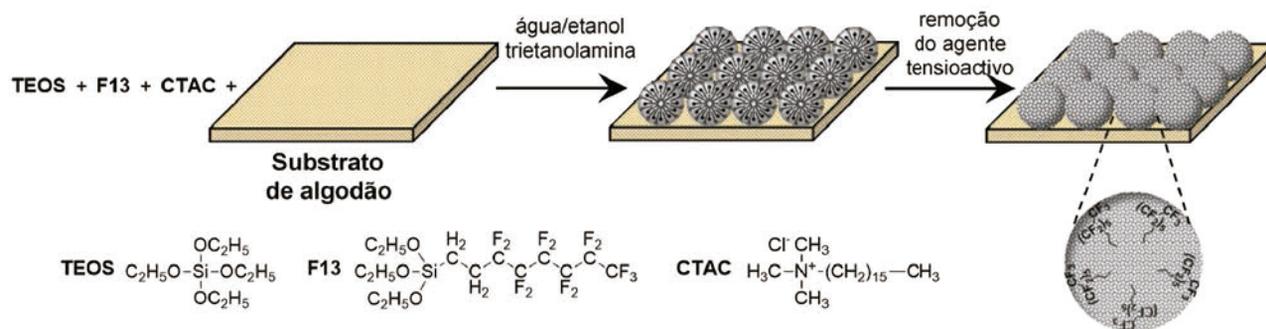


Figura 7 – Esquema representativo do processo de funcionalização do substrato de algodão com nanopartículas de sílica mesoporosas derivatizadas com grupos fluoroalquilo (adaptado de [23])

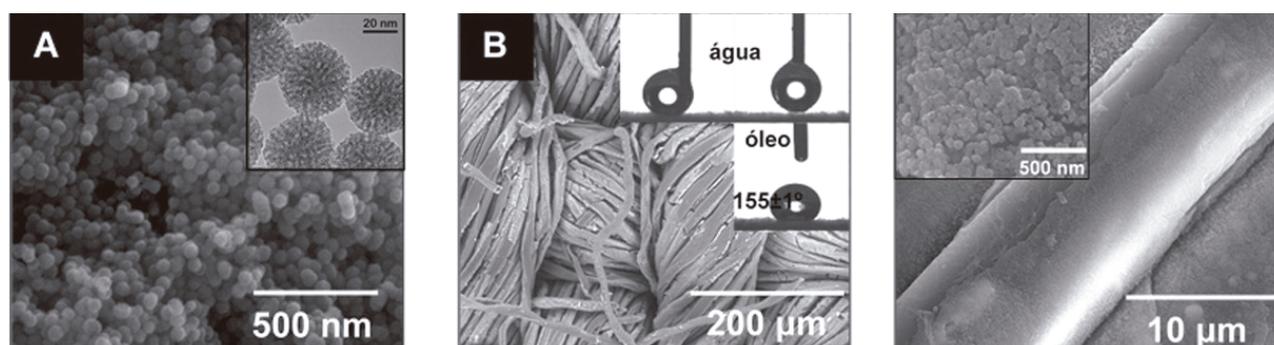


Figura 8 – (A) Imagens obtidas por SEM e TEM (canto superior direito) das nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas com F13, preparadas na ausência do substrato têxtil. (B) Micrografias do têxtil funcionalizado obtidas por SEM e medição dos ângulos de contacto de uma gota de água e óleo sobre a superfície do substrato

1:5 e 1:3 levou a uma distribuição mais uniforme das nanopartículas pela superfície das fibras.

As técnicas de microanálise de raios X, espectroscopia de infravermelho e XPS comprovaram a existência dos grupos fluoroalquilo nas nanopartículas de sílica incorporadas nos substratos de algodão. As propriedades de repelência à água e ao óleo foram avaliadas através da medição dos ângulos de contacto entre uma gota de água ou óleo e a superfície do substrato, respectivamente. As propriedades mais promissoras foram obtidas para o têxtil funcionalizado usando uma proporção de F13:TEOS de 1:5, que apresentou um comportamento super-anfifóbico, isto é, que apresentou simultaneamente características super-hidrofóbicas (ângulo de contacto impossível de determinar devido à gota de água não depositar sobre a superfície da fibra, permanecendo agarrada à agulha) e super-oleofóbicas com um ângulo de contacto de 155°. O aumento da rugosidade superficial conferida pelas nanopartículas mesoporosas e a presença dos grupos fluoroalquilo hidro-/oleofóbicos foram os factores responsáveis por estes resultados promissores.

3.2. A NANO-SÍLICA COMO SUPORTE DE AGENTES FUNCIONAIS

As nanopartículas de sílica também podem ser funcionalizadas com compostos orgânicos ou inorgânicos que mudam de cor de forma reversível por acção de um estímulo externo, como por exemplo por variação de temperatura, de modo a conferir *propriedades termocrómicas* ao vestuário [25]. A imobilização desses compostos em materiais de sílica e a subsequente incorporação em substratos têxteis são processos inovadores, uma vez que permitem aumentar a estabilidade química do composto termocrómico assim como a sua resistência à lavagem (durabilidade da cor) [22, 25]. Por outro lado possibilitam a incorporação de compostos que não contenham grupos funcionais que possam reagir diretamente com os grupos existentes na superfície das fibras.

Nesse contexto, foram preparadas nanopartículas de sílica termocrómicas através de duas estratégias distintas: (i) por síntese prévia da nano-sílica seguida da sua funcionalização com o corante termocrómico (*post-grafting*) ou (ii) por funcionalização com o corante durante a síntese das nanopartículas de sílica (co-condensação) [25]. Em ambos os casos foi necessário adicionar um organossilano bifuncional em ponte contendo grupos funcionais complementares aos existentes no corante termocrómico.

Posteriormente, as nano-sílicas termocrómicas resultantes foram incorporadas em substratos de algodão usando o *processo de tingimento por esgotamento*, que é tipicamente usado na indústria têxtil para tingimento de tecidos. A adaptação deste processo para incorporação de nanomateriais em têxteis apresenta diversas vantagens em termos de gastos energéticos, mão-de-obra e custos associados, sendo um processo eco-eficiente e de fácil transposição à escala industrial. Deste modo, os substratos de algodão foram funcionalizados com as nanopartículas de sílica termocró-

micas por imersão do tecido num banho de tingimento a 60 °C durante 95 min, no qual o corante convencional foi substituído por uma dispersão aquosa do nanomaterial a incorporar. Verificou-se que ambas as nano-sílicas preparadas por *post-grafting* e por co-condensação foram imobilizadas de forma eficiente nos substratos têxteis. Contudo, o algodão funcionalizado com a nano-sílica preparada por *post-grafting* apresentou maior resistência à lavagem.

Por último quer as nano-sílicas híbridas quer os têxteis funcionais apresentaram propriedades termocrómicas, apresentando uma mudança de cor de rosa para branco com o aumento de temperatura (Figura 9).

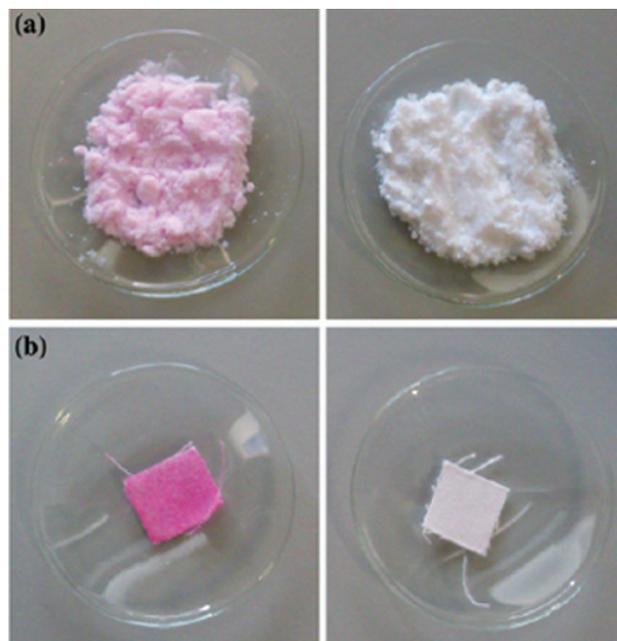


Figura 9 – Fotografias das (a) nanopartículas de sílica híbridas e do (b) algodão funcionalizado à temperatura ambiente (esquerda) e após aquecimento (direita)

Os materiais fotocromáticos têm atraído atenção considerável devido à sua potencial aplicação em dispositivos fotoactivos, tais como em memórias ópticas, janelas inteligentes, filtros e decorações fotocromáticas [26,27]. O interesse crescente nesta área tem ampliado significativamente o uso de produtos fotossensíveis com a finalidade de melhorar os produtos já existentes e explorar novos sistemas híbridos fotocromáticos. A grande maioria dos materiais fotocromáticos são orgânicos [28,29], mas alguns compostos inorgânicos possuem igualmente propriedades fotocromáticas: os óxidos de metais de transição (WO_3 , MoO_3 , V_2O_5) [30] e os polioxometalatos (POMs) [27,31,32]. Os polioxometalatos são agregados moleculares inorgânicos baseados em ligações metal-oxigénio e apresentam uma enorme variedade de tamanhos, formas e estruturas. São constituídos por unidades poliédricas MO_x , geralmente octaedros do tipo MO_6 , os quais podem partilhar vértices, arestas ou, menos frequentemente, faces. Entre as estruturas mais conhecidas encontra-se a de Keggin ($[XM_{12}O_{40}]^{n-}$) que para além de oxigénio e do metal M, é caracterizada pela presença de um heteroátomo X. O metal M encontra-se no estado de oxidação mais elevado (configuração electrónica d^0 ou d^1) e os seus átomos são designados por átomos adenda, por

serem os constituintes principais responsáveis pela estrutura dos POMs. Os heteroátomos primários (ou centrais) são fundamentais na estrutura completa do POM e a sua remoção implica a destruição do anião [33].

Os POMs apresentam propriedades redox muito relevantes, têm cargas negativas elevadas e, conseqüentemente, elevada nucleofilicidade. Uma das suas propriedades mais importantes é a sua capacidade de aceitação de electrões originando espécies de valência mistas, tipicamente de cor azul designadas “heteropolianióes azuis” (até um máximo de seis electrões adicionados) [31].

A capacidade de combinar, num único material, componentes orgânicos e inorgânicos a um nível molecular ou nanométrico representa um passo essencial na Química de Materiais com implicações importantes para o desenvolvimento de novos materiais multifuncionais. A associação entre POMs e compostos orgânicos com grupos amina, moléculas com sistemas π -conjugados ou polímeros é vantajosa em termos de aplicações fotocromicas pois induz uma melhoria na reversibilidade da cor e no tempo de resposta em sistemas fotocromicos [34].

Contudo, os POMs são difíceis de manipular para aplicações práticas pois a sua estrutura não é facilmente modelada. Por outro lado, estes não apresentam grupos funcionais reactivos que possam coordenar directamente às fibras têxteis. Uma estratégia para ultrapassar esta limitação consiste na sua imobilização prévia em nanomateriais de sílica, de modo idêntico ao descrito para os corantes termocromicos (*vide supra*). Devido à sua carga total negativa, os heteropolianióes podem ser ancorados por interacções electrostáticas em nanomateriais de sílica funcionalizados com grupos carregados positivamente. Os materiais híbridos re-

te aceite baseia-se na transferência de um protão de um átomo de hidrogénio ligado à molécula orgânica para um átomo de oxigénio do local foto-reduzido no POM induzida pela luz. O processo de descoloração é observado quando o material é colocado na ausência de luz, e é geralmente acelerado pelo calor e pela presença de O_2 .

Recentemente, o nosso grupo imobilizou um heteropolianião de fosfomolibdato $[PMo_{12}O_{14}]^{3-}$ em nanopartículas de sílica funcionalizadas com um organossilano catiónico contendo um grupo amina quaternário por co-condensação [35]. O nanomaterial híbrido resultante foi incorporado numa malha de algodão pelo *processo de estamparia*. Este processo permite a aplicação de um padrão ou de um desenho num tecido/malha, por passagem de uma pasta através dos orifícios de uma tela. O procedimento usado envolveu três etapas: (i) a preparação da pasta de estamparia na qual é adicionado o nanomaterial, (ii) a impressão de um motivo (um sorriso) no substrato têxtil e (iii) a secagem por processos térmicos (termo-fixação ou vaporização) para a fixação da estampa.

Os resultados obtidos comprovaram a adesão eficiente da pasta ao substrato e a sua distribuição uniforme sobre a superfície das fibras (Figuras 10A e 10B). As *propriedades fotocromicas* do têxtil foram avaliadas por irradiação de metade do desenho com luz ultravioleta durante 17 h, mantendo-se a outra secção ao abrigo da radiação. Após esse intervalo de tempo, verificou-se que a secção do desenho submetida a irradiação ultravioleta apresentou uma cor azul intensa (Figura 10A), induzida pela foto-redução dos catiões de Mo(VI) a Mo(V). Quer as nanopartículas de sílica híbridas quer o têxtil funcional retornaram à sua cor original (verde) ao longo do tempo.

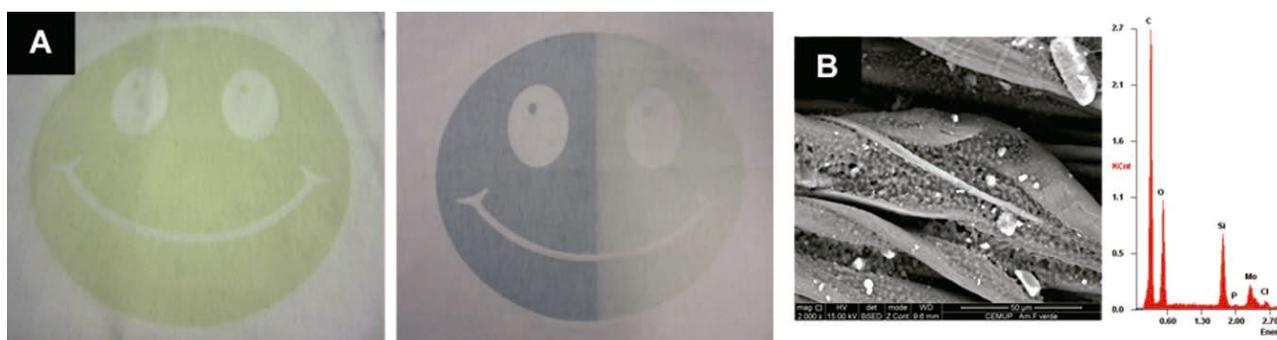


Figura 10 – (A) Fotografias do motivo impresso no substrato têxtil, por estamparia, antes e após irradiação com luz ultravioleta. (B) Imagem de SEM e espectro de microanálise de raios X do têxtil fotocromico

sultantes são bastante promissores devido às suas propriedades químicas e físicas modeláveis, baixo custo na sua produção, contraste de coloração elevado e propriedades ópticas alteráveis.

Estes materiais híbridos quando expostos à radiação ultravioleta a um comprimento de onda específico sofrem foto-redução associada à redução dos átomos de Mo(VI) → Mo(V) por transferência electrónica do organossilano para o POM. O mecanismo fotocromico normalmen-

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) o financiamento concedido no âmbito dos projectos PEst-C/EQB/LA0006/2013 e PTDC/CTM-POL/0813/2012 e à Operação NORTE-07-0124-FEDER-000067–Nanquímica. DF e AP agradecem também à FCT as suas bolsa de pós-doutoramento (SFRH/BPD/74877/2010 e SFRH/BPD/72126/2010, respectivamente). Os autores agradecem ainda ao Professor M. Fer-

nando Pereira pela sua contribuição no desenvolvimento de novos têxteis funcionais e aos investigadores Tânia Pinto, Lucília Ribeiro e Mohamed Soliman. Os agradecimentos estendem-se ao CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (Doutora Carla Silva) e CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal (Engenheiro José Morgado) pela disponibilização do equipamento necessário à produção dos têxteis funcionais a nível semi-industrial e à sua caracterização.

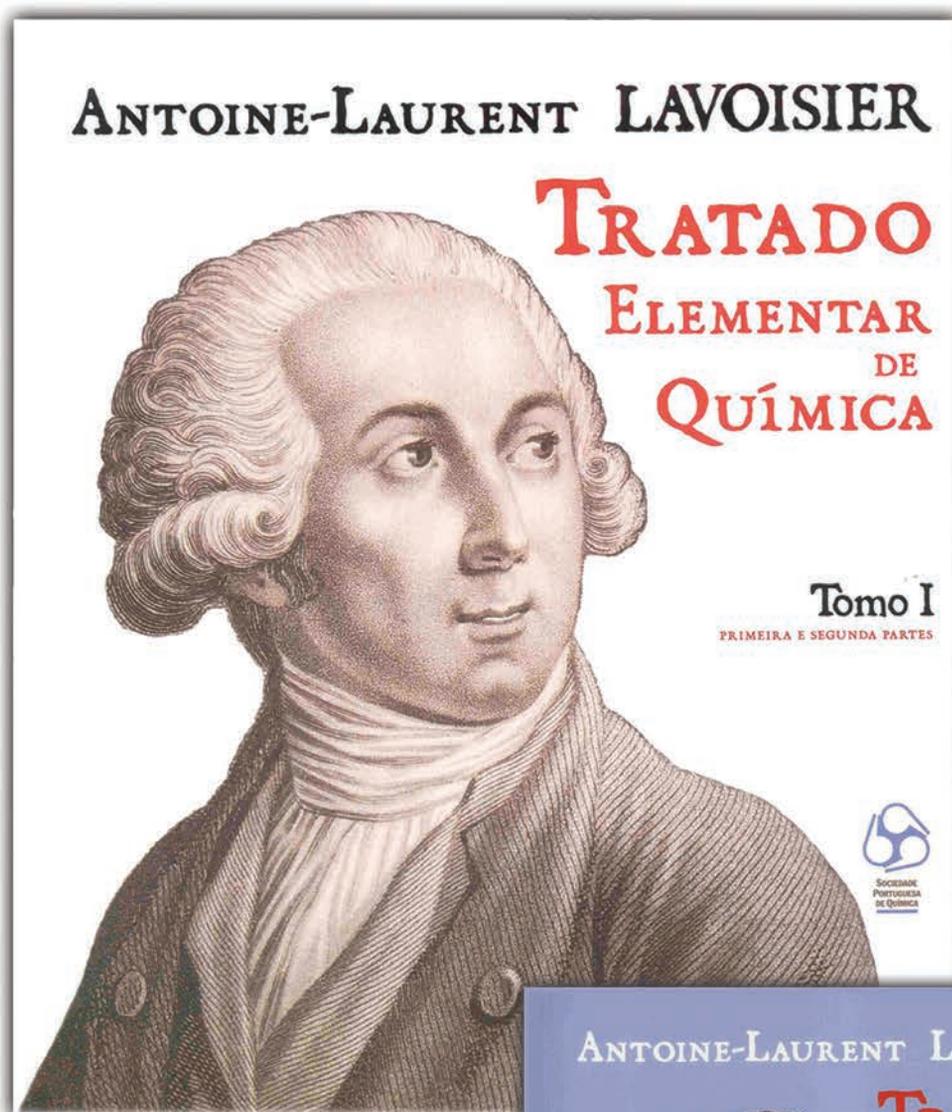
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H.E. Bergna, W.O. Roberts, "Colloidal Silica: Fundamentals and Applications", CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, EUA, 2006
- [2] I.I. Slowing, J.L. Vivero-Escoto, B.G. Trewyn, V.S.-Y. Lin, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7924–7937
- [3] I.I. Slowing, B.G. Trewyn, S. Giri, V.S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 1225–1236
- [4] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L.M. Ilharco, M. Pagliaro, *Chem. Rev.* **113** (2013) 6592–6620
- [5] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 3216–3251
- [6] V. Valtchev, L. Tosheva, *Chem. Rev.* **113** (2013) 6734–6760
- [7] C. Freire, C. Pereira, S. Rebelo, *Catalysis* **24** (2012) 116–203
- [8] *Desativação de catalisadores homogéneos*, C. Freire, S. Rebelo, C. Pereira, in M. Guisnet, H. Cerqueira, J.L. Figueiredo, F.R. Ribeiro (ed.) "Desativação e Regeneração de Catalisadores", Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, 2008
- [9] *Nanostructured Materials and Nanoparticles as Supports for the Design of Novel Hybrid Catalysts*, Clara Pereira, Tese de Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal, 2011
- [10] C. Pereira, A.R. Silva, A.L. Magalhães, A.P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **283** (2008) 5–14
- [11] C. Pereira, K. Biernacki, S.L.H. Rebelo, A.L. Magalhães, A.P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **312** (2009) 53–64
- [12] C. Pereira, A.M. Pereira, P. Quaresma, P.B. Tavares, E. Pereira, J.P. Araújo, C. Freire, *Dalton Trans.* **39** (2010) 2842–2854
- [13] C. Pereira, J.F. Silva, A.M. Pereira, J.P. Araújo, G. Blanco, J.M. Pintado, C. Freire, *Catal. Sci. Technol.* **1** (2011) 784–793
- [14] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **348** (2006) 1391–1412
- [15] M.L. Testa, V. La Parola, A.M. Venezia, *Catal. Today* **158** (2010) 109–113
- [16] M. Alvaro, A. Corma, D. Das, V. Fornes, H. Garcia, *J. Catal.* **231** (2005) 48–55
- [17] B. Rác, Á. Molnár, P. Forgo, M. Mohai, I. Bertóti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **244** (2006) 46–57
- [18] T. Borrego, M. Andrade, M.L. Pinto, A.R. Silva, A.P. Carvalho, J. Rocha, C. Freire, J. Pires, *J. Colloid Interface Sci.* **344** (2010) 603–610
- [19] R. Maggi, C.G. Piscopo, G. Sartori, L. Storaro, E. Moretti, *Appl. Catal. A: Gen.* **411** (2012) 146–152
- [20] Y. Ide, G. Ozaki, M. Ogawa, *Langmuir* **25** (2009) 5276–5281
- [21] K. Niknam, D. Saberi, M. Mohagheghnejad, *Molecules* **14** (2009) 1915–1926
- [22] B. Mahltig, H. Haufe, H. Böttcher, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 4385–4398
- [23] C. Pereira, C. Alves, A. Monteiro, C. Magén, A.M. Pereira, A. Ibarra, M.R. Ibarra, P.B. Tavares, J.P. Araújo, G. Blanco, J.M. Pintado, A.P. Carvalho, J. Pires, M.F.R. Pereira, C. Freire, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 2289–2299
- [24] W.D. Schindler, P.J. Hauser, "Chemical Finishing of Textiles", Woodhead Publishing Ltd., EUA, 2004
- [25] L.S. Ribeiro, T. Pinto, A. Monteiro, O.S.G.P. Soares, C. Pereira, C. Freire, M.F.R. Pereira, *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 5085–5092
- [26] G.M. Tsvigoulis, J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 1119–1122
- [27] R. Pardo, M. Zayat, D. Levy, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 672–687
- [28] H. Tian, S.J. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 85–97
- [29] F.M. Raymo, M. Tomasulo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 327–336
- [30] T. He, J.N. Yao, *Res. Chem. Intermed.* **30** (2004) 459–488
- [31] T. Yamase, *Chem. Rev.* **98** (1998) 307–325
- [32] T. He, J.N. Yao, *Prog. Mater. Sci.* **51** (2006) 810–879
- [33] M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer Verlag, 1983
- [34] A. Dolbecq, E. Dumas, C.R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6009–6048
- [35] *Nano-sílicas fotocromicas: preparação, caracterização e incorporação em substratos têxteis*, Tânia Pinto, Relatório de Estágio de Mestrado em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal, 2012



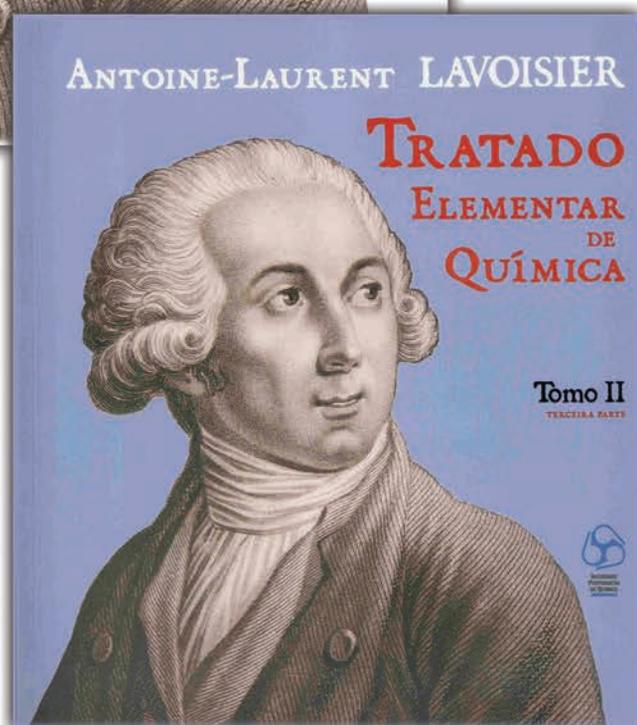
ANO INTERNACIONAL DA LUZ 2014 - CALL FOR PAPERS

Envie os seus manuscritos para bquimica@quimica.uminho.pt



O «Tratado Elementar de Química» de Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794), publicado em Paris em 1789, é um dos grandes clássicos da Química. Escrito na nova nomenclatura proposta também por Lavoisier, em conjunto com Morveau, Berthollet e Fourcroy, é a primeira obra de química moderna, abandonando-se as inadequadas designações de raízes alquímicas e a desacreditada teoria do flogisto. No tratado, ilustrado pela mulher do autor, Marie-Anne-Pierrette Paulze Lavoisier, formula-se de forma clara a conservação da matéria e define-se elemento químico de forma operacional.

No centenário da fundação da Sociedade Portuguesa de Química, publica-se finalmente uma cuidada tradução portuguesa do «Traité», modernizada e anotada.



TOMO I e II
P.V.P.: 32 euros
Sócios da SPQ: 20 euros

ENCOMENDAS À SPQ
Av. da República 45, 3º esq - 1050-187 Lisboa
Telefone: 21 793 46 37
email: sede@spq.pt

ZEÓLITOS: O FASCÍNIO DA NATUREZA E DA CIÊNCIA¹

M. Filipa Ribeiro, Auguste Fernandes

Catalysis and Reaction Engineering Group, CRERG
 Centro de Engenharia Biológica e Química
 Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
 filipa.ribeiro@tecnico.ulisboa.pt

Zeolites: the fascinating world of nature and science – *Zeolites early fascinated mineralogists and lovers of gemstones. Their ability for hydrocarbons transformation, adsorption and separation, have stimulated the interest from scientific community and industrials from oil refining, petrochemistry, fine chemistry and other areas such as wastewater treatments, soils, agriculture, or even medicine. Recently, automobile manufacturers began incorporating zeolites in catalysts for exhaust gases treatment and many other applications will emerge for environmental protection and for the production of renewable fuels derived from biomass.*

Behind such interest, there is a constant search in discovering new zeolite structures, with pre-defined properties, and re-design of the existing ones (changes in chemical composition, crystals size and shape, new textures, new zeolites production processes, zeolite membranes and others). The creativity simultaneously with the help of advanced preparation and characterization techniques, supported by molecular modeling and combinatorial and high throughput methods will be able to continue to obtain new zeolitic materials and new applications.

Only the imagination can limit the advancement of science in the field of zeolites!

Os zeólitos, que começaram por fascinar os mineralogistas e os admiradores de pedras “preciosas”, têm vindo a despertar cada vez mais interesse por parte da comunidade científica e de muitos industriais da área da refinação de petróleo, petroquímica, química fina e todos os que se apercebem das potencialidades de aplicação de zeólitos noutras áreas como no tratamento de efluentes e solos, na agricultura, na produção animal e veterinária ou mesmo na medicina. Recentemente a indústria automóvel começou a incorporar zeólitos nos catalisadores de tratamento de gases de escapes de carros a diesel e muitas outras aplicações poderão emergir para a proteção ambiental e para a produção de combustíveis renováveis derivados da biomassa.

Por detrás deste interesse, está uma busca permanente de novas estruturas de zeólitos com propriedades pré-definidas e re-engenharia das estruturas existentes (alterações da composição química, tamanho de cristal, morfologia e textura, novos processos de síntese menos poluentes e mais eficientes, membranas zeolíticas, e outros). A criatividade em simultâneo com a ajuda das técnicas avançadas de preparação e caracterização, apoiadas por modelação molecular e métodos combinatoriais de planeamento e realização de experiências, irão permitir continuar a obter novos materiais zeolíticos e novas aplicações.

Só a imaginação pode limitar o avanço da ciência no campo dos zeólitos !!

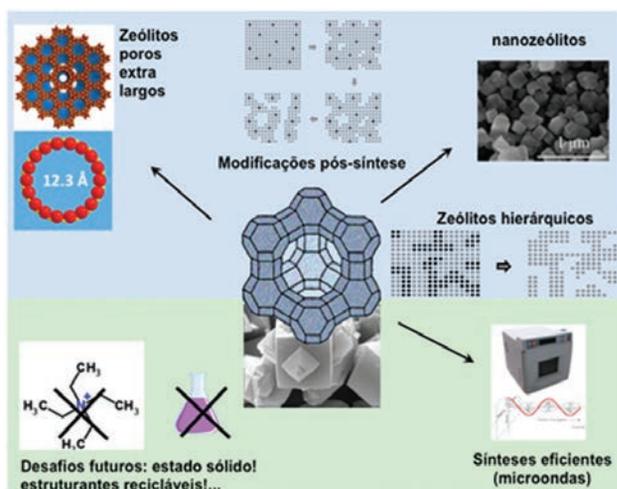
1. INTRODUÇÃO

Os zeólitos naturais são minerais cristalinos, também designados por peneiros moleculares ou “pedras que fervem” como as denominou Cronstedt em 1756, quando descobriu um mineral que intumescia quando aquecido por uma chama [1]. Este mineral tem sido apontado como sendo a estilbite mas o primeiro registo, em 1792, é do zeólito chabazite. Esta “estranha” propriedade destes minerais libertarem vapor de água começou a despertar o interesse dos mineralogistas que desde muito cedo começaram a investigar as propriedades físico-químicas dos zeólitos naturais que foram sendo descobertos. Em 1850, segundo os livros de mineralogia da época, eram conhecidos vinte zeólitos [2]. Alfredo Bensaúde, criador do Instituto Superior Técnico em 1911, foi um dos mineralogistas que se dedicou ao

estudo do zeólito analcime [3] como o demonstra o título da sua dissertação “*Ueber den analcim*” apresentada em 1881 (Figura 1). Têm sido descobertas em várias regiões do globo algumas formações de zeólitos naturais de origem hidrotérmica (cristais euédricos com alguns centímetros) e de origem sedimentar (micro cristais normalmente <10 µm) que aparecem em zonas de rochas vulcano-elásticas e sob a forma de grandes depósitos (*tuff*) nalgumas regiões [2]. Em Portugal não existem registos de bacias sedimentares, mas existem algumas regiões onde ocorreu zeolitização (*i.e.* processo de transformação de precursores minerais em zeólitos) [4] e podem encontrar-se algumas formações rochosas, nomeadamente no complexo vulcânico da zona de Lisboa que se estende a Sintra, Mafra, Runa numa extensão com cerca de 200 km² e no maciço eruptivo de Monchique.

A figura 2 apresenta fotografias de cristais de natrolite do Alto da Ajuda e Rincovo pertencentes à coleção do Museu Alfredo Bensaúde do IST.

¹ Este artigo é dedicado ao Professor F. Ramôa Ribeiro, grande impulsor do estudo dos Zeólitos em Portugal.



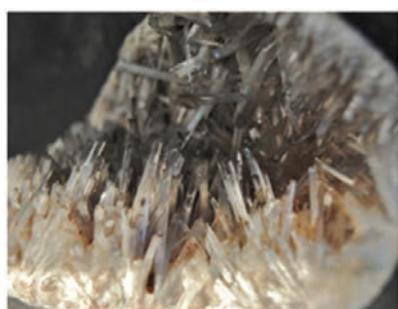
Esquema 1 – Estratégias actuais para a obtenção de novos materiais zeolíticos

Os zeólitos naturais são aluminossilicatos cristalinos hidratados com uma estrutura microporosa organizada e composta de cavidades e poros com dimensões equivalentes ao diâmetro cinético das moléculas ($< 2 \text{ \AA}$). Podem acomodar uma grande variedade de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) e foram usados em joalheria durante mais de 200 anos devido à beleza dos seus cristais. Contudo, à medida que se foram descobrindo as propriedades que estes sólidos exibem para a adsorção física de gases, para além de vapor de água, e o facto de serem capazes de adsorver selectivamente as moléculas de acordo com as suas dimensões, em conjunto com a possibilidade de realizarem a permuta iónica de cátions, fez com que os zeólitos naturais comesçassem a ser valorizados e utilizados em vários sectores de relevância ambiental, nomeadamente no tratamento de águas residuais, na remediação de solos e tratamento de resíduos nucleares.



Figura 1 – Capa da tese de Doutoramento de Alfredo Bensaúde

Em 1938, R. M. Barrer confirmou as propriedades de adsorção e peneiração molecular deste tipo de materiais e nos anos 40 e 50, os investigadores da *Union Carbide* (Milton, Breck e Flanigen) prepararam os primeiros zeólitos sintéticos (X, Y e A) que rapidamente começaram a ser comercializados e utilizados em três grandes domínios: adsorção, catálise e permuta iónica [5]. Os trabalhos de investigação continuaram e muitos outros zeólitos sintéticos foram obtidos com sucesso. Em 1980, Edith Flanigen, investigadora da *Union Carbide* e pioneira da síntese de zeólitos, escreveu num artigo de revisão [6] dos primeiros 25 anos da tecnologia de peneiros moleculares a seguinte frase: “the zeolite future looks bright”. Passados mais de trinta anos esta frase continua válida, pois o número de novos zeólitos sintéticos (réplicas de zeólitos naturais ou não) e outros materiais análogos (AlPOs, SAPOs, MeAPOs, etc.) tem vindo a crescer assim como as suas aplicações. Estes materiais microporosos análogos aos zeólitos, também designados por zeotipos, apresentam diferente composição química e podem também apresentar estruturas diferentes das encontradas nos aluminossilicatos (zeólitos).



A)



C)



B)



D)

Figura 2 – Fotografias de natrolite do Alto da Ajuda (A e B) e Rincovo (C e D)

No portal web da *International Zeolite Association* (<http://www.iza-structure.org/databases/>), que publica regularmente as novas estruturas zeolíticas, figuram actualmente 218 tipos estruturais. Esta base de dados engloba um aluminofosfato sintetizado no Instituto Superior Técnico em 2003, designado por IST-1, ao qual a IZA atribuiu o código PON[7] (Figura 3).

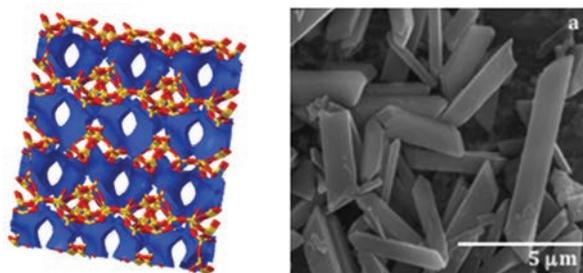


Figura 3 – Sistema poroso e imagem SEM dos cristais do aluminofosfato IST-1 (estrutura PON)

Mais recentemente, tem-se assistido à descoberta de novas famílias de materiais porosos com novas estruturas, cristais de dimensões menores (nanométricos) e maiores dimensões de poros designados por zeólitos de poros extra-largos, zeólitos hierárquicos ou mesoporosos. A síntese de zeólitos de poros extra-largos requer a presença de outros cátions, tais como Be^{2+} , Ga^{3+} e Ge^{4+} [8], os quais conferem aos materiais propriedades distintas das apresentadas pelos aluminossilicatos convencionais, nomeadamente no que respeita à acidez. Como muitas das aplicações dos zeólitos como catalisadores são exigentes em termos de acidez e facilidade de acesso e difusão das moléculas no interior dos cristais, tem havido um interesse crescente em preparar zeólitos em que as limitações difusionais são reduzidas pela presença de mesoporos no seio da estrutura micropo-

rosa convencional. Existem duas abordagens distintas com esta finalidade que têm sido designadas por “*bottom up*” e “*top down*”, consoante são aplicadas durante o processo de síntese dos zeólitos ou por tratamentos pós-síntese. O primeiro método exige normalmente reagentes orgânicos bastante dispendiosos e pouco amigos do ambiente, enquanto os processos de desaluminação e dessilicação utilizados para criar mesoporosidade e macroporosidade após síntese, utilizam reagentes inorgânicos mais baratos e com maior facilidade de utilização industrial e prevenção de poluição ambiental.

2. APLICAÇÕES DE ZEÓLITOS NATURAIS E SINTÉTICOS

Actualmente são conhecidos 67 zeólitos naturais [9] e existem mais de duzentos materiais microporosos com estruturas zeolíticas comprovadas e aceites pela IZA, mas somente cerca de 10% dos zeólitos são produzidos e comercializados industrialmente, e os zeólitos que do ponto de vista comercial dominam o mercado são os com estruturas FAU (X e Y) BEA, MOR, MFI e FER [5] (Tabela 1). Isto não quer dizer que as aplicações dos zeólitos estejam a estagnar, muito pelo contrário, tem-se verificado nos últimos anos que a utilização dos zeólitos na área da catálise e separação tem continuado a ter grande impacto na indústria da refinação de petróleo, petroquímica e química fina [10].

Tabela 1 – Zeólitos comerciais: propriedades estruturais e aplicações (adaptado das referências 5 e 10)

Zeólito	Código IZA	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Diâmetro poro (Å)	Aplicações (exemplos)
A	LTA	2	3-5	Separação de O_2 ; gás natural; desidratação de etanol
X	FAU	2-2,5	7,4	Purificação de ar; recuperação de <i>p</i> -xileno; separação CO/H_2
Y	FAU	3-1000	7,4	<i>Cracking</i> catalítico (FCC); <i>hydrocracking</i> ; separação de HCs
P	GIS	2	3	Detergentes
Mordenite	MOR	12-200	6-7	Isomerização de parafinas; isomerização de xilenos; separação de HCs
ZSM-5	MFI	25 – 1000	5-5,5	Isomerização de xilenos; MTG; oligomerização de olefinas
Beta	BEA	25 – 200	5,5-6,5	<i>Hydrocracking</i> ; alquilação; DeNOx
Zeólito L	LTL	6	7	Aromatização de parafinas leves
Ferrierite	FER	18	4-5	Isomerização do <i>n</i> -buteno
MCM-22	MWW	20-30	4,1-5,5	Alquilação do benzeno com propileno ou etileno
SAPO-34	CHA	**	3,8	Processo MTO
SAPO-11	AEL	**	3,9x6,4	Hidroisomerização de parafinas longas
Clinoptinolite*	HEU	5,5 – 11	4,0x5,5 4,4x7,2	Remoção de N_2O ; tratamento de águas

* zeólito natural; ** silicoaluminofosfato

HCs=hidrocarbonetos; MTO = metanol a olefinas (etileno e propileno); MTG = metanol a gasolina; DeNOx = redução catalítica selectiva de NOx em presença de excesso de oxigénio

Para além disso, em muitas aplicações tradicionais como é o caso do catalisador do processo de FCC para produção de gasolinas, tem-se assistido a alterações de *performance* do zeólito por incorporação de porosidade secundária [11]. Muitas outras aplicações estão a emergir, nomeadamente: (1) processamento de matérias renováveis (biomassa) [12,13] e sintéticas (derivados do gás de síntese) para a produção de combustíveis mais “limpos”; (2) pós-tratamento de poluentes gerados pelas fontes móveis e fixas; (3) utilizações não convencionais para economia energética através da utilização de membranas zeolíticas e sensores.

Nos últimos anos, têm sido publicados anualmente muitos artigos/patentes sobre as aplicações de zeólitos no campo do controlo da protecção ambiental, pois as exigências crescentes da legislação de controlo das emissões de gases de escape de carros a *diesel* despoletou um interesse sobre zeólitos permutados com metais (Cu, Fe, Ag, Co, etc.) para a redução catalítica selectiva (RCS) dos óxidos de azoto (NO_x) com hidrocarbonetos [14,15] e com NH₃ [16]. Os produtores de catalisadores de automóveis e camiões a *diesel* estão actualmente a desenvolver catalisadores industriais (catalisadores DeNO_x) com zeólito Beta e materiais com estrutura CHA permutados com Fe ou Cu [5] para reduzir os NO_x através do processo de RCS com NH₃ (ou solução de ureia designada por AdBlue). O controlo da qualidade do ar de algumas chaminés ou em espaços interiores e as regulamentações impostas para os teores mínimos de compostos orgânicos voláteis (COVs) é um outro campo onde os zeólitos também podem desempenhar um papel importante quer como adsorventes quer como catalisadores da combustão catalítica de COVs [17].

Com o avanço na síntese de zeólitos com novas estruturas, com diferentes dimensões e topologias de cristal ou sob a forma de membranas, está a emergir um número razoável de novas aplicações fotovoltaicas, aplicações médicas e antimicrobianas.

Para além das que utilizam zeólitos sintéticos, existe uma diversidade enorme de aplicações de zeólitos naturais que incluem o tratamento de águas residuais, remediação de solos, resíduos radioactivos, agricultura, rações para animais, indústria do papel (usados como *filler* em vez do caulino). A utilização em medicamentos e como suplemento dietético é outro campo que tem estado a ser explorado. O único sector de aplicação que tem sofrido redução de mercado é o dos detergentes, devido às tendências crescentes de utilização de detergentes líquidos.

3. MÉTODO CONVENCIONAL DE SÍNTESE DE ZEÓLITOS

Os zeólitos e outros materiais similares são usualmente preparados por síntese hidrotérmica, que envolve o aquecimento de uma mistura reaccional aquosa (ou gel) [18] contendo os vários ingredientes (compostos de Si e Al ou outros elementos estruturais (átomos T), catiões alcalinos ou moléculas orgânicas e água). Este tratamento é geralmente efectuado num recipiente fechado (autoclave) onde irá decorrer a cristalização do zeólito sob pressão auto-

-gerada, a qual favorece a dissolução e a reactividade dos vários reagentes presentes e acelera o processo de cristalização. O tempo e temperatura de cristalização são os parâmetros físicos mais importantes na síntese dos zeólitos, embora outros como o envelhecimento do gel inicial e agitação possam ter alguma relevância. Dentro dos parâmetros químicos que influenciam a síntese do zeólito (aluminossilicato), podem referir-se: a preparação e composição química do gel, a natureza das fontes de silício e alumínio ou outros catiões e a alcalinidade da solução (pH) [18]. O agente estruturante ou direccionador de estrutura (*template*) é igualmente um parâmetro-chave a ter em conta pois permite a edificação tridimensional do zeólito e a definição da sua topologia. De facto, durante o processo de cristalização, silicatos e aluminatos (unidades primárias de construção) vão condensar em redor das moléculas do agente estruturante, obtendo-se após cristalização uma estrutura polimérica de fórmula geral TO₂ (T= Si, Al, etc.) tridimensional cujos poros estão preenchidos com o estruturante. Este pode ser um catião inorgânico solvatado ou um catião orgânico (geralmente um amónio quaternário NR₄⁺). São raros os casos em que existe um único agente estruturante que permite um ajuste exacto a uma determinada rede cristalina de um dado zeólito. Existem muitos casos em que a mesma topologia de zeólito pode ser obtida com o uso de vários agentes estruturantes diferentes, e a maioria das moléculas de estruturante pode ser utilizada para síntese de mais de uma estrutura. Após a síntese, o agente estruturante deve ser removido para que o zeólito possa ser usado como catalisador em reacções químicas, como adsorvente ou como permutador iónico. A calcinação em presença de ar e a permuta iónica são as técnicas utilizadas para a remoção das moléculas orgânicas ou catiões inorgânicos presentes no interior da estrutura porosa.

Embora a síntese hidrotérmica seja o método mais utilizado para preparar zeólitos, a água não é um solvente exclusivo. Têm sido também utilizados solventes orgânicos (síntese solvotérmica), nomeadamente álcoois, o que permite variar a natureza das espécies presentes no gel de síntese consoante a polaridade do solvente orgânico utilizado. Mais recentemente, a utilização de líquidos iónicos como solvente na preparação de zeólitos (síntese ionotérmica) tem despertado um interesse particular no mundo científico [19]. Os líquidos iónicos são sais em que o catião é uma espécie orgânica (imidazólio, piridínio, amónio quaternário, etc.) enquanto que o anião pode ser orgânico ou inorgânico (halogeneto, nitrato, acetato, PF₆⁻, BF₄⁻, etc.). Possuem propriedades muito interessantes, nomeadamente uma baixa toxicidade, baixa pressão de vapor, baixo ponto de fusão (< 100°C), o que permite sintetizar zeólitos à pressão atmosférica e em condições mais seguras.

4. SÍNTESE DE MATERIAIS POROSOS POR SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE AL E/OU SI

Embora um zeólito seja considerado, por definição, um aluminossilicato, no entanto esta terminologia tem sido estendida a materiais porosos em que estão presentes em posição tetraédrica outros átomos para além de Si ou Al, como é o caso dos aluminofosfatos (AlPO₄) cuja síntese foi

anunciada pela primeira vez em 1982 por investigadores da *Union Carbide* [20]. Estes materiais, designados genericamente por AIPOs, possuem também um sistema microporoso organizado mas, ao contrário dos zeólitos, não apresentam acidez nem possibilidade de permuta iónica, devido ao facto da rede AlPO_4 ser electricamente neutra. Contudo, existem inúmeras possibilidades de substituição isomórfica dentro de uma rede AlPO_4 , podendo ser substituído quer o Al, quer o P. A substituição com Si permite gerar centros ácidos nos materiais (designados por SAPOs), conferindo-lhes propriedades muito importantes para algumas aplicações catalíticas, como é o caso do SAPO-34 com estrutura equivalente à do zeólito chabazite. Para além dos materiais com Si, foram sintetizados outros materiais com pelo menos 17 elementos químicos (Li, Be, B, Mg, Ti, Mn, Fe, Co, V, Zn, Ga, etc.) [21] e com estruturas que nalguns casos são análogas às dos zeólitos (das 53 estruturas registadas na IZA, 18 são análogas às dos zeólitos). A introdução de catiões de metais de transição é uma estratégia bastante aliciante, uma vez que o catião incorporado pode gerar um centro ácido ou até actuar como um centro “redox”, com possibilidade de variar o seu estado de oxidação, e participar em reacções de oxidação/redução. O cobalto, por exemplo, pode ser facilmente introduzido nos AIPOs, na forma de espécies $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, conferindo ao material final propriedades muito interessantes [22]. Por outro lado, apesar de o cobre ser considerado muito importante do ponto de vista catalítico (reacção DeNOx), a sua introdução em redes AlPO_4 , em posição tetraédrica, revela-se um exercício difícil, pois o catião prefere assumir uma coordenação octaédrica. No entanto, alguns autores têm conseguido, com sucesso, demonstrar a presença de cobre na rede cristalina de aluminofosfatos [23]. Como a introdução (por substituição isomórfica) de outros elementos numa rede aluminossilicato pode conduzir a propriedades físico-químicas importantes, ou até mesmo à obtenção de novas estruturas, também se tem verificado, no caso dos zeólitos, a introdução de vários elementos químicos, nomeadamente B, Ga, Ge, Ti, Zn, Mg, etc. A introdução de outros elementos químicos poderá ser conseguida desde que sejam contemplados alguns critérios, como por exemplo o estado de oxidação, o tamanho do catião, etc. A introdução do B e Ga em substituição do Al (mesmo grupo na classificação periódica) permite, por exemplo, atenuar a força dos centros ácidos de Brønsted dos zeólitos correspondentes. Por outro lado, os zeólitos sintetizados com Ti têm demonstrado grande potencial em reacções de oxidação [10].

5. MÉTODOS MODERNOS E OS DESAFIOS ACTUAIS DA “CIÊNCIA” DE PREPARAÇÃO DE ZEÓLITOS

Embora sejam utilizados em numerosas aplicações industriais, os zeólitos não deixam de ter algumas limitações que podem condicionar o interesse para novas utilizações ou a eficiência de processos existentes [24]. De facto, o sistema de microporos, característico dos zeólitos tradicionais, pode acarretar problemas de limitações difusionais com implicações na actividade catalítica e selectividade para algumas reacções químicas. Por outro lado, a transformação catalítica de moléculas cada vez mais volumosas (resíduos petrolíferos e derivados de biomassa) torna necessária

a procura de novas alternativas, as quais têm estado a ser dirigidas para a produção de materiais com: 1) poros de maiores dimensões (poros extra largos); 2) tamanhos de cristal de dimensões nanométricas; 3) introdução de mesoporos e macroporos nos cristais de zeólito microporoso.

5.1. ZEÓLITOS DE POROS EXTRA-LARGOS

A primeira estratégia consiste “simplesmente” em sintetizar materiais zeolíticos com poros extra largos, que apresentam poros com diâmetro superior a 1 nm (abertura de poro rodeado por 14 átomos de oxigénio ou mais). Embora do ponto de vista termodinâmico, não existam limitações que impeçam a formação de materiais com poros tão largos, na prática, a realidade é bem diferente. A síntese deste tipo de zeólitos [25] tem sido conseguida recorrendo a um trabalho exaustivo de compreensão do papel das diferentes variáveis de síntese, nomeadamente a natureza do *template*, a composição do gel, tempo, temperatura, tamanho e carga do *template*. Para servir de *template* têm sido sintetizadas moléculas orgânicas específicas, mais volumosas, e capazes de encaixar perfeitamente no interior da rede do zeólito de forma a maximizar as interacções de van der Waals com as paredes dos poros. Para além destas questões, a síntese deste tipo de zeólitos requer a presença de catiões como Be^{2+} , Ga^{3+} e Ge^{4+} , que têm como função orientar estruturalmente a edificação tridimensional da rede cristalina. São exemplos deste tipo de zeólitos os materiais ITQ-33 e ITQ-37 sintetizados pela equipa do Prof. A. Corma no Instituto de Tecnologia Química da Universidade de Valência em Espanha. O ITQ-33 é considerado um dos materiais mais espectaculares e intrigantes que foram descobertos aquando da síntese em presença de Ge e utilizando hexametónio como agente estruturante [26]. Este zeólito apresenta uma estrutura porosa única que é formada por combinação de sistema de poros com aberturas de 18 átomos de oxigénio (18-MR) interligados a um outro sistema de poros com aberturas de 10 átomos de oxigénio (10-MR). Como este zeólito apresenta características ácidas semelhantes às apresentadas pelos zeólitos microporosos com 12 MR (ex. zeólito Y), mas tem a vantagem de ter um sistema poroso que promove a difusão de moléculas de hidrocarbonetos de grandes dimensões, pode ser utilizado no processo de *cracking* catalítico (FCC) de fracções petrolíferas obtendo maior rendimento em fracções de gasóleo e propileno que são actualmente os produtos com maior procura no mercado. Outro exemplo de aplicação do zeólito ITQ-33 é como catalisador na alquilação de aromáticos (ex. alquilação de benzeno com propileno ou etileno para a produção de cumeno ou etilbenzeno).

5.2. ZEÓLITOS NANOMÉTRICOS

Uma segunda estratégia para mitigar possíveis limitações difusionais no interior dos cristais, consiste em encurtar o trajecto difusional dos reagentes e/ou produtos, sintetizando zeólitos com cristais de tamanho muito reduzido, ou seja inferior a 1 μm (tipicamente 50-500 nm). Nos últimos anos têm sido desenvolvidos métodos para alcançar este objectivo. Um destes métodos consiste em otimizar os

parâmetros de síntese de maneira a favorecer o processo de nucleação e obter a formação de um elevado número de núcleos. Tipicamente, este objectivo pode ser alcançado utilizando quantidade de agente estruturante elevada de forma a assegurar a alcalinidade e a sobressaturação adequada para a formação de núcleos abundantes, e temperaturas de cristalização geralmente mais baixas [27]. Através da adição de um *co-template* (ex. aminas diversas) em conjunto com o *template* principal (hidróxidos de tetraalquilamónio) tem sido igualmente possível direccionar a síntese de nanozeólitos. Por outro lado, alguns autores têm conseguido com sucesso a síntese de zeólitos em espaços confinados, obrigando assim os cristais a crescerem dentro de uma matriz inerte que limita o seu crescimento [27]. Este exemplo corresponde a um caso particular de uma estratégia mais geral que visa sintetizar zeólitos hierárquicos com auxílio de partículas sólidas que desempenham o papel de estruturante mesoporoso (ver parágrafo 5.3). Finalmente, a síntese de zeólitos com aquecimento efectuado por micro-ondas tem demonstrado ser uma excelente alternativa ao aquecimento convencional, pois nem só a eficiência da cristalização é melhorada como também os nanozeólitos obtidos apresentam uma excelente homogeneidade quer em tamanho quer em forma [28]. Para além das vantagens que oferecem para algumas aplicações catalíticas devido às razões já anteriormente referidas, os zeólitos nanométricos com as suas propriedades de superfície melhoradas, apresentam, após funcionalização, características que os tornam muito promissores para aplicações médicas e biomédicas, nomeadamente no campo da imagiologia, na libertação controlada de medicamentos (*drug delivery*) ou como bio-sensores [29].

5.3. ZEÓLITOS MESOPOROSOS OU HIERARQUICAMENTE MODIFICADOS

Por último, a estratégia que tem sido mais utilizada é a preparação de zeólitos que possuam, para além da microporosidade intrínseca, uma porosidade secundária (adicional) com poros de maiores dimensões na gama dos meso ou macroporos. A ideia consiste normalmente em obter um material com um sistema poroso bimodal, de maneira a poder melhorar a acessibilidade aos centros activos presentes nos microporos interligados por um sistema mesoporoso secundário. Existem várias abordagens para sintetizar estes zeólitos mesoporosos (também designados por materiais porosos hierárquicos) que podem ser agrupadas em duas grandes estratégias [30]. A primeira, designada por “*top-*

down approach”, consiste em criar mesoporosidade num zeólito comercial, através de modificações (pós-síntese) que promovam uma dissolução ou extracção controlada de átomos de Al ou Si da rede cristalina, utilizando condições ácidas ou vapor de água (desaluminação) ou utilizando condições alcalinas (dessilicação). A figura 4 ilustra o efeito da dessilicação num material zeolítico (NU-10, estrutura TON) utilizado na hidroisomerização de alcanos de cadeia longa [31].

A segunda estratégia, denominada “*bottom-up approach*” baseia-se na criação simultânea dos dois sistemas porosos (micro e meso) durante o processo de síntese utilizando ao mesmo tempo agentes estruturantes micro e mesoporosos. Neste caso a ideia é sintetizar um zeólito através de um método clássico, mas incorporando em simultâneo um *template* adicional que vai criar a mesoporosidade secundária desejada. Este agente estruturante extra pode ser um composto sólido (carvão, poliestireno, resinas, etc.) com tamanho de cristais da mesma ordem de grandeza do tamanho dos mesoporos pretendidos no zeólito final. O *template* sólido é directamente incorporado no interior dos cristais do zeólito durante a etapa de cristalização, seguindo-se um tratamento térmico em presença de ar (combustão) de forma a remover os dois *templates* responsáveis pela criação dos micro e dos mesoporos (sistema poroso bimodal). Existe uma outra opção em que o agente estruturante extra, responsável pela criação de mesoporosidade, em vez de ser uma partícula sólida, rígida, é um produto químico maleável. Geralmente usam-se moléculas orgânicas de agentes tensoactivos capazes de adoptar um sistema organizado (supramolecular) quando dispersas em solução (micelas). Estas moléculas tensoactivas apresentam uma parte inorgânica, que por sua vez pode reagir com as espécies inorgânicas precursoras dos cristais zeolíticos. Estas micelas são incorporadas aos núcleos durante o processo de cristalização, permanecendo retidas no interior ou na superfície externa durante o crescimento dos mesmos. Após a etapa de síntese, segue-se a calcinação em presença de ar, a qual permite obter o material hierárquico final.

6. DESAFIOS FUTUROS PARA A SÍNTESE DE ZEÓLITOS

Como foi referido ao longo deste artigo, os zeólitos têm demonstrado um papel fundamental na separação e transformação catalítica de hidrocarbonetos, tanto na área da petroquímica como na indústria da química fina. Mostrou-se quão flexíveis e versáteis são estes materiais, podendo

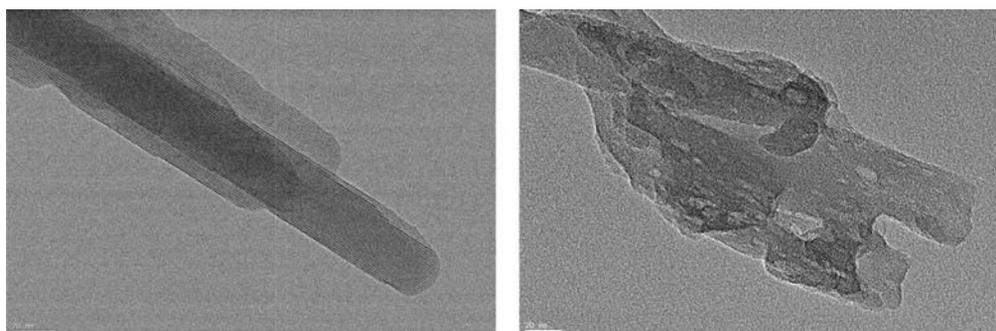


Figura 4 – Imagens SEM do zeólito NU-10 antes (esquerda) e após dessilicação (direita)

ser adaptados ou “projectados/sintetizados” à medida para corresponderem aos requisitos exigidos pelos processos industriais onde são aplicados. Por outro lado, com o problema crescente dos gases com efeito de estufa e o conseqüente aquecimento global, a sociedade tem vindo cada vez mais a preocupar-se com questões ambientais tentando encontrar soluções que atenuem o contributo do ser humano no aumento da poluição ambiental. Na área da preparação dos catalisadores sólidos, e em particular da síntese dos zeólitos, vários processos têm vindo a ser desenvolvidos com base essencialmente na substituição de alguns reagentes (agentes estruturantes, solventes) e na procura de métodos mais eficientes de preparação de zeólitos [32]. Relativamente aos agentes estruturantes orgânicos, como estes apresentam normalmente elevada toxicidade que provoca grande impacto ambiental (resíduos, gases tóxicos provenientes da calcinação dos materiais) além do preço também ser elevado, a tendência tem sido para reduzir ou mesmo erradicar o uso deste tipo de compostos na síntese dos zeólitos. Tem-se recorrido à procura de agentes orgânicos menos tóxicos e mais baratos, à reciclagem dos compostos orgânicos utilizados e ao desenvolvimento de métodos preparativos sem adição de agentes estruturantes (ajustes da composição química do gel, utilização de sementes, etc.). Pode, por exemplo, citar-se o caso do zeólito Beta, um material microporoso com poros largos (6,6×6,7 Å) e muito utilizado como catalisador industrial. De facto, verificou-se que este material apresenta um análogo natural, sintetizado sem ajuda de agente estruturante. Esta descoberta despertou o interesse científico e vários investigadores estudaram a preparação deste zeólito com adição exclusiva de sementes. Esta estratégia revelou-se muito proveitosa, uma vez que se verificou a possibilidade de produzir cristais com excelente cristalinidade, rendimento muito elevado e ausência de *templates* dispendiosos, o que permite evitar a etapa de calcinação [33]. Imaginar métodos sintéticos envolvendo reacção em estado sólido, isto é, sem solvente, pode ser igualmente um bom caminho para diminuir o impacto ambiental, uma vez que, além da poupança directa do solvente, evita-se também a reciclagem do mesmo após preparação dos zeólitos. O recurso a líquidos iónicos em vez dos compostos orgânicos tradicionais pode também ser uma boa escolha.

Finalmente, há que tentar aumentar os rendimentos e a eficiência da preparação do material, pois normalmente as soluções sobrenadantes que são recuperadas após síntese de zeólitos ainda contêm uma quantidade não desprezável

de resíduos orgânicos e inorgânicos, sinónimo de um processo de produção incompleto, geralmente devido a uma baixa eficiência (gradientes de aquecimento, problemas de homogeneização) no processo de transformação dos vários reagentes no material final. A utilização de energia micro-ondas durante o processo de cristalização do gel de síntese (que contém os precursores) parece ser uma óptima opção para responder a este problema de eficiência. Como se viu anteriormente, a síntese de zeólitos assistida por micro-ondas origina cristais pequenos (nanométricos) e homogêneos, como consequência directa da radiação micro-ondas que permite um aquecimento instantâneo e homogêneo do gel de síntese e uma melhor dissolução (reactividade) dos vários ingredientes presentes na solução. Como resultado, observa-se que a velocidade de aquecimento do sistema e as velocidades de nucleação e de cristalização aumentam. Na prática, a síntese de zeólitos com recurso a micro-ondas pode ser efectuada em apenas algumas horas em vez de dias, com uma eficiência global muito elevada e bons rendimentos. Na figura 5 são apresentadas imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) de um silicoaluminofosfato (SAPO-11) sintetizado com aquecimento em forno de micro-ondas [34]. Podem observar-se agregados esféricos compostos por nanocristais. A amostra foi sintetizada em 40 minutos, com excelente rendimento e boa homogeneidade (forma e tamanho de cristais), quando é necessário dois dias para a cristalização do mesmo gel de síntese, utilizando um aquecimento convencional (forno eléctrico).

REFERÊNCIAS

- [1] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, “Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004
- [2] C. Colella, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **157** (2005) 13-40
- [3] <http://alfredobensaude.ist.utl.pt/nucleos/nucleo/id/4/paginaid/34> (acedido a 05-07-2014)
- [4] <http://www.mindat.org/article.php/1608/Zeolites@Portugal> (acedido a 05-07-2014)
- [5] S.I. Zones, *Micropor. Mesopor. Mat.* **144** (2011) 1-8
- [6] E.M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 2191-2211
- [7] J. L. Jordá, L.B. McCusker, C. Baerlocher, C.M. Morais, J. Rocha, C. Fernandez, C. Borges, J.P. Lourenço, M.F. Ribeiro, Z. Gabelica, *Micropor. Mesopor. Mat.* **65** (2003) 43-57

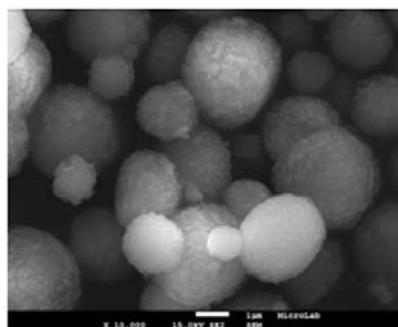
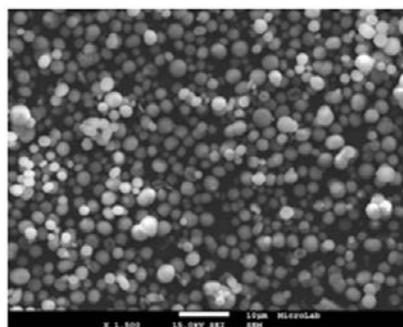
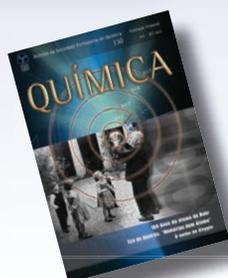
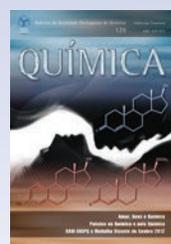
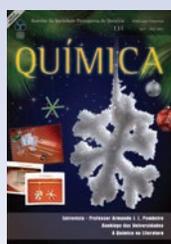
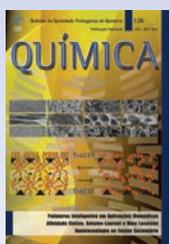
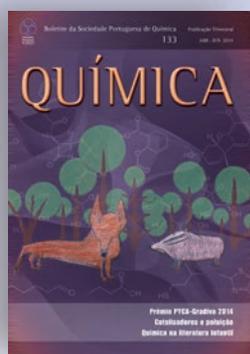


Figura 5 – Imagens SEM de SAPO-11 sintetizado com ajuda de microondas [34]

- [8] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 3120-3145
- [9] W.S. Wise, "Handbook of Natural Zeolites", C. Colella (ed.), De Frede Editore, 2013
- [10] C. Martinez, J. Pérez-Pariente, "Zeolites and ordered porous solids: fundamental and applications", Ed. Univ. Pol. de Valência, 2011
- [11] J. García-Martínez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, J.Y. Ying, *Catal. Sci. Technol.* **2** (2012) 987-994
- [12] I. Graça, J.M. Lopes, H.S. Cerqueira, M.F. Ribeiro, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 275-287
- [13] S. Lima, A. Fernandes, M.M. Antunes, M. Pillinger, F. Ribeiro, A.A. Valente, *Catal. Lett.* **135** (2010) 41-47
- [14] C. Torre-Abreu, C. Henriques, F.R. Ribeiro, G. Delahay, M.F. Ribeiro, *Catal. Today* **54** (1999) 407-418
- [15] R. Bartolomeu, B. Azambre, A. Westermann, A. Fernandes, R. Bértolo, H. Issa Hamoud, C. Henriques, P. Da Costa, F. Ribeiro, *Appl. Catal. B-Environ.* **150-151** (2014) 204-217
- [16] P. Forzatti, L. Lietti, E. Tronconi, "Nitrogen Oxides Removal - E (Industrial Processes and Relevant Engineering Issues)", in *Encyclopedia of Catalysis*, I.T Horvath (ed.), Wiley, New York, **5** (2003) 298-343
- [17] M.F. Ribeiro, J.M. Silva, E. Silva, M.F. Vaz, F.A.C. Oliveira, *Catal. Today* **176** (2011) 93-96
- [18] J.L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, "Catálise Heterogênea", 2.^a edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007
- [19] J. Yu, *Synthesis of zeolites*, in "Introduction to Zeolites Science and Practice" J. Cejka, H. Van Bekkum, A. Corma, F. Schütz (eds.) Elsevier, 2007
- [20] S.T. Wilson, B.M. Lock, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1146-1147
- [21] H.O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annu. Rev. Mater. Res.* **35** (2005) 351-395
- [22] C. Borges, M.F. Ribeiro, C. Henriques, J.P. Lourenço, D.M. Murphy, A. Louati, Z. Gabelica, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 8344-8354
- [23] Z. Gabelica, A. Fernandes, M.F. Ribeiro, J.P. Lourenço, S. Valange, A. Louati, D.M. Murphy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **170** (2007) 185-192
- [24] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk, *ChemCat Chem* **3** (2011) 67-81
- [25] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 3120-3145
- [26] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, *Nature* **443** (2006) 842-845
- [27] L. Tosheva, V.P. Valtchev, *Chem. Mater.* **17** (2005) 2494-2513
- [28] G.A. Tompsett, W.C. Conner, K.S. Yngvesson, *ChemPhys Chem* **7** (2006) 296-319
- [29] S. Mintova, J. P. Gilson, V. Valtchev, *Nanoscale* **5** (2013) 6693-6703
- [30] K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, *ChemCatChem* **6** (2014) 46-66
- [31] C. Sá Couto, P. Matias, E.T. Santos, A. Fernandes, I. Graça, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **26** (2012) 4190-4199
- [32] X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Rev.* **114** (2014) 1521-1543
- [33] B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **20** (2008) 4533-4535
- [34] Raquel Bértolo, "Aplicação de catalisadores bifuncionais à base de silicoaluminofosfatos na transformação de parafinas de cadeia longa", Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, em progresso.



Publique no boletim QUÍMICA
(bquimica@quimica.uminho.pt)



REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS PARA O CONTROLO DA BIOINCRUSTAÇÃO INDUSTRIAL: NOVAS ESTRATÉGIAS AMIGAS DO AMBIENTE

Elisabete R. Silva^{a,b*}, Olga Ferreira^b, João C. M. Bordado^b, Maria J. Calhorda^a

^a Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa

^b Centro de Recursos Naturais e Ambiente, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
ersilva@fc.ul.pt

Polymeric coatings for the industrial biofouling control: New environmentally friendly strategies – *Biofouling, a spontaneous colonization of surfaces in contact with water by aquatic organisms, is a global problem in water management systems of several industrial activities, and is responsible for serious environmental and economic consequences. For instance, its accumulation on hulls of ships can lead to drag friction increases up to 40 % and subsequent power penalties of up to 86% at cruising speed; when occurring in cooling circuits of power plants, it can lead to efficiency losses of about 5%. The main strategy to combat this biofouling relies on chemical control. However, this strategy has revealed to be harmful for the aquatic ecosystems, mainly owing to the ecotoxicity and cumulative effect of the applied bioactive agents. Therefore, rigid international regulations have been issued (BPD EU Regulation, 2012), and more are expected to come in a near future. New strategies, which can combine more efficiency against biofouling and non-toxic properties for the aquatic systems, are sought. This paper aims at introducing the emergent environmental friendly strategies and highlighting new trends for the control of this bio-attachment on industrial surfaces in contact with water.*

A Bioincrustação, definida como a adesão e crescimento de organismos sob superfícies em contacto com a água, é um problema global na gestão de sistemas aquosos nas mais variadas actividades industriais. Está associada a danos ambientais e económicos, com consequências alarmantes. Por exemplo, a sua acumulação sob cascos de navios pode conduzir a aumentos na resistência ao seu movimento da ordem dos 40%, conduzindo a reduções na sua potência que pode atingir os 86% à velocidade cruzeiro, ou a perdas de eficiência da ordem dos 5% em circuitos de arrefecimento em centrais de cogeração. A estratégia dominante de combate a esta bioincrustação baseia-se no controlo químico. Porém, esta estratégia tem revelado efeitos nocivos ao meio aquático, em particular devido à toxicidade dos agentes usados, bem como à sua acumulação no ecossistema. Como tal, o seu uso tem vindo a ser severamente restrito por legislação Europeia. Novas estratégias amigas do ambiente, mas igualmente eficazes no combate à bioincrustação, são desejadas e procuradas. Neste artigo apresentam-se as principais estratégias emergentes “amigas” do ambiente.

A BIOINCRUSTAÇÃO INDUSTRIAL

A Bioincrustação (*biofouling*) resulta da colonização espontânea por organismos de superfícies submersas em meios aquosos e/ou em contacto com a água. Constitui um dos principais problemas na gestão de sistemas aquosos nas mais variadas actividades industriais, tais como sistema de purificação de águas (membranas), torres de arrefecimento, materiais cirúrgicos ou estruturas marinhas (cascos de navios, sistemas de dessalinização, jaulas/redes na aquacultura, plataformas petrolíferas, etc.) [1,2]. O impacto da bioincrustação nestes sistemas é preocupante, estando associado a danos económicos e ambientais significativos. Por exemplo, a sua acumulação em circuitos de água conduz, a curto prazo, à obstrução dos circuitos e ao aumento da carga. E se não for removida, não só reduz a eficiência do sistema, como promove a contaminação da água pelo arrastamento de microorganismos (bactérias, fungos, etc.). A bioincrustação é também precursora da deterioração e/ou corrosão dos substratos contaminados. Estes efeitos conduzem ao agravamento de custos de manutenção, afectando por conseguinte a sustentabilidade dos sistemas, além de poderem constituir um risco para a saúde humana. Esta biocontaminação tem do mesmo modo consequências directas e indirectas severas noutros sistemas. É o caso

dos circuitos de arrefecimento em centrais de cogeração, onde pode conduzir a perdas na eficiência da ordem dos 5%, e deterioração de substratos por corrosão que podem atingir os 20% [1]. Na indústria do transporte marítimo, a sua acumulação nos cascos dos navios, além de facilitar a deterioração dos cascos por biocorrosão, promove também a introdução de espécies invasivas através dos diferentes oceanos, podendo causar efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos. Gera ainda rugosidade de superfície nos cascos, que aumenta a resistência por fricção na deslocação dos navios (*drag friction*), podendo atingir aumentos da ordem dos 40% [3], e pode reduzir a sua potência até 86% à velocidade cruzeiro [4]. Consequentemente, mais energia é requerida para manter uma mesma velocidade de movimento, e maior é o consumo de combustível. Estudos mostram que a um aumento médio de 10 µm na rugosidade do casco de um navio pode corresponder um aumento de consumo de combustível compreendido entre 0,3 a 1,0 % [5]. Tendo em conta que o consumo de combustível é uma das maiores fracções de custo na operação de navios, chegando a 50% do custo total, este impacto económico da bioincrustação no transporte marinho é significativo. Por outro lado, conduz a um aumento da emissão de gases poluentes para a atmosfera. A entidade reguladora IMO (*International Maritime Organization*) estimou, e em ce-

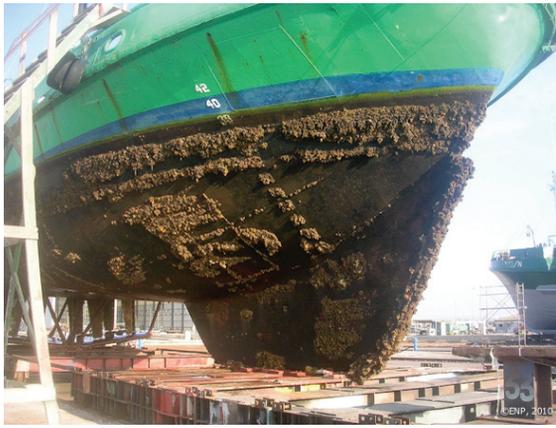


Figura 1 – Bioincrustação num casco de um navio Português (esquerda), detalhes da biocorrosão (direita). Fotos cedidas pelos Estaleiros Navais de Peniche, Portugal

nários mais extremos, que a emissão de CO₂ associada ao consumo de combustível no transporte marítimo internacional pode atingir mais do dobro em 2030 [6]. Na Figura 1 ilustra-se um casco de um navio português (ENP, 2010) afectado pela bioincrustação e, com mais detalhe, o efeito da biocorrosão no casco.

Todos estes efeitos da bioincrustação nos mais diversos sistemas justificam a razão pela qual na última década se tem notado uma crescente preocupação e desenvolvidos estudos com o intuito de a mitigar.

Vários esforços têm vindo a ser feitos para minimizar este “ataque” biológico, mas uma das maiores limitações é a complexidade deste fenómeno natural. A bioincrustação é um processo dinâmico complexo, envolvendo a colonização de uma vasta gama de espécies, que depende de vários factores do meio onde se desenvolve (ex.: substrato, nutrientes, temperatura, pH, predadores, salinidade, etc.). A título ilustrativo, apresenta-se na Figura 2 a gama diversificada de organismos representativos da bioincrustação

marinha e suas dimensões. Sabe-se que cerca de 4000 espécies podem colonizar superfícies em meio marinho. O desenvolvimento desta bioincrustação tem sido descrito através de um processo de passos-chave sequenciais do seu crescimento [7,8], que se podem agrupar em duas fases, a microincrustação e a macroincrustação.

A *microincrustação* consiste em três passos: 1. acumulação e condicionamento de um filme primário, por adsorção física de moléculas orgânicas (ex.: proteínas, polissacáridos); 2. colonização primária reversível, envolvendo ligações fracas (ex.: van der Waals, electrostático) de microorganismos unicelulares (ex. bactérias) que formam a matriz do biofilme, seguida de uma adesão irreversível de bactérias, através de uma matriz de exopolímeros (EPS); 3. colonização secundária, que ocorre em resultado da formação do biofilme primário poder promover a fixação de espécies multicelulares (ex. esporos de macroalgas), formando o conhecido lodo (*slime*). Esta fase decorre em poucos segundos a minutos (passos 1 a 2) e algumas horas ou dias (passo 3).

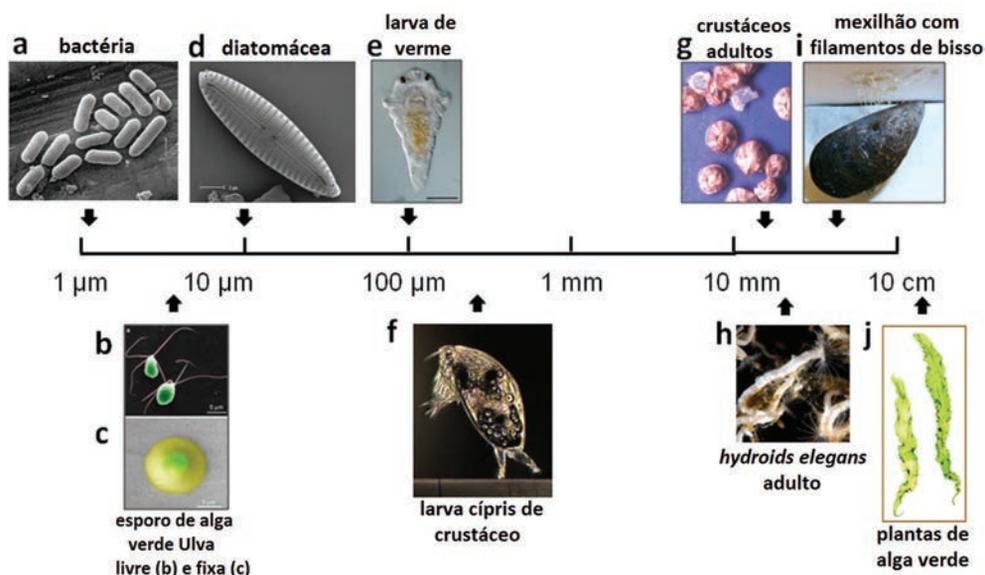


Figura 2 – Organismos marinhos incrustantes representativos da diversidade e dimensão de escala. Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento (MEV) ou foto: (a) bactéria, (b) espora de alga verde *Ulva* livre (b) e fixa (c), (d) diatomácea (*Navicula*), (e) larva de verme, *hydroids elegans*, (f) larva Cípris de crustáceo, (g) crustáceos adultos, (h) *hydroids elegans* adulto, (i) mexilhão adulto, (j) plantas da alga verde. Esquema gentilmente cedido por James A. Callow [4]

Na segunda fase dá-se a colonização terciária ou macroincrustação, que inclui o acréscimo da deposição e adesão de partículas e organismos, como a larva de macroorganismos marinhos (ex. Cypris larva), bem como de macroorganismos “moles” como macroalgas, corais, esponjas, moluscos (*soft macrofouling*) e crustáceos marinhos, como por exemplo o mexilhão (*hard macrofouling*). Esta fase ocorre ao fim de alguns dias. Por regra uma a duas semanas é suficiente, dependendo das condições.

Contudo, este modelo clássico de passos sequenciais só é válido para alguns organismos [4,8] e, apesar da formação do biofilme ser precursor da adesão de macroorganismos, não é um requisito para que tal ocorra. A bioincrustação é um processo que ainda não está totalmente compreendido e muito dificilmente o será a curto prazo, dada a diversidade de organismos e condições do meio nos ecossistemas aquáticos.

ESTRATÉGIAS DE COMBATE À BIOINCRUSTAÇÃO

Ao longo dos anos, várias estratégias têm vindo a ser desenvolvidas e implementadas para o tratamento e prevenção deste ataque biológico [2,9]. Até à data, a estratégia dominante e considerada mais eficaz, recai sobre o controlo químico [1], que consiste na libertação directa e/ou controlada de agentes químicos tóxicos, frequentemente designados de agentes anti-incrustantes ou biocidas (agentes clorados, óxidos de cobre, algicidas, fungicidas, etc.), nas imediações da superfície contaminada. O seu uso está bem estabelecido comercialmente no tratamento ou purificação de águas e como aditivo em revestimentos lixiviantes para aplicações marítimas (tintas anti-incrustantes ou antivegetativas) [1].

Apesar da sua eficácia, esta estratégia tem vindo a demonstrar sérias desvantagens, tais como: i. o facto de requerer, em particular quando da sua aplicação directa, uma transferência de massa efectiva entre o meio aquoso e a superfície contaminada, por forma a garantir a actuação biocida; ii. não ser efectiva em todos os cenários, em resultado da vasta gama de espécies e condições, já que a maioria dos biocidas actua numa gama restrita de organismos; iii. a sua toxicidade não se restringir aos organismos alvo, perturbando o equilíbrio dos ecossistemas, além da sua continuada libertação conduzir à sua acumulação no meio aquático e poder originar compostos mais tóxicos [10,11].

Estas desvantagens têm penalizado a aceitação desta estratégia pela comunidade internacional, especialmente na indústria do transporte marítimo. Regulamentação mais severa tem vindo a ser aplicada pelas entidades competentes, em particular a Regulamentação Europeia de Produtos Biocidas (BPR- EU Regulation nº528/2012, 22 May 2012) que regula todos os produtos com propriedades biocidas, o que tem restringindo significativamente o seu uso. Esta directiva Europeia tem vindo a ser revista com alguma regularidade, tendo a última versão entrado em vigor no início do ano 2013 [12]. Mais restrições estão previstas num futuro próximo, em resultado da reavaliação em cur-

so de produtos anti-incrustantes, que contêm alguns biocidas potencialmente perigosos. Torna-se urgente apresentar alternativas não-tóxicas às estratégias convencionais de combate à bioincrustação, por forma a proteger o ambiente, contribuindo em simultâneo para a sustentabilidade dos sistemas industriais afectados.

REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS ANTI-INCRUSTANTES

O uso de revestimentos poliméricos tem sido um dos métodos mais aplicados ao nível industrial para a protecção de superfícies, pela sua simplicidade, eficiência e versatilidade, e aplicabilidade aos mais variados tipos de substratos. O transporte marítimo é um exemplo representativo, através da aplicação de tintas anti-incrustantes. A geração mais revolucionária de tintas anti-incrustantes em aplicações marinhas ocorreu por volta dos anos 60, com o aparecimento de tintas incluindo como biocidas compostos organometálicos de estanho, em particular o tributilestano (TBT). Esta geração de tintas revelou-se especialmente eficaz na erradicação da bioincrustação em cascos de navios por tempos mais prolongados (até 5 anos), o que permitiu reduzir substancialmente os custos operacionais associados à sua manutenção e ao consumo de combustível na indústria do transporte marítimo [13]. Porém, o que parecia solucionado durou pouco tempo pois a toxicidade e a persistência do TBT no meio aquático tiveram efeitos nocivos nos ecossistemas marinhos [14,15]. Assim, foi totalmente banido todo e qualquer produto contendo este tipo de biocida desde 2008 (IMO, EU). Desde então, vários esforços no sentido de desenvolver novas tecnologias e/ou estratégias, ao nível de revestimento poliméricos, têm sido notórios em diversas áreas. Artigos recentes têm sugerido uma nova geração de revestimentos poliméricos focada numa estratégia não-tóxica [4,16], que são categorizados em função do tipo de propriedade seleccionada para a sua classificação, desde o grupo alvo de organismos, o mecanismo de acção química, física, ou físico-química. Por forma a simplificar a exposição das alternativas não-tóxicas, ou “amigas do ambiente” existentes no mercado e ou em desenvolvimento, propõe-se o seu agrupamento em três estratégias principais:

- Revestimentos químicos bioactivos: são aqueles que actuam por um mecanismo químico para a inibição ou eliminação de organismos através do uso de agentes biocidas ou bioactivos.
- Revestimentos não biocidas: são aqueles que inibem ou limitam a adesão de organismos envolvendo mecanismos de acção física, sem a inclusão na sua formulação de qualquer tipo de agente biocida.
- Revestimentos híbridos: são aqueles que combinam vários mecanismos ou estratégias por forma a encontrar sinergias que permitam obter revestimentos mais eficazes.

1. REVESTIMENTOS QUÍMICOS BIOACTIVOS

Este tipo de revestimentos, que actuam por um mecanismo químico, pode ser classificado em dois métodos principais:

1.1. LIXIVIAÇÃO CONTROLADA

Incluem-se todas as tecnologias que visam incluir na formulação dos revestimentos agentes bioativos inofensivos à biota aquática.

As tecnologias actualmente comercializadas, em particular em aplicações marinhas, usam agentes biocidas considerados menos tóxicos e/ou biodegradáveis, que actuam por três mecanismos distintos:

- Matriz polimérica insolúvel: são revestimentos compostos por polímeros insolúveis, por exemplo à base de acrílicos, vinílicos ou epóxidos, contendo o agente biocida que se move livremente na matriz polimérica. Quando em contacto com a água, o biocida difunde até à superfície em contacto com a água;
- Matriz polimérica solúvel: também conhecidos como revestimentos ablativos e/ou erosivos, são revestimentos compostos por ligantes poliméricos que se dissolvem lentamente na água e por conseguinte libertam os biocidas retidos na matriz (ex.: “*Controlled Depletion Polymer coatings – CDPs*”);
- Revestimentos de “auto-polimento” (*self-polishing coatings – SPC*): são polímeros que produzem uma microcamada solúvel, promovida por um mecanismo de “hidrólise” lenta e controlada de grupos laterais de cadeiras copoliméricas, resultando na libertação controlada dos agentes tóxicos contidos na matriz.

Uma das principais desvantagens destes revestimentos é o facto de envolver lixiviação no meio aquático de agentes químicos, cuja acção não é totalmente compreendida. Por outro lado, são agentes de acção restrita a algumas espécies de organismos, sendo comumente combinados com outros agentes bioativos, com o intuito de alargar a sua gama de acção. É o caso dos revestimentos contendo Econea (Figura 3) combinados com óxidos de cobre em sistemas ablativos (*International Interlux ablative antifouling coating – BIOLUX technology*). O biocida Econea, considerado biodegradável, foi recentemente introduzido no mercado. Contudo, o seu mecanismo de acção e/ou degradação não se encontra disponível, eventualmente por motivos confidenciais ou por não estar totalmente compreendido, constituindo assim, um risco ambiental, uma vez que o seu efeito a longo prazo ainda é desconhecido.

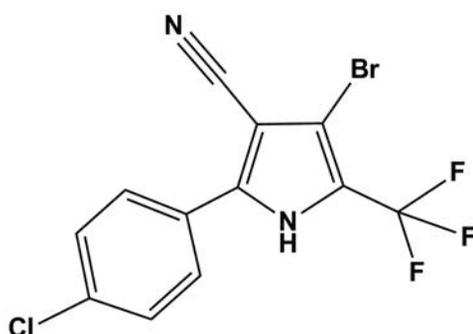


Figura 3 – Estrutura química do biocida comercial E-conea (*tralopyril*: 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrole-3-carbonitrilo), N° CAS: 122454-29-9)

Como alternativa, tem-se verificado um crescente interesse na introdução de agentes bioativos naturais (*natural antifoulants – NPA's*). A identificação e extracção de anti-incrustantes naturais, bem como síntese de agentes químicos que imitam os agentes anti-incrustantes de defesa natural têm vindo a ser investigados [17]. Parazoa (ex.: esponjas marinhas), Cnidaria (ex.: corais), algas, moluscos, Bryozoans ou bactérias são exemplos de fontes marinhas naturais que produzem agentes bioativos [18,19]. Entre eles, compostos à base de furanonas têm mostrado efeitos anti-incrustantes potenciais [20]. Outros agentes naturais, como por exemplo a Capsaicina, componente activo das pimentas, revelou efeitos promissores [10].

Anti-incrustantes enzimáticos, onde as enzimas constituem a parte essencial da actividade anti-incrustante, são alvo de outra estratégia emergente, incluída nesta classe de mecanismos naturais [20].

Não obstante os benefícios ambientais inerentes ao uso de potenciais agentes bioativos naturais, a sua potencial aplicação industrial ainda se encontra num estado embrionário de desenvolvimento, com algumas limitações essencialmente técnicas. São por regra compostos de moléculas orgânicas complexas, exigindo processos extractivos e/ou de síntese dispendiosos. Além disso, a sua imobilização numa matriz polimérica está ainda numa fase de desenvolvimento ao nível laboratorial e/ou pouco testada em condições reais. Contudo é um conceito que tem mostrado resultados positivos, tendo sido alguns agentes anti-incrustantes naturais já comercializados sob a designação de Sea-Nine 211, Netsafe e Pearlsafe [19]. No entanto, para a sua aplicação efectiva, é aconselhado o seu uso em conjunto com outros agentes, por exemplo o Sea-Nine 211 combinado com óxidos de cobre. A tecnologia mais recente, que permitiu a comercialização do mesmo princípio activo do Sea-Nine (Sea-Nine CR2), recorre ao microencapsulamento, que permite uma libertação controlada do agente biocida natural, protegendo-o em simultâneo da matriz polimérica. O microencapsulamento, bem como a mistura de compostos bioativos são estratégias emergentes no que respeita a métodos de lixiviação controlada.

Estes métodos envolvem, porém, a perda continuada do agente bioactivo, o que limita o seu ciclo de vida a 15-36 meses e só em casos particulares pode atingir os cinco anos (*Self-Polishing*).

1.2. REVESTIMENTOS QUE ACTUAM POR CONTACTO

A imobilização química de agentes anti-incrustantes numa matriz polimérica (polímeros bioativos) e/ou funcionalização de polímeros por forma a introduzir na sua estrutura funções bioactivas (polímeros biopassivos) tem sido uma das estratégias emergentes “amigas do ambiente”, bem recebidas pela comunidade científica para o combate da bioincrustação [22-24], por evitar a libertação de agentes tóxicos para o meio aquático.

Os compostos à base de amónio têm sido os mais explorados para imobilizar [23], em particular recorrendo a técnicas

cas de enxerto (*grafting*), devido à sua peculiar resistência à incrustação bacteriana. A síntese de copolímeros contendo agentes biocidas ligados quimicamente é outro método emergente. Contêm geralmente funções acrilato, susceptíveis de se fixar quimicamente a cadeias de base polimérica (ex.: siloxanos) [25].

Polímeros que possuam por si só função biocida têm sido outra vertente com crescente interesse. Os mais promissores têm sido sistemas à base de polietilenoglicol (PEG) [17,26], pela sua capacidade de inibir a adsorção de material proteico. Porém, sistemas de função PEG podem sofrer degradação e quebra de cadeia por oxidação, o que compromete a sua resistência.

Apesar do potencial desta estratégia química sem lixiviação, além de serem escassos os estudos em meios reais que comprovem a sua efectividade, a matéria orgânica destruída pela sua acção biocida não é removida da superfície, promovendo a inactivação do revestimento e a adesão de novos organismos.

2. REVESTIMENTOS NÃO BIOCIDAS

2.1. SUPERFÍCIES ANTIADERENTES (*NON-STICK SURFACES*)

Outra tecnologia recente no mercado dos revestimentos, em particular nas tintas anti-incrustantes para aplicações marítimas, é a dos revestimentos antiaderentes (*foul-release coatings – FRCs*). São geralmente tintas poliméricas à base de silicões ou fluoropolímeros, devido às suas propriedades peculiares de anti-aderência destes polímeros. Estes revestimentos são formulados por forma a conduzirem a filmes de baixa energia de superfície e como tal com propriedades de aderência mínima (*non-stick properties*).

Os elastómeros de dimetilpolisiloxano (PDMS) têm sido os mais explorados [8], pois originam superfícies com propriedades não polares e de baixa energia de superfície ($\sim 22 \text{ m Nm}^{-1}$). As propriedades antiaderentes destes revestimentos podem ainda ser incrementadas recorrendo

mais vulneráveis à adesão de microorganismos (ex.: diatomáceas) e, como tal, pouco resistentes à microincrustação. Por esta razão, a sua eficácia só é garantida em sistemas móveis, por exemplo em navios que operem acima dos 15 nós, uma vez que o movimento permitirá a remoção da microincrustação. São por regra frágeis a nível mecânico e, como tal, menos resistentes a danificações, sendo a sua manutenção mais dispendiosa e limitando o seu ciclo de vida a 5-10 anos.

2.2. SUPERFÍCIES BIOMIMÉTICAS

O crescente conhecimento dos mecanismos naturais de defesa à bioincrustação tem revelado que tais defesas combinam não só mecanismos químicos e mecânicos, mas também físicos. Organismos tais como crustáceos ou moluscos com concha, caranguejo, mamíferos marinhos, ou mesmo a pele do tubarão, são alguns exemplos cuja capacidade anti-incrustante inclui mecanismos físicos.

A estratégia biomimética visa replicar a textura e topografia destas defesas naturais. Apesar dos mecanismos naturais não estarem totalmente esclarecidos, o conceito mais explorado baseia-se no pressuposto de que a força de adesão está associada ao número de pontos de contacto do organismo incrustante com a superfície a proteger. Técnicas que recorrem a ablação por laser, fotolitografia, ou moldagem têm sido as mais empregues para conferir microtopografia em substratos poliméricos tais como dimetilpolisiloxanos, polivinílicos ou policarbonatos [8]. Uma tecnologia recente e passível de entrar no mercado é a Sharklet AFTM (Figura 4), que confere um padrão microtopográfico por moldagem em superfícies poliméricas, por forma a replicar a topografia da pele de tubarão. Testes biológicos revelaram resultados promissores na prevenção à adesão de organismos tais como esporos de *Ulva*, Diatomáceas (navícula incerta e *Seminavis robusta*), larva cypridis, entre outros [28]. Vários estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de melhorar esta estratégia física, envolvendo estudos do efeito de vários parâmetros na topografia de polímeros (ex.: energia de superfície) e no seu comportamento anti-incrustante [2].

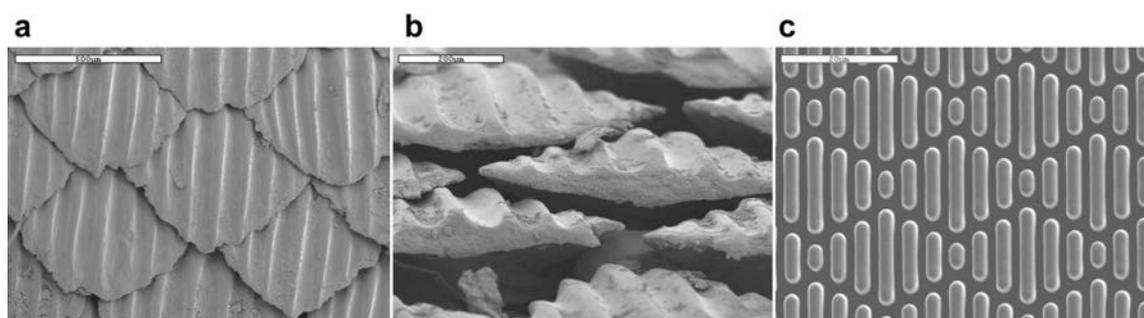


Figura 4 – Topografias naturais e biomiméticas para a prevenção da bioincrustação, obtidas por microscopia electrónica de varrimento (MEV): (a) Denticulos de pele de tubarão (“spinner shark”) vista de topo – escala de 500 μm e (b) lateral – escala 250 μm ; (c) topografia Sharklet AF moldada em PDMS (dimetilpolisiloxano) – escala 20 μm . Imagens gentilmente cedidas por James A. Callow [4]

ao uso de óleos como aditivos. Porém, o seu uso tem sido controverso, já que o efeito a longo prazo da libertação continuada de óleos é desconhecido [27]. Por outro lado, as suas propriedades hidrofóbicas tornam-nos também

3. SISTEMAS HÍBRIDOS

Os mecanismos acima descritos, bem como as estratégias que têm vindo a ser seguidas, continuam a apresentar limi-

tações, entre elas o facto de não serem efectivas em todas as condições e/ou da sua gama de bioactividade e durabilidade ser limitada.

Novas estratégias que permitam ultrapassar estas limitações são necessárias, razão pela qual tem emergido a procura de sinergias através da combinação de diferentes mecanismos, originando os *sistemas híbridos*. Esta procura visa alargar a gama de bioactividade dos revestimentos, em particular com o intuito de conferir aos materiais poliméricos propriedades de multifuncionalidade, isto é, bioactivas por contacto e anti-aderentes de matéria orgânica morta (anti-incrustante/anti-aderente – *antifouling/foul-releasing*), permitindo obter superfícies mais versáteis às condições do meio e efectivas por períodos mais longos.

Têm sido notórios os esforços, especialmente na melhoria da actividade biocida e/ou resistência mecânica de revestimento à base de silicone (*non-stick*). São, por exemplo, métodos que incluem nanomateriais como carga de reforço (ex.: Tecnologia Biocyl desenvolvida pela Nanocyl), e/ou a modificação química da matriz polimérica de silicone com segmentos de poliuretano, epóxido ou à base de fluor (ex.: Intersleek 900 da International Paint), entre outras tecnologias como o silicone hidrogel (Hempasil X3 da HEMPEL SA). No entanto, apesar das melhorias encontradas, continuam a estar limitados a aplicações móveis.

Materiais anfífilos e/ou zwitteriónicos (composto químico electronicamente neutro mas com cargas opostas em diferentes átomos), a combinação de superfícies antiaderentes à base de silicone com funções bioactivas (ex: copolímeros de triclosan, ou enxerto de compostos à base de amónio) têm também sido explorados [8,29,30]. Porém, estas estratégias encontram-se nos seus primeiros passos, e até que se revelem comercialmente competitivas requerem melhorias significativas, em particular com prova de eficácia e durabilidade em condições reais.

É, contudo, consensual entre a comunidade científica que os sistemas híbridos e ou multifuncionais farão parte das soluções futuras, até porque a própria natureza é prova de que este será um caminho potencial.



Figura 6 – Efeito anti-incrustante de revestimentos de poliuretano, contendo biocidas à base de Irgarol e/ou Ecomea imobilizados, expostos em mar português por (a) 3 semanas e (b) imagem ampliada de uma formulação exposta até à 14.^a semana, revelado a adesão reversível de biofilme. Fotos tiradas e cedidas pelos Estaleiros Navais de Peniche (ENP), Portugal

4. A NOSSA ESTRATÉGIA

Os métodos que têm vindo a ser propostos e que envolvem a imobilização de moléculas bioactivas são promissores no que respeita a tecnologias “amigas do ambiente”, mas com limitações que os impedem de passar à escala industrial, sobretudo porque são na sua maioria testados ao nível laboratorial. Em acréscimo encontram-se por regra focados para aplicações móveis, e limitados a algumas funções biocidas que não permitem uma gama de acção abrangente o suficiente sem requerer o recurso a outros agentes biocidas.

A nossa estratégia visa desenvolver novos sistemas anti-incrustantes que se baseiam na imobilização química de agentes biocidas, com bioactividade comprovada, em revestimentos poliméricos comerciais (ex.: à base de silicone e/ou de poliuretano), funcionando como um aditivo na formulação de materiais poliméricos. Esta estratégia constitui uma inovação na área e envolve a prévia funcionalização de biocidas e sua posterior imobilização por ligações covalentes em sistemas poliméricos [31]. Testes preliminares com biocidas comerciais, como o Irgarol (Figura 5) e Ecomea (Figura 3), revelaram resultados promissores (sistema em fase de pedido de patente). Testes de imersão em mar português de revestimentos contendo estes biocidas funcionalizados pela estratégia proposta, e sob condições estáticas revelaram efeitos anti-incrustantes até à 14.^a semana de exposição (Figura 6).

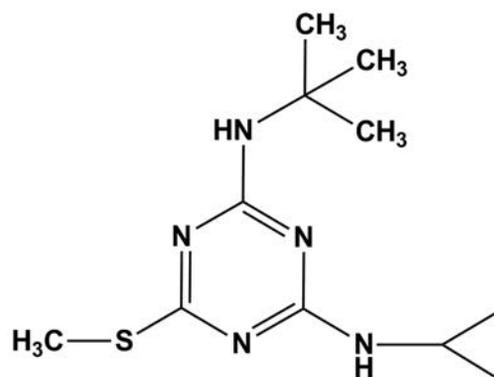


Figura 5 – Estrutura química do biocida comercial Irgarol (*N*-terc-butil-*N*-ciclopropil-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, N^o CAS: 28159-98-0)

Este projecto tem como principal objectivo encontrar sinergias e provar a eficácia da imobilização de biocidas modificados em sistemas anti-incrustantes comerciais (ex.: superfícies antiaderentes à base de silicone), passíveis de serem aplicados quer em sistemas móveis quer estáticos sob meios aquosos (ex.: filtros para o tratamento de águas, navios, estruturas fixas em meios marinhos, etc.).

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de expressar o seu agradecimento ao apoio cedido pela FCT (SFRH/BPD/88135/2012 e PEst-OE/QUI/UI0612/2014), e projecto Europeu FOUL-X-SPEL (<http://www.foulxspel-antifouling.com/>, G.A. n° 285552), à participação dos ENP Portugal nos testes em campo e à cedência dos componentes de tinta marítima pela HEMPEL A/S, e ao Doutor James A. Callow pela cedência de esquemas e fotos.

REFERÊNCIAS

- [1] T.R. Bott, *Industrial Biofouling*, 1st ed., Elsevier Publisher, UK, 2011
- [2] J. Chan, S. Wong, *Biofouling Types, Impact and Anti-Fouling*, Pollution Science, Technology and Abatement Series, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2009
- [3] B. Dahlbäck, H. Blanck, M. Nydén, *Coastal Marine Sci.* **34** (2010) 212-215
- [4] J.A. Callow, M.E. Callow, *Nature Commun.* **2** (2011) 1-10
- [5] M.A. Champ, *Sci. Total Environ.* **258** (2000) 21-71
- [6] International Maritime Organization, MEPC 59/INF.10, 2009
- [7] E. Almeida, T.C. Diamantino, O. Sousa, *Prog. Org. Coat.* **59** (2007) 2-20
- [8] M. Lejars, A. Margailan, C. Bressy, *Chem. Rev.* **112** (2012) 4347-4390
- [9] I. Banerjee, R.C. Pangule, R.S. Kane, *Adv. Mat.* **23** (2011) 690-718
- [10] F.A. Guardiola, A. Cuesta, J. Mesenger, M.A. Esteban, *Int. J. Mol. Sci.* **13** (2012) 1541-1560
- [11] A.J. McBain, A.H. Rickard, P. Gilbert, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **29** (2002) 326-330
- [12] Comissão Europeia: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-12-794_pt.htm (acedido em 07-07-2014)
- [13] D.M. Yebra, K. D. Johansen, *Prog. Org. Coat.* **50** (2004) 75-104
- [14] C. Alzieu, *Sci. Total Environ.* **258** (2000) 99-102
- [15] B.L. Antizar, *Environ. Int.* **34** (2008) 292-308
- [16] C.M. Magin, S. P. Cooper, A.B. Brennan, *Mater. Today.* **13** (2011) 36-44
- [17] L.D., Chambers, K.R. Stokes, F.C. Walsh, R.J.K. Wood, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 3642-3652
- [18] F. Persson, R. Svensson, G.M. Nylund, N.J. Fredriksson, H. Pavia, M. Hermansson, *Biofouling.* **27** (2011) 579-588
- [19] T.V. Raveendran, M.V.P. Limna, *Current Sci.* **97** (2009) 508-520
- [20] Q Xu, C. A. Barrios, T. Cutright, N.B.M. Zhang, *Environ. Tox. Chem.* **20** (2005) 467-474
- [21] G. Zanaroli, A. Negroni, C. Calisti, M. Ruzzi, F. Fava, *Enzyme Microb. Tech.* **49** (2011) 574-579
- [22] A. Munõz-Bonilla, M. Fernández-García, *Prog. Polym. Sci.* **37** (2012) 281-339
- [23] A. Kugel, S. Stafslie, B.J. Chisholm, *Prog. Polym. Sci.* **72** (2011) 222-252
- [24] M. Charnely, M. Textor, C. Acikgoz, *React. Funct. Polym.* **71** (2011) 329-334
- [25] P. Boudjouk, J. Thomas, S.B. Choi, T.E. Ready, Patente US n° 7544722 B2, 2009
- [26] R.G. Joshi, A. Goel, V.M. Mannari, J.A. Finlay, M.E. Callow, J. A. Callow, *J. Appl. Polym. Sci.* **114** (2009) 3693-3703
- [27] C. Stevens, D.E. Powell, P. Mäkelä, C. Karman, *Mar. Pollut. Bull.* **42** (2001) 536-543
- [28] C.M. Kirschner, A.B. Brennan, *Annu. Rev. Mat. Res.* **42** (2012) 211-229
- [29] P. Majundar, E. Crowley, M. Htet, S.J. Stafslie, J. Daniels, L. VanderWal, B.J. Chisholm, *ACS Comb. Sci.* **13** (2011) 298-309
- [30] P. Boudjouk, J. Thomas, Patente US n° 8053535 B2, 2011
- [31] E.R. Silva, O. Ferreira, J.C.M. Bordado, Ho-Chun Fang, S. Downie, S. M. Olsen. Artigo científico publicado na conferência Transport Research Arena, 14-17 de Abril de 2014, Paris La Défense, France (disponível na web: http://www.trconference.eu/papers/pdfs/TRA2014_Fpaper_18102.pdf)

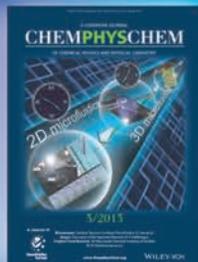
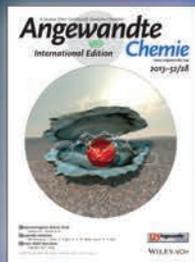


Torne-se Sócio da Sociedade Portuguesa de Química e beneficie de:

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

New Journal

ChemElectroChem
is a sister journal of:



**Co-Chairs of the
Editorial Advisory Board:**



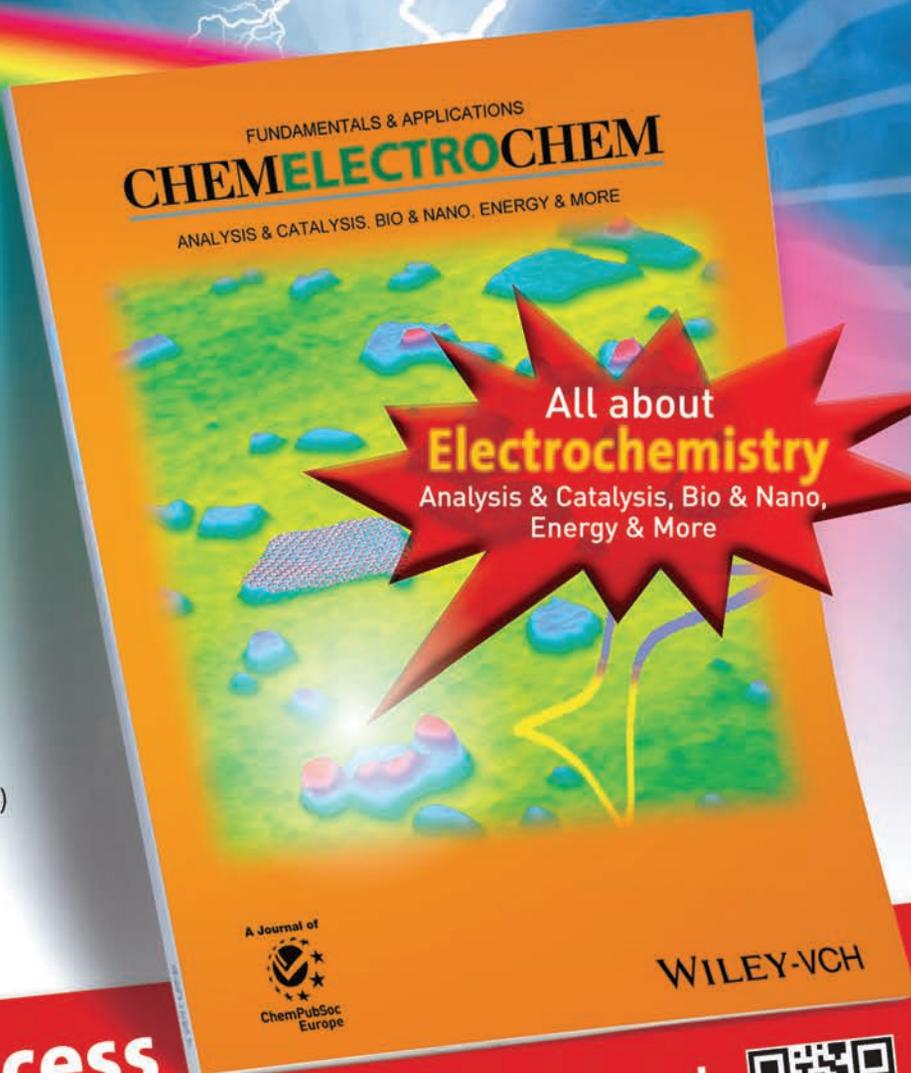
Bing-Wei Mao
(Xiamen University, China)



Wolfgang Schuhmann
(Ruhr-Universität Bochum, Germany)



Jean-Marie Tarascon
(Université de Picardie, France)



Free Online Access

In 2014 for all users from institutions that have registered

Ask your librarian to register for complimentary online access TODAY
www.wileyonlinelibrary.com/newjournals-optin



ChemElectroChem

is a journal of ChemPubSoc Europe –
an organization comprising
16 European chemical societies.

www.chempubsoc.eu



www.chemelectrochem.org

WILEY-VCH

DIÁLOGO ENTRE A QUÍMICA E A ARQUEOLOGIA: ANÁLISE DE ARTEFACTOS CERÂMICOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA

César Oliveira

Centro de Química, Departamento de Química da Universidade do Minho, Braga
cesar@quimica.uminho.pt

Dialogue between Chemistry and Archaeology - Gas chromatographic analysis of ceramic artifacts – discoveries in the mouth of Peralto stream (Esposende, Northern Portugal) revealed traces of Roman occupation along the Iberian Atlantic coast. Among them were found a large number of ceramic container fragments from Baetica region (ancient Roman province in Hispania under the influence of the Guadalquivir River basin, nowadays Andalusia) from a shipwreck dating from the time of Augustus. Some questions were raised about the type of cargo in the ship. The discovery was an opportunity for an exciting and fruitful collaboration between chemists and archaeologists.¹ This paper presents some introductory concepts on the chemical analysis of ceramic artifacts.

Algumas descobertas arqueológicas no sítio da foz da ribeira do Peralto (Esposende, Norte de Portugal) evidenciam a presença de vários testemunhos de ocupação romana ao longo da costa ibérica Atlântica. De entre estes destaca-se um elevado número de fragmentos de cerâmica da região Bética (antiga província Romana na *Hispania* sob a influência da bacia do rio Guadalquivir, localizada aproximadamente no território da actual província da Andalusia) de contentores de diferentes tipologias, com origem num naufrágio datado da época de Augusto. Esta descoberta levantou diversas questões sobre o tipo de carga transportado por esta embarcação, tendo representado uma oportunidade para uma estreita colaboração entre químicos e arqueólogos.¹ Neste artigo apresentam-se alguns conceitos introdutórios importantes na análise química de artefactos cerâmicos.

INTRODUÇÃO

No sítio da foz da ribeira do Peralto (Marinhas, Esposende, Norte de Portugal) têm sido encontrados achados arqueológicos que evidenciam a presença e a ocupação romanas ao longo da costa atlântica. De entre eles, destaca-se um número elevado de fragmentos de cerâmica Bética (antiga província Romana na Hispânia sob a influência da bacia do rio Guadalquivir, aproximadamente a Andalusia dos nossos dias) provenientes de um naufrágio datado da época de Augusto e recolhidos, em 2005, na faixa da baixa mar de Rio de Moinhos, em Esposende. Na grande maioria predominam as ânforas da tipologia *Haltern 70* (Figura 1), alguns fragmentos de ânforas de produção gaditana do tipo *Dressel 7-11* e de ânforas do Guadalquivir de tipo *Urceus* (Figura 2). Os materiais cerâmicos encontrados neste naufrágio permaneceram alguns anos sem estudo até que...

O autor iniciou os trabalhos na análise química de artefactos arqueológicos por um mero acaso. Já com alguns anos de experiência na aplicação de técnicas cromatográficas à análise de matrizes orgânicas complexas, foi contactado em finais de 2011 por um arqueólogo, Rui Morais, na altura docente no Departamento de História da Universidade do

Minho. Tinha na sua posse material cerâmico proveniente de um naufrágio romano - um bico fundeiro de uma ânfora *Haltern 70* com um extenso depósito de material orgânico no seu interior (Figura 1) e um bordo de ânfora *Urceus* (Figura 2), que ao contrário da primeira não apresentava quaisquer vestígios de resíduos orgânicos visíveis a olho nu. Sabendo que trabalhava em cromatografia, pretendia que efectuasse a análise aos dois fragmentos cerâmicos para perceber qual o conteúdo original destas ânforas. Iniciou-se nesse momento um desafio, uma aventura ao estilo policial, uma aplicação muito directa e concreta da Química. Teria de elaborar uma metodologia de extracção dos compostos orgânicos dos materiais cerâmicos e proceder à sua análise por cromatografia gasosa com detecção por massa. No decorrer das pesquisas efectuadas foi constatada a existência de apenas um pequeno número de grupos de investigação europeus a trabalhar na área, assim como a ausência de trabalhos publicados em Portugal.

AS ARGILAS

Para os arqueólogos, a tipologia e a análise macroscópica das argilas foi durante muito tempo o principal meio de identificação das peças estudadas. Todavia, uma simples análise macroscópica a olho nu ou à lupa binocular poderá não ser suficiente para distinguir a origem das cerâmicas, pelo que o conhecimento das propriedades físicas, mineralógicas ou químicas das argilas pode permitir a obtenção de informações preciosas. Este foi durante bastante tempo o principal ponto de contacto entre a Química e a Arqueologia, com a aplicação de técnicas de análise estrutural como a difracção de raios X ou a Microscopia Electrónica

¹ Comemora-se este ano o segundo milénio da morte de *Gaius Iulius Caesar Octavianus Augustus* (César Augusto), o primeiro imperador romano, considerado o fundador de *Bracara Augusta* (actual cidade de Braga). Numa organização conjunta dos municípios de Braga e Esposende celebrou-se entre 10 e 12 de Setembro o “**Bimilenário de Augusto**”, que incluiu o Simpósio Internacional “**Chromatography and DNA Analysis in Archaeology**”.

Contactos: bimilenario.augusto2014@gmail.com

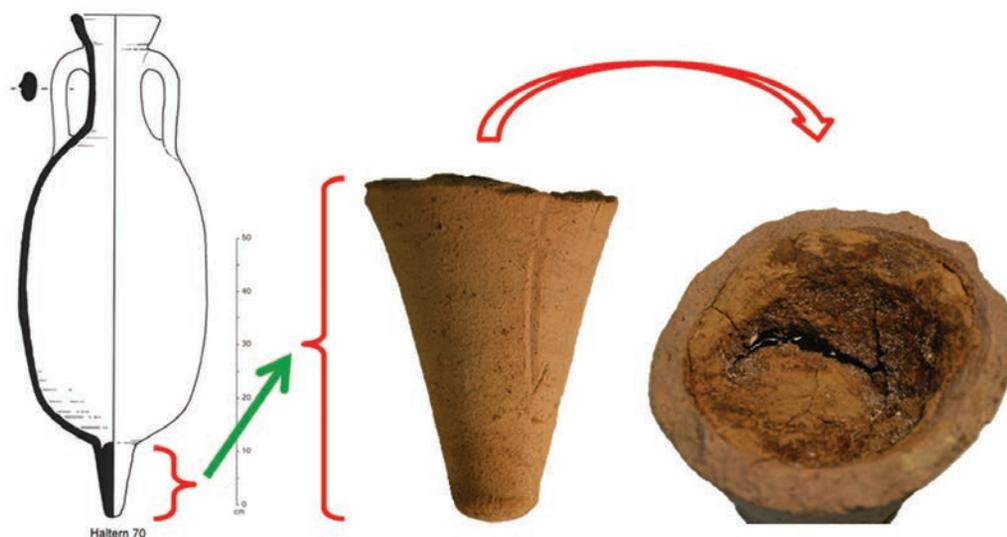


Figura 1 – a) Esquema de uma ânfora *Haltern 70*; b) vista lateral do bico fundeiro exibindo a marca característica do oleiro; c) vista superior do bico fundeiro, apresentado extenso depósito de material orgânico

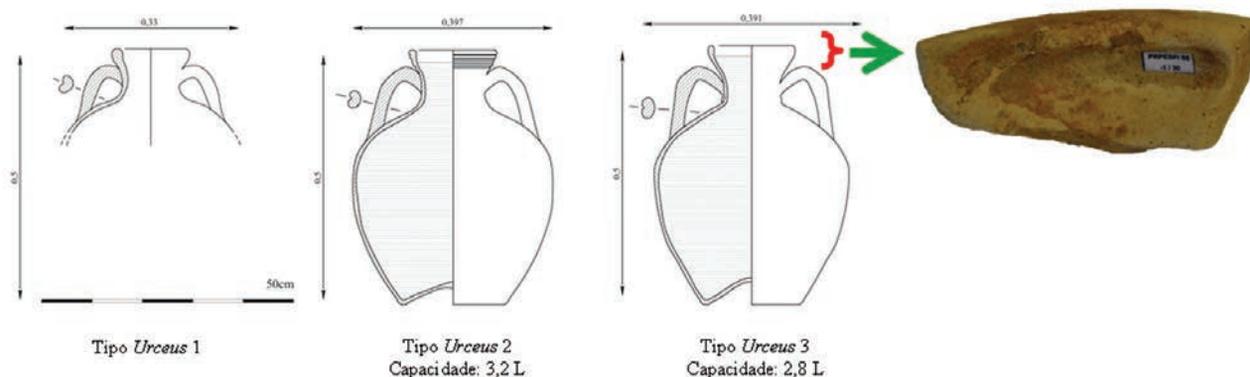


Figura 2 – a) Esquema de três tipologias de ânforas *Urceus*; b) vista do bordo de ânfora, aparentemente sem vestígios de material orgânico

de Varrimento. Um dos objectivos da aplicação destas técnicas é o estudo da composição química das pastas e dos seus processos de cozedura, o que em alguns casos permitirá identificar os barreiros de onde foram extraídas as argilas e os locais de produção das cerâmicas. Estes, por uma questão de economia de custos deveriam encontrar-se na proximidade das áreas de produção dos bens consumíveis (vinho, azeite, preparados piscícolas), pelo que a sua identificação permitirá conhecer as rotas comerciais desde os locais de produção das ânforas até aos centros consumidores onde são encontrados os fragmentos cerâmicos. Durante décadas este tipo de informação química foi a única disponível para os arqueólogos. Contudo, embora extremamente importantes, estas técnicas analíticas fornecem informações indirectas sobre o conteúdo original dos contentores cerâmicos. Torna-se por isso imperativo proceder à análise química dos vestígios orgânicos ainda presentes nas cerâmicas.

ALGUMAS PROPRIEDADES DAS ARGILAS

As cerâmicas são obtidas pela moldagem, secagem e cozedura de argilas. Quimicamente dá-se o nome de *argila*

ao conjunto de minerais constituídos maioritariamente por silicatos de alumínio hidratados ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) denominados caulim ou caulinite. Geologicamente, as argilas são solos residuais ou sedimentares que se formam em consequência da degradação física e/ou química de rochas cristalinas e sedimentares.

A argila usada na produção de cerâmica é uma mistura de vários minerais (caulinite, ilite, montemorilonite) com uma estrutura granular de grãos com dimensões reduzidas inferiores a $4 \mu\text{m}$, sendo facilmente moldável quando em contacto com a água e adquirindo dureza e estabilidade química e física quando cozida a uma temperatura suficientemente elevada. Normalmente apresentam uma estrutura laminar, com superfícies específicas elevadas, apresentando-se carregadas negativamente nas faces e positivamente nos bordos. Os grãos da argila absorvem ou perdem água com facilidade, expandindo-se ou contraindo-se, podendo cada partícula de argila absorver várias camadas de moléculas de água, e juntamente com esta, compostos orgânicos solúveis (Figura 3). As espécies orgânicas, uma vez absorvidas, encontram-se imobilizadas entre as camadas de argila, minimizando o contacto com a atmosfera oxidante e re-

duzindo os processos de degradação natural dos materiais orgânicos durante o período pós-deposicional. Desta forma as argilas apresentam “memória” por preservarem na sua estrutura vestígios do conteúdo original destes contentores.

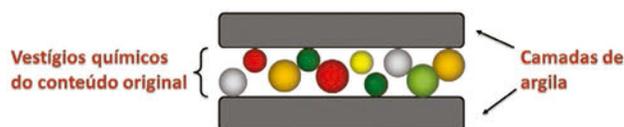


Figura 3 – Representação de duas camadas de argila contendo material orgânico preservado entre camadas

RESÍDUOS ORGÂNICOS PRESENTES NAS CERÂMICAS

As espécies absorvidas nas argilas são imobilizadas por interações fracas entre as camadas da argila, podendo ser facilmente lixiviadas na presença de água ou de outros solventes. Por isso, a deposição de peças em locais húmidos ou alagados origina a perda por lixiviação dos compostos orgânicos solúveis, dificultando a sua análise química. Todavia, nalguns casos, é possível encontrarem-se preservadas na estrutura das argilas substâncias orgânicas provenientes dos líquidos com os quais estiveram em contacto. No caso particular de contentores destinados ao transporte de líquidos, é frequente a impermeabilização destes com uma fina camada de material resinoso, normalmente resina de pinheiro. Esta, por ser hidrofóbica actua como agente impermeabilizador, impedindo também que o oxigénio penetre através das paredes cerâmicas e oxide a matriz orgânica.

Os resíduos orgânicos presentes nestes materiais podem estar presentes em diferentes formas: i) o conteúdo orgânico preservado (em casos muito raros encontram-se vasos ainda inviolados, com o conteúdo intacto); ii) perduram resíduos orgânicos visíveis na superfície cerâmica interior ou exterior dos vasos (muito frequente nas cerâmicas revestidas a material resinoso); ou iii) encontram-se resíduos preservados entre as camadas de argila das paredes dos vasos, que são invisíveis a olho nu [1].

As maiores dificuldades analíticas não se devem apenas à complexidade química dessas substâncias naturais e às suas misturas, mas também às alterações da composição química original provocadas por actividades como a cozedura e o aquecimento [2]. A estas acrescenta-se a influência das condições de enterramento do material cerâmico (por exemplo, meio envolvente seco/húmido ou anaeróbio/oxidante), procedimentos inadequados de recolha, limpeza ou armazenamento, que podem induzir alterações adicionais a estes materiais orgânicos por contaminação química e/ou eliminação de vestígios orgânicos, comprometendo desta forma a sua análise [2].

ALGUNS EXEMPLOS DE MATRIZES ORGÂNICAS

A degradação natural dos compostos orgânicos conduz a uma miríade de alterações possíveis da matriz orgânica inicial. No caso de fragmentos de contentores cerâmicos estas modificações são acrescidas da possibilidade de reu-

tilização dos mesmos em funções distintas das iniciais. Por exemplo, um contentor inicialmente utilizado para vinho pode, depois de vazio, ter sido empregue para azeite dando origem a uma mistura de traçadores moleculares provenientes de matrizes orgânicas diferentes. A crescer a estas dificuldades existe também a possibilidade de contaminação dos fragmentos cerâmicos durante o processo de deposição (por exemplo por lixiviação de camadas superiores ricas em material orgânico) ou uma reduzida concentração dos resíduos orgânicos, o que dificulta grandemente a tarefa de análise e a obtenção de conclusões fiáveis.

Os resíduos orgânicos presentes nas cerâmicas podem ter origem em diferentes tipos de matrizes orgânicas:

Resinas: Dada a porosidade dos materiais argilosos é frequente o uso de resinas na impermeabilização de contentores cerâmicos usados no transporte ou armazenamento de líquidos. A aplicação das resinas ocorre a temperaturas elevadas por forma a diminuir a viscosidade destas e aumentar a sua capacidade de penetração na argila. As elevadas temperaturas de aquecimento alteram a sua composição química por promoverem reacções de aromatização, desmetilação e descarboxilação dos compostos terpenóides, originando novas moléculas de massa molecular mais reduzida (Figura 4).

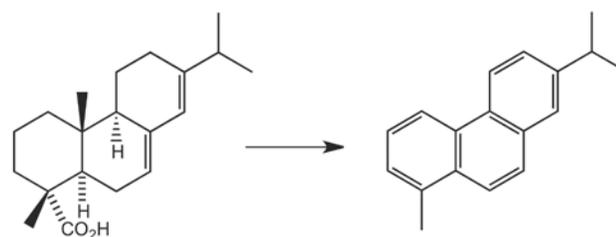


Figura 4 – Transformação do ácido abiético em reteno pelo aquecimento de resinas naturais

Como exemplos de compostos característicos da presença de resinas pode referir-se os ácidos abiético, pimárico, isopimárico e 7-oxodesidroabiético. Em geral, os monoterpénos como o α -pineno, canfeno, *p*-cimeno, limoneno e borneol são compostos predominantes em resinas naturais. Os compostos aromáticos, como o reteno, são característicos de resina de pinheiro. Pensa-se que estes revestimentos não seriam empregues em contentores destinados a líquidos mais viscosos, como o azeite [3].

Uvas/vinho: Os ácidos tartárico e gálico são biomarcadores característicos da presença de vinho e/ou uvas, embora estejam presentes também em várias plantas. O ácido gálico, por exemplo, pode ser encontrado em folhas de chá e na casca de carvalho. Um bom indicador químico da presença de vinho tinto é a malvidina, uma antocianina estável ao longo do tempo, responsável pela cor vermelha das uvas e vinhos. Contrariamente ao ácido tartárico, a malvidina está presente em algumas outras plantas, sendo a mais importante a romã, uma fruta popular no Médio Oriente onde o sumo desta era por vezes adicionado ao vinho. A solubilidade da malvidina em água diminui com o aumento do grau de polimerização dos resíduos orgânicos, favorecendo a

preservação desta em materiais arqueológicos [4]. Quando em ambiente fortemente alcalino, a malvidina liberta ácido síringico - outro marcador importante do vinho tinto [5].

Azeite: O azeite é composto por uma mistura de triacilgliceróis, fosfolípidos e triacilgliceróis oxidados. Os ácidos insaturados mais abundantes são o oleico ($C_{18:1}$), cuja presença distingue o azeite de outros óleos naturais, o linoleico ($C_{18:2}$) e o linolénico ($C_{18:3}$), enquanto o palmítico ($C_{16:0}$) e o esteárico ($C_{18:0}$) são os ácidos saturados mais abundantes (Figura 5). Além dos triglicéridos, o azeite contém também pequenas quantidades de fosfolípidos, pigmentos, hidratos de carbono, proteínas, esteróis e compostos resinosos. Estão também presentes substâncias com propriedades antioxidantes como os tocoferóis e compostos fenólicos, nomeadamente os ácidos cafeico e ferúlico. A identificação de vestígios de azeite em fragmentos cerâmicos é dificultada pela degradação dos compostos lipídicos por reacções de oxidação. Nestas condições os ácidos palmítico e esteárico são mais resistentes ao ataque químico relativamente aos ácidos insaturados linoleico e linolénico [6]. Nalguns casos a quantificação de compostos voláteis como os sesquiterpenos α -muuroleno ou α -copaeno permite discriminar a área de produção do azeite, estando os níveis destes dependentes das condições geográficas ou climáticas e da existência de doenças características que afectem as oliveiras [7].

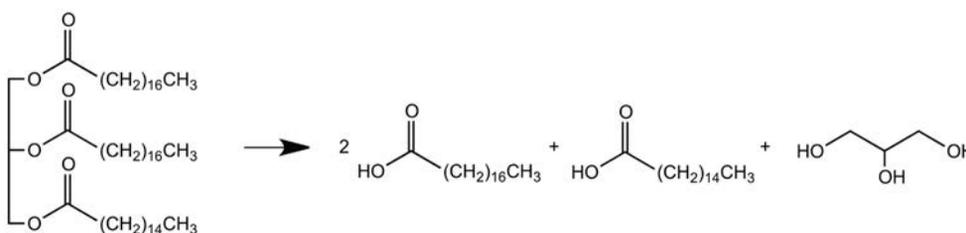


Figura 5 – Formação de ácidos gordos $C_{16:0}$ e $C_{18:0}$ por hidrólise de triacilgliceróis presentes no azeite

Mel: o mel contém cerca de duzentas substâncias diferentes, apresentando elevadas quantidades de monossacarídeos como a frutose, glucose e sacarose e quantidades menores de dissacarídeos, trissacarídeos e tetrassacarídeos [8]; cerca de 0,57% de ácidos orgânicos como o glucónico, resultante da digestão enzimática da glucose, pirúvico, málico, cítrico, succínico e fumárico; minerais; vitaminas; proteínas; aminoácidos como a prolina (dominante), arginina, triptofano e cisteína; lípidos e compostos fenólicos como os ácidos gálico, *p*-cumárico, cafeico, elágico, ferúlico, clorogénico, síringico, cinâmico, vanílico e *p*-hidroxibenzóico [9]. Um dos compostos característicos do mel é o hidroximetilfurfural que é formado tanto pela desidratação de hexoses em meio ácido como por reacções entre os aminoácidos ou proteínas e os hidratos de carbono [10]. As temperaturas elevadas ou armazenamentos prolongados podem aumentar o nível de hidroximetilfurfural no mel [11].

O mel, sendo um produto natural não possui uma composição totalmente definida, encontrando-se esta dependente de factores diversos como o tipo de pólen recolhido pelas abelhas, clima, condições ambientais e sazonais ou particularidades do seu manuseamento e processamento.

TRAÇADORES MOLECULARES

Apesar de poderem sofrer alterações físicas, químicas ou microbianas, algumas das substâncias orgânicas são relativamente estáveis ao longo do tempo ou decompõem-se através de mecanismos conhecidos, dando origem a compostos cuja detecção permite reconstituir a composição inicial do material orgânico. Os traçadores ou marcadores moleculares são compostos químicos cuja presença é característica de uma única fonte emissora ou de um número reduzido de fontes conhecidas (alguns exemplos na Tabela 1). Idealmente são compostos estáveis na natureza, apresentando relações directas com a sua fonte. Dado o elevado tempo de permanência dos artefactos arqueológicos em solos húmidos ou submersos, estes compostos devem também apresentar baixa solubilidade em água de forma a não serem facilmente lixiviados.

A identificação de traçadores moleculares permite relacionar o conjunto de compostos orgânicos determinados, uma espécie de impressão digital química, com os compostos ou misturas destes que estiveram na sua origem. Por exemplo, o levoglucosano (Figura 6) é um indicador da presença de celulose proveniente da queima de espécies lenhosas (em fogos ou na confecção de alimentos) e os ácidos *n*-tetradecanóico, *n*-hexadecanóico, *n*-octadecanóico e *cis*-octadec-9-enóico podem estar relacionados com as emissões resultantes da cozedura de carnes. Por exemplo, o mel pode ser caracterizado pela presença de monoésteres de cadeia longa (40 a 52 átomos de carbono) com número par de átomos de carbono, alcanos lineares com número ímpar de átomos de carbono (C_{21} a C_{33}) e ácidos gordos saturados com número par de átomos de carbono (C_{22} a C_{34}).

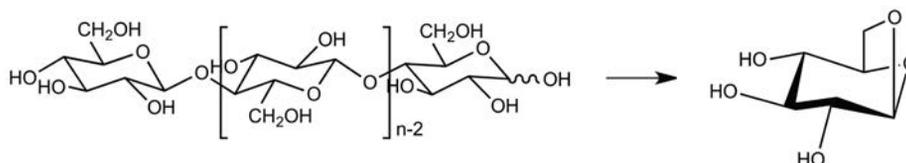
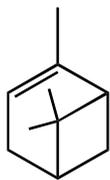
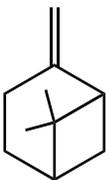
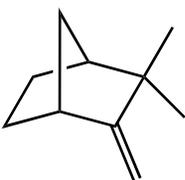
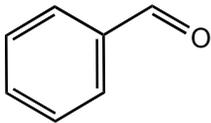
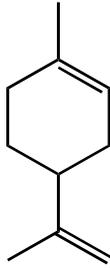
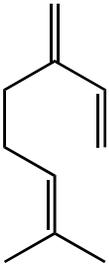
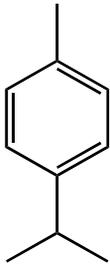
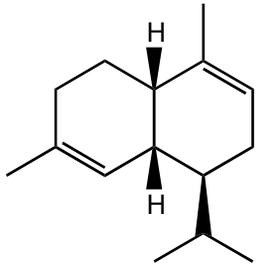
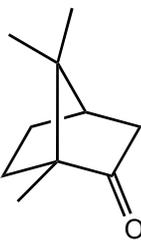
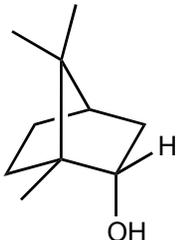
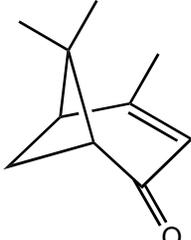
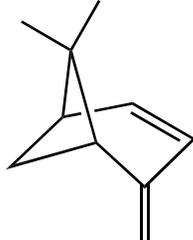
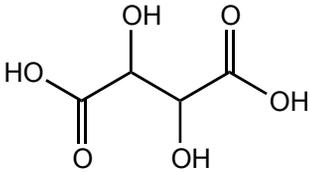
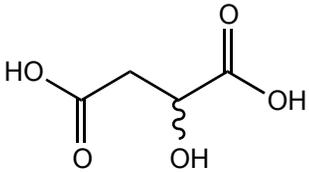
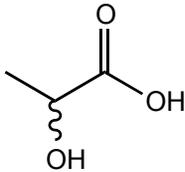
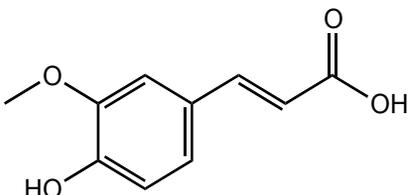
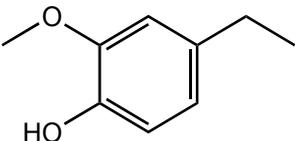
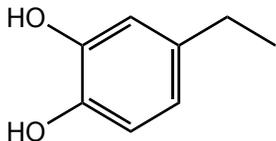
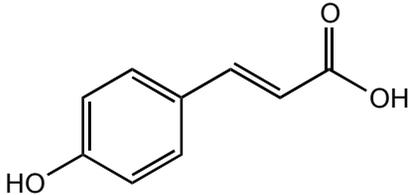
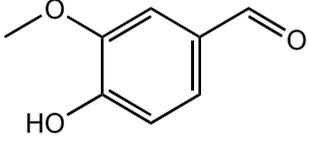
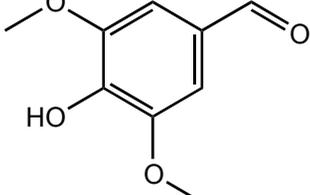


Figura 6 – Degradação térmica da celulose com produção de levoglucosano

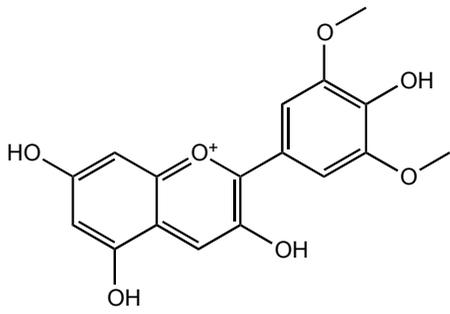
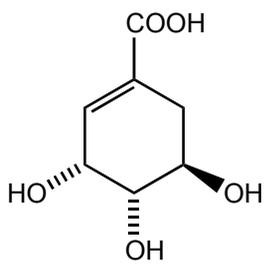
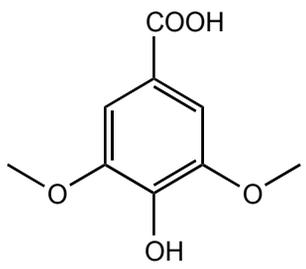
Tabela 1 – Alguns marcadores de resíduos orgânicos

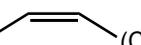
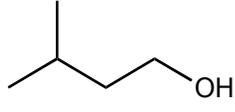
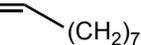
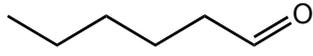
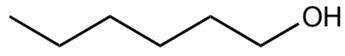
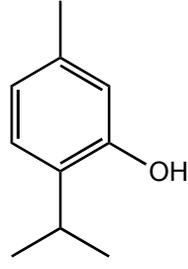
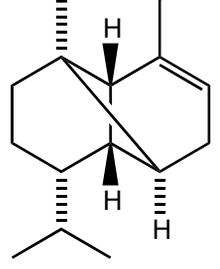
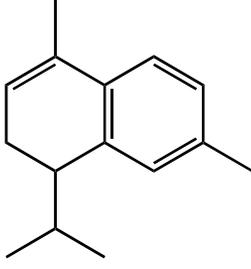
Resinas			
			
α -pineno	β -pineno	canfeno	benzaldeído
			
limoneno	mirceno	<i>p</i> -cimeno	α -muuroleno
			
(+)-2-bornanona	borneol	verbenona	verbeneno

Vinho		
		
ácido tartárico	ácido málico	ácido láctico
		
ácido ferúlico	4-etilguaiacol	4-etilcatecol
		
ácido <i>p</i> -hidroxicinâmico	vanilina	siringaldeído

- continua -

- continuação -

		
malvidina	ácido xiquímico	ácido síringico

Azeite		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$  $(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
ácido oleico	ácido palmítico	ácido esteárico
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$  $(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	
ácido linoleico	nonadecano	3-metilbutan-1-ol
CH_3CH_2  $(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$		
		hexanal
		
ácido linolénico		hexan-1-ol
		
timol	α -copaeno	α -calacoreno

VOLTANDO AOS DOIS FRAGMENTOS CERÂMICOS QUE ORIGINARAM ESTE TRABALHO, QUE CONCLUSÕES SE TIRARAM?

Iniciou-se a investigação pela análise ao bico fundeiro de ânfora *Haltern 70*, por se acreditar que o extenso depósito de material orgânico facilitaria o estudo. Triturou-se uma porção do resíduo e extraiu-se o material orgânico num aparelho *Soxhlet*. O cromatograma do extracto orgânico revelou um elevado número de bandas de intensidade elevada não resolvidas. Estas, provenientes maioritariamente de compostos resinosos, encontravam-se sobrepostas o que mascarava a presença de compostos de intensidade mais reduzida. Efectuou-se uma nova extracção seguida de uma coluna *flash*, dando origem a 20 fracções estudadas individualmente (Figura 7). O bordo de ânfora *Urceus*, que pensávamos ser de análise mais difícil por não apresentar resíduos orgânicos visíveis, não levantou grandes problemas.

OS PRIMEIROS RESULTADOS

Para além de numerosos compostos de **origem resinosa**, da análise ao bico fundeiro de ânfora *Haltern 70* resultaram compostos característicos da presença de vinho como o 4-etilguaiaicol e o 4-etilcatecol, assim como aldeídos fenólicos cuja presença poderia estar associada à degradação da lignina da madeira pelo álcool, tendo-se colocado a hipótese do vinho ter permanecido algum tempo em recipientes de madeira antes de transferido para a *Haltern 70*. Os resultados obtidos pareciam conduzir esta ânfora para o transporte de vinho. Contudo, a estes grupos de traçadores químicos juntaram-se compostos característicos de óleos naturais (sesquiterpenos como o α -patcholeno, α -copaeno e o α -muuroleno, e numerosos alcanos de cadeia linear) como, por exemplo, de azeite.



Figura 7 – Pormenor do procedimento de extracção do resíduo orgânico da ânfora tipo *Haltern 70*: pulverização da amostra em almofariz de ágata (a), extracção em sistema *Soxhlet* (b) e cromatografia em coluna *flash* ((c) a (e)) com eluição de diferentes fracções de compostos (f)

VINHO COM AZEITONAS?

Estes resultados pareciam ser inconsistentes por indicarem o transporte de azeitonas imersas em vinho, o que representaria uma mistura de matrizes orgânicas incompatíveis entre si à luz da experiência actual. Todavia, a reunião destes resultados químicos com informações históricas permitiu concluir tratar-se de azeitonas em conserva de vinho, ou *oliva ex defructum*, um produto de consumo frequente na época de Augusto. O *defructum* era um líquido doce obtido pela cozedura do mosto, que poderia ser comercializado como bebida, ingrediente de cozinha, ou utilizado como substituto do mel. Era também comercializado para fortalecer vinhos locais de qualidade inferior.

E A ÂNFORA *URCEUS*?

Nesta ânfora detectou-se um elevado número de compostos característicos de resíduos de vinho, com especial destaque para os ácidos tartárico e málico, assim como grande quantidade de hidratos de carbono, sugerindo a fortificação do vinho com produtos açucarados, como por exemplo, mel. É conhecido o hábito da época de Augusto de se adicionar mel ao vinho para o tornar mais doce [12,13], podendo este procedimento explicar a anormal diversidade de hidratos de carbono encontrada no fragmento de ânfora *Urceus*. Um outro facto curioso foi a detecção de levoglucosano, característico da queima de biomassa vegetal. Embora a sua presença pareça não ser compatível com a utilização desta ânfora enquanto recipiente destinado a vinho adocicado, pode dever-se à aplicação de fumo durante o processo de crestar as colmeias para delas retirar o mel. De facto, ainda nos nossos dias é vulgar fumigar-se as colmeias para acalmar as abelhas e as afastar, de forma a permitir um acesso mais seguro ao mel. Nesta altura, o levoglucosano e outros compostos provenientes da degradação térmica de materiais celulósicos terão sido emitidos para a atmosfera e impregnado o mel crestado. Estas conclusões foram mais tarde reforçadas com a análise de fragmentos cerâmicos de

potes meleiros² e colmeias. Nestes últimos (uma espécie de tubos cerâmicos estriados no interior e abertos nas duas extremidades) detectou-se colesterol, um lípido esteroide normalmente associado a resíduos de alimentos de origem animal, cuja presença é aparentemente incompatível com a utilização destes contentores enquanto colmeias cerâmicas. Esta detecção foi inicialmente atribuída a contaminação pós-deposicional ou à manipulação indevida dos fragmentos cerâmicos após desenterramento e limpeza. Esta primeira hipótese foi também suportada pela realização de análises cromatográficas a mel proveniente de origens geográficas distintas, não se tendo detectado quaisquer vestígios de colesterol nas amostras de mel fresco, nem após a sua desidratação acelerada durante três dias a 80 °C. Uma análise das diferentes formas das colmeias ancestrais e modernas (a forma ancestral é tubular enquanto a moderna é uma caixa com quadros de alça) permitiu concluir-se da existência de diferentes procedimentos para a extracção do mel. De facto, usando-se colmeias de caixa as alças são retiradas no período de cresta com perturbações reduzidas do enxame, minimizando a interacção com as abelhas obreiras e a abelha rainha. Na antiguidade, a forma tubular das colmeias provocaria a necessidade de espremer as colmeias para delas se retirar o mel (inclusive com a ajuda de água quente) matando neste processo parte das abelhas e larvas ainda no seu interior. Neste processo, o colesterol proveniente do corpo dessas abelhas e larvas [14] contaminaria o mel crestado.

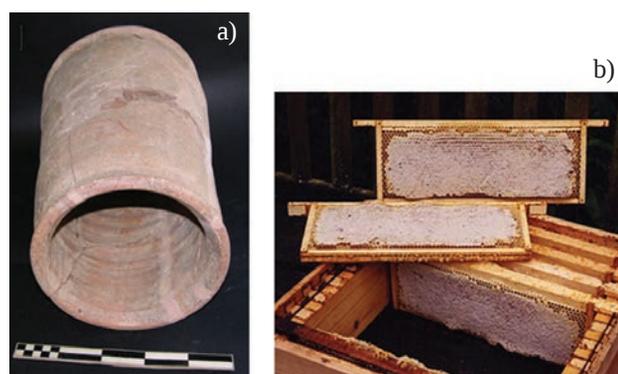


Figura 8 – a) colmeia cerâmica romana; b) colmeia de alças

NOVOS ACHADOS

Recentemente (2014) o mar de Esposende colocou a descoberto vestígios arqueológicos de um naufrágio quinhentista de onde se recuperaram pratos em estanho e latão e duas dezenas de pelouros (balas de canhão em pedra). Encontrou-se na mesma praia algumas centenas de fragmentos de ânforas, maioritariamente da tipologia *Dressel 7/11* bética, correspondentes a um naufrágio da época romana.

Os materiais cerâmicos estão já em estudo...

² Recipientes com um ressalto muito saliente (mais raramente dois) em forma de aba ou “pestaña”, frequentemente situado a cerca de um terço da parte superior do pote ou na proximidade da boca. Este tem a função de criar um canal de água em torno da parte superior do bojo para impedir que insectos como as formigas cheguem ao produto e, por outro lado, evitar que este escorra ao longo das paredes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.P. Evershed, *Archaeometry* **50** (2008) 895-924
- [2] M.P. Colombini, G. Giachi, F. Modugno, E. Ribechini, *Microchem. J.* **79** (2005) 83-90
- [3] N. Garnier, C. Cren-Olive, C. Rolando, M. Regert, *Anal. Chem.* **74** (2002) 4868-4877
- [4] H. Barnard, A.N. Dooley, G. Areshian, B. Gasparyan, K.F. Faull, *J. Archaeol. Sci.* **38** (2011) 977-984
- [5] M.R. Guasch-Jane, M. Ibern-Gomez, C. Andres-Lacueva, O. Jauregui, R.M. Lamuela-Raventos, *Anal. Chem.* **76** (2004) 1672-1677
- [6] F.R. Riley, *Oxf. J. Archaeol.* **21** (2002) 63-75
- [7] A. Damascelli, F. Palmisano, *Food Anal. Methods* **6** (2013) 900-905
- [8] R. Consonni, L.R. Cagliani, C. Cogliati, *Food Control* **32** (2013) 543-548
- [9] A.P. Pereira, “Caracterização de mel com vista à produção de hidromel”, dissertação de mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar, Escola Superior Agrária de Bragança, 2008
- [10] M.W. Kujawski, J. Namieśnik, *TrAC-Trend Anal. Chem.* **27** (2008) 785-793
- [11] X. Feás, J. Pires, A. Iglesias, M.L. Estevinho, *Food Chem. Toxicol.* **48** (2010) 3462-3470
- [12] R. Morais, “Ânforas tipo urceus de produção Bética e produções regionais e locais do NW Peninsular”, Congresso Internacional CETARIAE 2005, Salsas y Salazones de pescado en occidente durante la Antigüedad, Cádiz, 401-415
- [13] R. Morais, “Novos dados sobre as ânforas vinárias béticas de tipo urceus.” SPAL, Revista de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Sevilla **17** (2008) 267-280
- [14] M. Vanderplanck, D. Michez, S. Vancaenenbroeck, G. Lognay, *Anal. Lett.* **44** (2011) 1807-1820

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

LUZ VISÍVEL PROMOVE CATÁLISE ASSIMÉTRICA

Em contraste com a grande variedade de sistemas catalíticos que estão disponíveis para controlar a estereoquímica de reacções de cicloadição promovidas termicamente, poucos métodos com eficácia similar existem para o controlo estereoquímico de reacções de cicloadição promovidas fotoquimicamente. Um grande desafio, ainda não solucionado, na concepção de reacções de fotocicloadição catalíticas enantiosselectivas tem sido a dificuldade de controlar a racemização que ocorre pela fotoexcitação directa de substratos ainda não coordenados ao catalisador.

Um grupo de químicos da Universidade de Wisconsin–Madison, EUA, desenvolveu uma estratégia para a eliminação do problema da racemização em reacções de fotocicloadição [2+2] assimétrica de cetonas α,β -insaturadas, com formação dos correspondentes ciclobutanos, usando um sistema de catalisador duplo, um dos quais um fotocatalisador de um metal de transição que absorve luz visível, e um ácido de Lewis como co-catalisador estereosselectivo. A independência destes dois catalisadores permite maior alcance, maior flexibilidade estereoquímica e melhor eficiência do que os métodos de cicloadição fotoquímicos enantiosselectivos reportados até agora.

“Uma das razões para que este campo tenha falhado até agora é que um único catalisador teve que fazer ambos os papéis, ou seja, absorver a luz e controlar a quiralidade”, referiu Tehshik Yoon, um dos investigadores. “Modificando o catalisador único, alteram-se ambos os efeitos. Ao separar os dois papéis, pode-se fazer todo o tipo de alterações para promover a enantiosselectividade sem diminuir a capacidade do catalisador fotoquímico”, concluiu.

Esta técnica pode ter importante impacto nos químicos sintéticos que procuram compostos enantiosselectivamente puros, nomeadamente no âmbito do desenvolvimento de fármacos.

(fontes: <http://www.sciencedaily.com/releases/2014/04/140424143653.htm>

J. Du, K.L. Skubi, D.M. Schultz, T.P. Yoon, *Science* **344** (2014) 392-396, DOI: 10.1126/science.1251511)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

Sociedade Portuguesa de Química

[SOCIEDADE](#)
[PRÉMIOS](#)
[BOLETIM](#)
[OLIMPIADAS](#)
[CONGRESSOS](#)
[NOTÍCIAS](#)
[REVISTAS EUROPEIAS](#)
[CONTATOS](#)

visite-nos
www.spq.pt



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

AREA DE SÓCIO
email password ENTRAR
NOVO USUÁRIO RECLAMAR PASSWORD

LA FANCIULLA DEL WEST DE GIACOMO PUCCINI: A(S) QUÍMICA(S) DE UMA ÓPERA

João Paulo André

Departamento/Centro de Química, Universidade do Minho - Braga
jandre@quimica.uminho.pt

Giacomo Puccini's *La Fanciulla del West*: A Chemical View of an Opera – *La Fanciulla del West*, the exciting opera of Giacomo Puccini which premiered at the MET (The Metropolitan Opera House) in New York in 1910, sets a scene with many interwoven stories providing a great variety of topics to be discussed. This opera has therefore an exceptional pedagogical potential.

The present paper analyzes and discusses the “chemical content” of *La Fanciulla*, including references to other works where appropriate. The analysis of the opera's chemical ingredients reveals gold, ethanol, nicotine, and, above all, a lot of nitric oxide. This gas, despite being absolutely essential for the plot of *La Fanciulla*, is not, however, an exclusive ingredient of this opera. In fact, its small diatomic molecule happens to trigger the actions of a large number of operatic stories... and of many stories of mankind.

La Fanciulla del West, a excitante ópera de Giacomo Puccini estreada em 1910 no MET (The Metropolitan Opera House), em Nova Iorque, é uma história de muitas histórias que proporciona a discussão de uma alargada variedade de temas. É, assim, uma ópera com um elevado potencial pedagógico.

Neste artigo analisa-se e discute-se o “conteúdo químico” de *La Fanciulla*, fazendo-se, sempre que oportuno, referência a outras obras. A análise efectuada revela ouro, etanol, nicotina e, acima de tudo, muito óxido nítrico. Este último é um gás que, apesar de se revelar absolutamente fundamental na trama de *La Fanciulla*, não é, todavia, um ingrediente exclusivo desta ópera. Com efeito, a sua pequena molécula diatómica actua como “gatilho” da acção de uma grande parte das histórias operáticas... e de muitas histórias da Humanidade.

“In those strange days, people coming from God knows where, joined forces in that far Western land, and, according to the rude custom of the camp, their very names were soon lost and unrecorded, and here they struggled, laughed, gambled, cursed, killed, loved and worked out their strange destinies in a manner incredible to us of today. Of one thing only are we sure - they lived!”

“Early History of California”, in D. Belasco, *The Girl of the Golden West* [1]

INTRODUÇÃO

Se por breves instantes, à escala de tempo da nossa História, o Homem teve o sonho alquímico de obter ouro a partir de metais inferiores, logo reconheceu, resignadamente, que nada mais lhe restava senão extrai-lo das entranhas da Terra. Dessas andanças garimpeiras, perpetuadas ao longo dos séculos, a “Febre do Ouro” (*Gold Rush*) da Califórnia, ocorrida entre 1848 e 1855, será porventura a mais célebre. Tudo começou quando James W. Marshall encontrou o “vil metal” ao construir uma serração junto ao Rio Americano, na Califórnia. Johann Sutter, proprietário do terreno e um dos pioneiros da conquista daquela província dos EUA, acabaria por ver o seu negócio de madeiras e de exploração agrícola ruírem no seguimento da agitação gerada pelo achado, sem, em compensação, ter tirado proveito do ouro [2].

Foi neste ambiente de grande efervescência, em que milhares de homens rumavam ao Oeste bravio em busca do metal amarelo, que o dramaturgo norte-americano David Belasco (1853-1931) – um judeu de ascendência portuguesa – localizou a acção da peça *The Girl of the Golden West*, estreada em Nova Iorque em 1905 (Figura 1). Giacomo

Puccini (1858-1924) viu-a dois anos mais tarde, aquando de uma visita à cidade. Não falando nem entendendo o inglês, ficou tão entusiasmado com o que viu em cena que quis logo fazer da peça uma ópera. Esta atracção de Puccini por obras de Belasco não era, porém, inédita: a sua ópera *Madama Butterfly* (1904) já tinha sido baseada numa peça do drama-turgo.

O novo projecto operático acabaria por tomar forma com um libreto da autoria de Gelfo Civinini e Carlo Zangarini, sob o título italianizado de *La Fanciulla del West* (em italiano, *fanciulla* quer dizer “rapa-



Figura 1 – Cartaz original da peça *The Girl of the Golden West* (1905) de David Belasco

riguinha”). A estreia, com grande sucesso, seria três anos mais tarde no MET (*The Metropolitan Opera House*) de Nova Iorque, tendo contado com a direcção do lendário maestro Arturo Toscanini e com o tenor Enrico Caruso no papel masculino principal (Figura 2, à esquerda) [3,4]. Em Portugal, a ópera estreou no S. Carlos na temporada de 1954-55 (com a Maria Caniglia e o Tito Gobbi!); lamentavelmente não voltou a ser cantada por cá [5].



Figura 2 – *La Fanciulla del West*, cena final do enforcamento de Johnson em duas produções do MET separadas por cem anos (esquerda: Enrico Caruso na estreia em 1910 - © White Studios/The Metropolitan Opera Archives; direita: Marcello Giordani em 2010 - © Ken Howard/Metropolitan Opera)

A acção de *La Fanciulla* decorre nas imediações de um acampamento de mineiros de ouro nas serras da Califórnia. Para maior “cor local”, Puccini integrou na partitura algumas melodias tradicionais norte-americanas, enquanto no libreto abundam palavras e expressões como “hello”, “whisky”, “Wells Fargo”¹ ou algo como “dooda dooda day”. Igualmente contribuem para o efeito as referências a lugares como S. Francisco, Sacramento, Monterey e Califórnia, bem como o facto de Wowkle, a empregada de Minnie, ser “pele-vermelha”. Apesar do sucesso inicial, a ópera não deixou de ser apelidada de *western spaghetti*² nem nunca chegou a ser das mais populares do compositor. A música, porém, é do melhor que lhe saiu do punho.

A heroína da história é Minnie (Figura 3), dona do saloon “Polka” e uma corajosa *self-made woman* que não hesita, no final, em pegar no revólver e enfrentar uma multidão de homens enfurecidos para salvar o homem que ama. É no “Polka” que, ao fim do dia, saudosos de casa e mais ou menos enamorados de Minnie, os mineiros bebem “whisky” (*sic*) e fumam charutos. É lá também que ela lhes dá lições de catequese e lhes guarda o ouro num barril.



Figura 3 – Catherine Naglestad (Minnie) na Ópera de Zurique, 2014 (© Monika Rittershaus/Opernhaus Zürich)

Ao longo deste texto, baseado em *La Fanciulla del West*, ver-se-á que as relações que se podem estabelecer entre Química e Ópera não se baseiam exclusivamente nos venenos e poções de grande parte dos enredos nem, tão pouco, nas abordagens operáticas de temas científicos como, por exemplo, em *Doctor Atomic*³ (John Adams) ou *Madame Curie* (Elżbieta Sikora) [6].

¹ *Wells Fargo* é o nome de um banco, ainda hoje activo, criado em 1852 por Henry Wells e William Fargo ao estabelecerem uma companhia de diligências e serviços bancários com sede em São Francisco

² Designação dada aos filmes *western* de produção italiana das décadas de 60 e 70 do século passado, nos quais se destacou o realizador Sergio Leone

³ *Doctor Atomic* aborda directamente a questão da bomba atómica



Figura 4 – Esquerda: Barbara Daniels (Minnie) e Plácido Domingo (Johnson) no MET, 1991 (© Winnie Klotz/The Metropolitan Opera Archives); direita: Catherine Naglestad (Minnie) e Zoran Todorovich (Johnson) na Ópera de Zurique, 2014 (© Monika Rittershaus/Opernhaus Zürich)

1. OURO

La Fanciulla conta-nos uma história de redenção pelo amor e, simultaneamente, do deslumbramento humano pelo ouro. Nela encontramos o retrato da vida de grande dureza física e psicológica dos mineiros da *Gold Rush* da Califórnia. Minnie, no I acto, descreve essa realidade quando se refere aos mineiros nos seguintes termos: “*e son venuti a morir come cani, in mezzo alla fanghiglia, per mandare un po d’oro ai cari vecchi, ed ai bimbi lontani!*” (e acabam por morrer como cães no meio da lama, tudo para enviarem um pouco de ouro aos pais queridos e aos filhos lá longe). Por sua vez, também no I acto, Rance refere-se ao Oeste “dourado” da seguinte forma: “*Che terra maledetta, quest’ occidente d’ oro!*” (Que terra maldita este ocidente de ouro!). Nick, o empregado do *saloon*, responde-lhe que “*L’ oro avvelena il sangue a chi lo guarda*” (O ouro envenena o sangue de quem o vê).

Vejamos como na célebre *Histoire Naturelle* de Buffon (publicada originalmente em Paris entre 1749 e 1789), o ouro é descrito: “o ferro pode sofrer transformações e tomar estados diferentes, seja por causas naturais, seja pelos efeitos da nossa arte; o ouro, todavia, apresenta-se-nos fixo, imutável e constantemente o mesmo, tanto sob a nossa mão como sob a da natureza: de todas as matérias do globo é a mais pesada,⁴ a mais inalterável, a mais tenaz e a mais extensível. É pela reunião destas proeminentes características que ao longo dos tempos o ouro foi visto como o metal mais perfeito e mais precioso, tendo-se tornado, por um consentimento unânime e tácito de todos os povos, o padrão universal e invariável do valor de todas as outras matérias.” [7].

De facto não são muitos os metais que aparecem na natureza na forma metálica (nativa). O ouro, detentor de uma baixíssima reactividade química, é uma das excepções (a par da prata, platina, cobre, mercúrio e bismuto [8]). O

ouro surge igualmente sob a forma de ligas metálicas (sobretudo com a prata) e a sua inércia química não o impede de formar também alguns minérios, sobretudo com elementos como o telúrio, a prata e o chumbo [9]. No estado nativo, pode ser encontrado na forma de veios incrustados em quartzo (*ouro primário*) e ainda nos vales e areas de rios para onde foi arrastado sob a forma de fragmentos de dimensões variáveis (desde partículas microscópicas até grãos ou mesmo pepitas), libertados na sequência de processos de erosão (*ouro secundário*) [10].

Em tempos remotos, as areias auríferas extraídas de depósitos aluviais eram lavadas, peneiradas e posteriormente passadas por uma pele de lã ovina, cuja lanolina retinha as partículas mais pequenas de ouro. Por fim as peles eram submetidas a altas temperaturas, sendo as gotas de metal formadas, por fusão da poeira de ouro, facilmente removidas das cinzas. Este método de exploração de ouro aluvial, praticado há mais de três mil anos nas margens dos rios da região do Mar Negro, constitui a origem da lenda de Jasão e dos Argonautas – os heróis da mitologia grega que partiram em busca do Velo (Tosão) de Ouro⁵, que faria de Jasão rei da Tessália. Esta história de ambição teria sido muito menos interessante, e menos bem sucedida, se dela também não fizesse parte a prodigiosa Medeia [11,12].⁶

Outro processo arcaico, mas ainda em uso, de extracção e purificação de ouro, sobretudo o dos depósitos aluviais, ba-

⁵ Na mitologia grega, o Velo de Ouro era a pele de ouro de Crisómalo, o carneiro alado

⁶ Na expedição na Argo à conquista do Velo de Ouro, Jasão e os Argonautas atracaram na Cólquida (actual Geórgia). Medeia, a filha do rei, perde-se de amores por Jasão e, sob condição de se casarem, recorrendo à feitiçaria ajuda-o a superar as várias provas (consideradas impossíveis) que lhe permitirão atingir o Velo de Ouro. Após a obtenção do Velo, refugiam-se em Corinto onde Jasão se enamora de Glauce, abandonando Medeia. Esta, cega de dor e de ódio, vingava-se de Jasão matando-lhe os filhos, que eram também os seus. Assim consta na tragédia *Medeia* (431 a.C.) de Eurípedes que, por sua vez, inspirou várias óperas, das quais se destaca *Médée* (1797) de Luigi Cherubini

⁴ O elemento de maior densidade é o ósmio; o ouro é o quinto elemento mais denso

seia-se na sua amalgamação com mercúrio. Ao aquecer-se a amálgama obtida, o mercúrio evapora-se deixando atrás de si o ouro. A mina de mercúrio de New Almaden, em Santa Clara da Califórnia, viria a fornecer a partir de 1848 o metal necessário para a purificação do ouro da *Gold Rush* [13]. Na actualidade, a actividade dos garimpeiros de ouro na floresta da Amazónia tem sido responsável pela libertação para o ambiente de grandes quantidades de mercúrio (estima-se que por cada quilograma de ouro obtido sejam libertados 1,3 kg de mercúrio). Na bacia do rio Tapajós, no Estado do Pará, calcula-se que sejam lançados anualmente cerca de doze toneladas de mercúrio para o ar, rios e subsolo [14].

Uma das melhores metáforas do fascínio humano pelo ouro e pelo poder aparece-nos n' *O Ouro do Reno* (1869), uma das quatro óperas do ciclo *O Anel do Nibelungo* de Richard Wagner. A trama d' *O Ouro* gira em torno do anel mágico forjado pelos Nibelungos a partir do ouro do rio Reno, roubado num momento de distração das Ninfas suas guardiãs. Quem possuir o anel e renunciar ao amor dominará o Mundo. Na literatura universal, por sua vez, destaca-se o seguinte excerto da cena 3 do IV acto de *Timão de Atenas* de Shakespeare:

“Que vejo eu? Ouro! Amarelo e brilhante, o precioso metal! (...) Dele tão pouco quanto isto preciso para fazer do negro branco; do feio belo; do errado certo; do baixo nobre; do velho novo e do covarde valente. Oh deuses, porquê isto? Para quê isto, deuses? Dos vossos altares ele fará desertar sacerdotes e fiéis; ao doente, do travesseiro fará erguer a cabeça. Este escravo amarelo faz e desfaz votos sagrados; abençoa malditos; torna atractiva a repugnante lepra e enaltece os ladrões, garantindo-lhes títulos, genuflexões e a aprovação dos senadores. É ele que faz a viúva gasta casar-se de novo (...). Vem, mineral maldito! A ti, prostituta comum da humanidade, que semeias a discórdia das nações, far-te-ei voltar a ser o que eras.”

Ao contrário da grande maioria dos metais, que reflectem a luz branca sem que os nossos olhos consigam detectar alguma cor, o ouro é um metal de tons amarelos. Para se entender a cor do ouro tem de se fazer uma correcção relativística ao seu átomo. À medida que a carga nuclear (Z) dos átomos aumenta, verifica-se um aumento da velocidade média dos electrões mais penetrantes (electrões s) e, como consequência da relatividade, da massa destes. Com efeito, os electrões s (e em menor extensão os p) são mais atraídos pelo núcleo e as suas orbitais mais pequenas do que se este efeito relativístico não existisse. Simultaneamente, os electrões d (e f) são menos atraídos e encontram-se em orbitais maiores quando este efeito é pronunciado, o qual, *grosso modo*, é proporcional a Z^2 . Assim, o efeito relativístico torna-se importante para os elementos pós lantanídeos. No ouro ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$), verifica-se um intenso efeito relativístico que é responsável por este metal ser física e quimicamente bastante diferente da prata ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$). O aumento da energia dos electrões das orbitais $5d$ e a diminuição da energia do electrão $6s$ é responsável por uma absorção de radiação na zona do azul, associada à transição da banda $5d$ para o nível de Fermi de carácter

$\sim 6s$. A correspondente absorção na prata (transição da banda $4d$ para o nível de Fermi $\sim 5s$) ocorre, por sua vez, no ultravioleta [15-17].

Por se poder encontrar na natureza na forma metálica e ter um ponto de fusão relativamente baixo (1064,4 °C), o ouro terá sido um dos primeiros metais a ser trabalhado pelo Homem, o que terá ocorrido no quarto milénio antes de Cristo, no Leste Europeu. Já mais tarde, por volta de 1200 a.C., os egípcios conseguiram dominar a arte de o bater em finas folhas e de lhe incorporar outros metais, obtendo ligas mais duras e de cores variadas [18]. Com efeito, o ouro é um metal muito maleável (forma fios finos) e dúctil (1 g de ouro, algo do tamanho de um grão de arroz, pode ser martelado até se converter numa folha de um metro quadrado). Além disso pode apresentar cores diferentes em função do metal com que é fundido. Assim, com 10% de níquel dá o ouro branco; com 50% de cobre origina o ouro vermelho; com 54% de índio dá o ouro azul; com 20% de alumínio obtém-se o ouro púrpura; com 27% de prata o ouro verde e com 25% de cobalto o ouro preto. A sua pureza é habitualmente expressa em quilates: o ouro puro tem 24 quilates; o ouro de 18 quilates tem 75% de ouro e o de 9 quilates possui somente 38% do metal (de forma geral o outro metal é o cobre) [19,20].

Foi em 560 a.C., no reino da Lídia (na actual Anatólia, Turquia), que foram cunhadas as primeiras moedas de ouro purificado. Para esse efeito o ouro foi obtido a partir de electrum (uma liga metálica de ocorrência natural constituída por cerca de dois terços de ouro e um terço de prata) finamente dividido e aquecido a 800 °C na presença de cloreto de sódio. Este método permitia a remoção da prata por formação de cloreto de prata (processo conhecido em metalurgia por *cementação*). A lendária fortuna de Cresos dever-se-ia à extracção de ouro das areias auríferas do rio Pactolo.⁷ Curiosamente este é o rio em que, de acordo com a lenda, Midas se terá banhado para anular a sentença divina de que tudo em que tocasse se transformaria em ouro [9,10].

Apesar da grande inércia química deste metal, os alquimistas medievais conseguiram dissolvê-lo numa mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico (água régia); posteriormente, no séc. XVIII, Carl Scheele verificou que é igualmente solúvel em soluções de cianeto. Na actualidade, o ouro é maioritariamente obtido a partir dos seus minérios que, para o efeito, são tratados com uma solução de cianeto de sódio. O ião $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ resultante, por redução com zinco fornece o desejado metal sólido. Quanto à quantidade até hoje extraída da Terra, calcula-se que deverá ser o equivalente a um cubo com vinte metros de aresta [21,22].

2. ETANOL

La Fanciulla é irrefutavelmente uma “ópera de homens” e, por isso, nela só *se bebe* “bebida de homens” – o que quer

⁷ A vida de Cresos inspirou Reinhard Keise para a composição da ópera *Croesus*, estreada em Hamburgo em 1711

dizer *whisky*: “*Alla “Polka” si beve l’ whisky schietto*” (No “Polka” bebe-se *whisky* puro) (Figura 5). A palavra “*whisky*” é cantada onze vezes na ópera, sem contar com as múltiplas referências à bebida nas instruções de cena. No I acto, a virilidade de Dick Johnson chega a ser posta em causa quando pede *whisky* com água: “*Mi ha chiesto un whisky ed acqua*” (Pedi um *whisky* com água)”. O *whisky*, porém, não era algo inédito numa ópera de Puccini: no I acto de *Madama Butterfly* Pinkerton e Sharpless também o bebem!



Figura 5 – Cartaz de *La Fanciulla del West* na Ópera de Zurique (temporada de 2013-14) e uma cena do I acto da mesma produção suíça (© Monika Rittershaus/Opernhaus Zürich)

O álcool, e em particular o vinho, é, de resto, uma presença comum nos libretos de Ópera – uma temática, aliás, já abordada por Jorge Calado neste boletim, no artigo “Wine, Chemistry and Song” (*vide ref.* 23).

Com efeito, a Ópera tanto exalta as virtudes do etanol como o usa como elemento de caracterização de personagens e situações. Exemplos disso são a efervescente ária de *Don Giovanni* (Mozart) “Fin ch’ han dal vino” (“ária do champanhe”); “Il segreto per esser felice” de *Lucrezia Borgia* (Donizetti); “Vivat Bacchus! Semper vivat!” de Werther (Massenet); “Ô vin, dissipe la tristesse” de *Hamlet* (Thomas); “Conciossiacosaché” de *La Cenerentola* (Rossini) ou o coro “Vin ou bière” de *Faust* (Gounod). Em Verdi encontramos três brindes famosos: o “Libiamo” de *La Traviata*; o de Lady Macbeth no banquete do II acto de *Macbeth* (“Si colmi il calice di vino eletto”) e, em *Otello*, o brinde de Cassio a Desdemona e Otello, enquanto Iago lhe mantém o copo cheio e canta “Inaffia l’ugola!” (“Molha a goela!”). No I acto de *O Morcego* (J. Strauss) canta-se “Trinke, Liebchen, trinke schnell. Trinken macht die Augen hell” (“Bebe minha querida, bebe depressa que beber faz brilhar os olhos”) para logo de seguida, na festa do Príncipe Orlofsky, em “Im Feuerstrom der Reben” (“O fogo que corre na videira”), se aclamarem as virtudes do champanhe. Em *Fedora* (Giordano) vai-se ainda mais longe, enaltecendo-se uma marca: “Veuve Clicquot”. Por sua vez Falstaff (Verdi), muito *English*, encharcava-se em xerez e pedia *vin caldo* (vinho aquecido). Na opereta *La Périchole* (Offenbach), na deliciosa ária “Ah! Quel diner je viens de faire” o título fala por si mesmo. Em *Tosca* (Puccini), Scarpia oferece vinho de Espanha à protagonista e em *L’Elisir d’Amore* (Donizetti) o vinho de Bordéus é o próprio elixir. As condicionantes culturais e geográficas

estão também patentes na bebida consumida na ópera (tal como em *La Fanciulla*). Assim, na siciliana *Cavaleria Rusticana* (Mascagni) Turidu despede-se da vida com vinho, enquanto que na checa *A Noiva Vendida* (Smetana) se bebe cerveja e na russa *Lady Macbeth do Distrito de Mtsensk* (Shostakovitch), o velho bêbedo canta louvores à *vodka*. Já na famosa ária “Près des remparts de Séville”, de *Carmen* (Bizet), a protagonista diz que irá dançar e beber *manzanilla* (xerez). Ainda n’*O Morcego*, na czarda “Li klange der heimat”, a condessa húngara – que na verdade



é Rosalinde – num baile de máscaras em Viena, evoca a sua terra natal ao olhar para um cálice de *Tokay*. Na ópera brasileira *Il Guarany* (Gomes), com colonos portugueses entre as personagens, bebe-se, como não podia deixar de ser, vinho do Porto: “versate il porto...”.

2.1 A FERMENTAÇÃO

Antoine Lavoisier foi pioneiro no reconhecimento de que o açúcar por acção de leveduras se converte em dióxido de carbono e *espírito de vinho*, que designou por *álcool* (vocabulo de origem árabe). No decurso da investigação sobre a fermentação vínica verificou que a massa do *mosto das uvas* de que partia era igual à soma das massas de *ácido carbónico* (CO₂) e de *álcool* formados, constituindo esta a base do seu enunciado da lei da conservação da massa [24]. Lavoisier também descreveu correctamente o *álcool* (etanol) como um composto de carbono, hidrogénio e oxigénio. Seria porém Nicolas-Théodore de Saussure, em 1807, quem determinaria a sua fórmula [25] e Archibald Scott Couper, meio século depois, quem chegaria à fórmula estrutural [26].

É oportuno referir que foi numa fábrica de cerveja em Leeds, em 1771, que Joseph Priestley recolheu o dióxido de carbono obtido da fermentação. Chamou-lhe “ar fixo” e verificou que é um gás hidrossolúvel que confere à água um certo pique agradável. Dessa sua investigação resultou o famoso artigo “*Impregnating Water with Fixed Air*” (1772), que acabaria por estabelecer as bases para a produção de águas e bebidas carbonatadas [27].

Até 1840 a fermentação foi vista como um fenómeno estritamente químico, para o que contribuiu a influência de

químicos da craveira de Berzelius, Wöhler e Liebig, que embora reconhecessem o papel crucial da levedura a concebiam como algo inanimado. Para Liebig, fermentação e putrefacção seriam até processos da mesma natureza, sendo as *vibrações* emanadas da decomposição da matéria orgânica que, espalhando-se ao açúcar, permitiam que deste se obtivesse etanol e dióxido de carbono [29].

Para que a fermentação passasse a ser encarada como um processo de natureza biológica foram cruciais as contribuições de Theodor Schwann, Cagniard de Latour e Friedrich Kützing, pioneiros da microbiologia que abriram o caminho a Louis Pasteur. É digno de destaque especial o papel de Theodor Schwann que, em 1836, concluiu ser um microorganismo a entidade responsável pela fermentação. Chamou-lhe, de forma definitiva, *Saccharomyces* (do latim “fungo do açúcar”) [29].

O interesse de Pasteur pelo fenómeno da fermentação começou em 1854, no seguimento dos estudos sobre a actividade óptica do álcool amílico activo (2-metil-1-butanol), um dos álcoois obtidos na fermentação alcoólica. Ao longo das duas décadas seguintes, Pasteur acabaria por demonstrar que a fermentação é um processo biogénico, derrubando assim, de uma vez por todas, a teoria da geração espontânea. Igualmente conseguiu identificar os microrganismos responsáveis pelos diversos tipos de fermentação. Os estudos efectuados sobre a fermentação butírica, na qual os microrganismos se desenvolvem na ausência de oxigénio, levaram-no a distinguir entre microrganismos aeróbios e anaeróbios. A sua ideia fulcral de que a fermentação tinha origem no metabolismo celular, sendo por isso só viável na presença de células vivas, conseguiu resistir até 1897, ano em que Eduard Buchner verificou que o extracto líquido obtido a partir da trituração das leveduras também conseguia converter o açúcar em dióxido de carbono e etanol. Esta descoberta acabaria por revelar-se essencial para a compreensão de que a fermentação alcoólica é um processo que depende, afinal, da acção de enzimas produzidas pelas leveduras. Por este trabalho, Buchner recebeu em 1907 o Prémio Nobel da Química [28].

2.2 A DESTILAÇÃO

No século XII, quando os europeus começaram a repelir os ocupantes muçulmanos deram conta do enorme legado cultural e científico deixado por estes. Entre muitas heranças ficou o alambique, que de acordo com alguns autores teria sido já inventado na civilização greco-romana, a partir da observação de Dioscórides (ca 40-90 da era cristã) de que o mercúrio condensava na parte inferior da tampa de um pote [28]. No entanto, segundo outros, terá sido criado a partir do *kerotakis* - um dispositivo para sublimação e destilação de substâncias – pela alquimista Maria, a Judia, que viveu no Egipto no séc. III a.C., a quem também é atribuída a invenção do banho-maria [30]. Aristóteles (384-322 a.C.) terá igualmente investigado o fundamento da destilação e conseguido mesmo obter água a partir de vinho [29,31]. Pese tudo isto, o mais antigo registo conhecido da obtenção

de etanol por destilação do vinho refere-se aos alquimistas da escola de Salerno no séc. XII [32].

Apesar da importância do legado árabe na arte da destilação, o alambique muçulmano era feito de materiais maus condutores de calor - vidro e cerâmica -, daí ser pouco eficaz na condensação. A Europa pós-árabe introduziu-lhe dois grandes melhoramentos: o *rosenhütte* (Figura 6) e a “cabeça de mouro”. O primeiro consistia numa cabeça cónica feita de metal e o segundo num contentor de água, feito de vidro ou barro, que se podia colocar em torno do alambique.

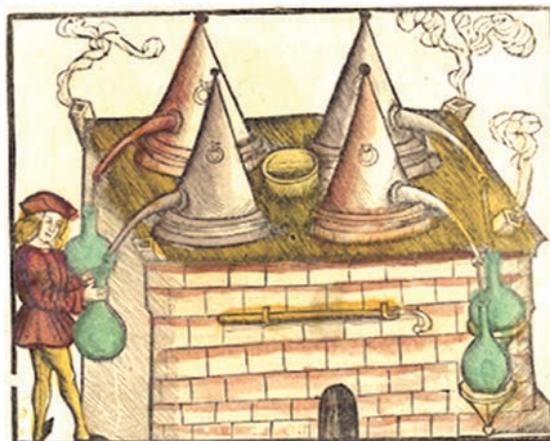


Figura 6 – Dispositivo de destilação com *rosenhütte* (ilustração do livro de destilação de Hieronymus Brunschwig [33])

Simultaneamente assistiu-se à tradução para latim das obras alquímicas de autores importantes como Geber (c.721 – c.815). Tornou-se assim possível obter destilados de álcool de elevada concentração, entre eles a *aqua ardens* (metanol) e a *aqua vitae* (etanol). Levaria ainda algum tempo até que os destilados alcoólicos saíssem dos laboratórios dos alquimistas para serem usados pelas populações mas o mundo cristão, outrora livre dos espíritos alcoólicos, aos poucos rendia-se às suas virtudes medicinais e recreativas [28,34].

A aguardente (*aqua vini*) terá sido a primeira bebida alcoólica destilada utilizada no mundo ocidental, o que até ao séc. XVI foi essencialmente com fins médicos, sobretudo como narcótico. Com o aperfeiçoamento da arte da destilação, o etanol passou a ser considerado de maior valor terapêutico que o próprio vinho. Raimundo Lully (c.1232-1315), discípulo de Arnaldo de Villanova (*vide infra*), foi o primeiro europeu a escrever sobre destilados. Para Lully estes eram algo distinto do vinho de onde provinham, ou não fosse a destilação entendida como uma arte transformadora. A substância obtida constituía mesmo uma emanção divina, um elemento novo que se revelava ao Homem. Chamou-se-lhe então quintessência, ou seja, o quinto elemento aristotélico, formador dos corpos celestes e congregador de todas as virtudes que a matéria podia oferecer. Considerava-se que a extracção da quintessência dos materiais, encarada como uma aproximação a Deus, era facilitada se estes fossem previamente macerados em *aqua vitae* e de seguida destilados ou, em alternativa, destilados depois de entrarem em putrefacção (considerada uma fermentação).

Esta visão alquímica da destilação ficou expressa num dos livros que, no género, maior difusão teve na Europa medieval: *Liber de arte distillandi simplicia et composita*, da autoria do cirurgião Hieronymus Brunschwig de Estrasburgo, publicado em 1500 (Figura 7). A ideia da extracção das “virtudes” dos materiais subsistiu na linguagem científica ao longo dos tempos: repare-se que ainda hoje nos referimos à “extracção de essências”... [29,31].



Figura 7 – Ilustração do livro de Hieronymus Brunschwig [33]

2.3 O GOSTO DE BEBER

Existem vários achados arqueológicos que, conjuntamente com as respectivas análises químicas e de datação, têm revelado que a preparação ancestral de bebidas alcoólicas poderá remontar, no mínimo, a 7000 anos a.C., na China. Tal terá acontecido assim que os humanos se dedicaram à agricultura e criaram comunidades sedentárias. No entanto os hábitos de “intoxicação recreativa” já existiriam antes da invenção da cerveja, ou de algo análogo. Com efeito, os dados paleobotânicos conhecidos, bem como as representações de fenómenos entópticos nas pinturas de cavernas, datadas de há mais de 30000 anos, sugerem que alguns dos nossos ancestrais consumiriam cogumelos alucinogénicos, cânabis e papoilas do ópio para fins recreativos. Este entendimento permite-nos admitir que o álcool, como agente psicotrópico, possa igualmente ter sido bem recebido desde o início [29,35]. Até à introdução dos destilados alcoólicos na Europa, as populações tinham desenvolvido uma cultura associada a grandes consumos de cerveja ou de vinho. O vinho, com efeito, constituía algo de sacro-medicinal: tanto era usado na doença como nas celebrações da eucaristia. Arnaldo de Villanova, no seu *Liber de Vinis* (1309-1311), defendeu entusiasticamente o vinho como panaceia para todos os males. Desse tempo ficaram-nos importantes obras testemunhais como os poemas profanos *Carmina Burana* (escritos desde o séc. XI até ao séc. XIII e musicados no séc. XX por Carl Orff, e dos quais, por analogia com o “Polka” de Minnie, se destaca a secção “In Taberna”) e *Os Contos de Canterbury*, escritos por Geoffrey Chaucer nos finais do séc. XIV (Chaucer, um dos autores pioneiros da literatura inglesa, foi também praticante da alquimia).

Terá sido no séc. XVI que os destiladores da região de Cognac, em França, exploraram as virtudes de uma segunda destilação. Esta, conjuntamente com uma longa maturação do destilado em cascos de madeira, suavizava a bebida tornando-a mais agradável para consumo. As vantagens da dupla destilação acabariam igualmente por ser exploradas pelos irlandeses e escoceses, tendo a designação do equivalente gaélico de *aqua vitae – uisge beatha* ou *usquebaugh* – sido anglicizada e encurtada para *whiskey/whisky* no séc. XVIII [36].

Embora se possa escrever uma História Universal baseada no álcool, no presente contexto – a ópera *La Fanciulla* – interessa sobretudo que nos centremos no Oeste dos EUA por altura da *Gold Rush*. O povoamento europeu desta região americana tinha sido sucessivamente adiado ao longo dos tempos, acabando por só ocorrer poucas décadas antes da Declaração de Independência (1776). Para isso foi necessário que os colonos ousassem finalmente afastar-se do Estado da Virgínia, onde inicialmente se tinham instalado, rumando para além dos Montes Allegheny (uma espécie de fronteira entre o território colonial britânico e o que era destinado às reservas de índios americanos). Grande parte destes aventureiros era de origem *Scottish-Irish*⁸. Ao contrário dos colonos instalados em cidades e povoados, os *Scottish Irish* preferiram rumar a Oeste, para o interior do continente, para além dos limites da jurisdição governamental, onde acreditavam poder viver de acordo com os seus ideais de independência. A promessa de terra grátis e de ausência de impostos tornava o empreendimento ainda mais atractivo. Enfrentavam, sem dúvida, a permanente ameaça assassina de algumas tribos índias mas a vida que tinham deixado para trás também não lhes parecia mais animadora. A receita para sobreviver neste “idílio” passava, obviamente, pela capacidade de auto-suficiência, o que incluía munições e *whisky*. Para estes colonos, a arte de destilar a “água da vida” fazia parte do legado adquirido desde tempos remotos. Numa “emergência”, a um *Scottish Irish* bastavam milho, água, fogo, uma chaleira e uma toalha molhada para que produzisse *whisky*. O líquido assim obtido possuía múltiplas vantagens práticas (principalmente para além dos Montes Allegheny): era mais raro (e por isso mais valioso), mais fácil de transportar e menos perecível do que o cereal de onde provinha, sendo também facilmente convertível em terra, armas e comida [29].

A partir de 1700, nalgumas colónias americanas tinha-se começado a produzir destilados de centeio e de cevada, tendo o *whisky* de milho do Kentucky, o famoso *bourbon*, aparecido por volta de 1780 [36]. Uma grande parte dos destilados americanos destinava-se às populações nativas da nação, as quais constituíam um mercado tentador. Com efeito, os índios consumiam muito e pagavam em dinheiro vivo (que recebiam do Estado como compensação por se manterem em reservas) [29]. A sua atracção pela bebida (ilustrada em *La Fanciulla* pela figura do índio Billy Jackrabbitt: “*Dopo sposare: avere perle e whisky*” – De-

⁸ Designação dada aos presbiterianos e outros dissidentes protestantes oriundos da província irlandesa do Ulster, a maioria descendente dos colonizadores escoceses e ingleses desta região no séc. XVII

pois de casar terei contas e *whisky*), não raramente acabava em violência e ruína física.

Durante a *Gold Rush*, o álcool era o grande sedativo dos mineiros (Figura 8), como bem se vê no I acto de *La Fanciulla*, no “Polka”.



Figura 8 – Os verdadeiros protagonistas da *Gold Rush* da Califórnia (1848-1855)

O trabalho destes homens, que decorria maioritariamente em depósitos aluviais, era de grande dureza: chegavam a trabalhar catorze horas diárias, muitas vezes imersos em correntes de água. As condições climatéricas imprevisíveis nas montanhas – calores escaldantes e nevões que, na primavera e no outono, chegam a coexistir numa mesma semana; os longos nevões no inverno (a tempestade de neve no II acto de *La Fanciulla*!) e as súbitas enxurradas de água no verão - tornavam a actividade mineira ainda mais penosa. No I acto da ópera, Minnie, usando um vocabulário algo químico, ajuda-nos mais uma vez a entender quão dura era a actividade dos mineiros: “*È una lotta superba! L’alcali, il sasso, la creta, la zolla: tutto è nemico! S’accosian sull’erba umida: il fango negli ocelli, nell’ossa, nel cuore!*” (É uma luta colossal! Álcalis, rochas, barro, terra: tudo é inimigo! Exploram o solo húmido e sujo e a lama entra-lhes nos olhos, nos ossos e no coração!). Em *Shirley Letters* [37], Louise A. K. S. Clappe retratou os hábitos de vida (e de bebida!) daqueles homens, baseada na vivência que teve, entre 1851 e 1852, em dois acampamentos de mineiros na Califórnia do Norte. Naquele ambiente recôndito, profundamente masculino e rude, apesar de acompanhada pelo marido - médico -, Louise terá sido uma espécie de Minnie para todos eles.

Curiosamente, o hábito de beber para afogar as mágoas da vida aparece-nos ainda noutra ópera de Puccini: *Il Tabarro*. Nela, o estivador Tinca diz que “quem bebe não pensa; quem pensa não ri”.

Como não há bem que sempre dure, a uma “boa sessão” de bebida, não raramente, segue-se uma penosa sessão de ressaca. A desagradável sensação de se ter bebido demais está sobretudo associada à formação de acetaldeído no fígado, como resultado da oxidação do etanol. O acetaldeído é um composto tóxico que se crê poder estar na origem de

condições como artrite reumatóide, doença de Alzheimer e ataque cardíaco e de vários tipos de cancro. Felizmente o nosso organismo possui enzimas como as aldeído desidrogenases que oxidam o acetaldeído a ácido acético, que é inofensivo [38].

Quanto à velha crença do etanol ser um afrodisíaco, a ciência moderna mais não fez do que provar quão certas eram, afinal, as palavras do porteiro dirigidas a Macduff na cena 3 do II acto de *Macbeth* de Shakespeare [39]:

“ [...] a bebida, senhor, é grande causadora de três coisas [...]. Pois, nariz vermelho, sono e vontade de urinar. Quanto à luxúria, senhor, a bebida atíça e não atíça; atíça o desejo, mas impede ao mesmo tempo que o gozemos. Pode pois dizer-se que, em excesso, a bebida aldraba a luxúria: ora a incha, ora a desincha; ora a faz, ora a desfaz; tão depressa a instiga, como logo a amolece; tão cedo a ergue firme e altaneira como logo a derruba. A luxúria, em resumo, é aldrabada p’ la bebida, que a engana com o sono, a põe a urinar e a leva, por fim, a baquear.”

3. NICOTINA

Na acção de *La Fanciulla* o acto de fumar está omnipresente, sendo os charutos referidos quinze vezes no libreto (incluindo as indicações de cena). A par do consumo de *whisky*, fumar era um dos escassos prazeres dos mineiros

da *Gold Rush*. No I acto da ópera, ao oferecer charutos ao agente da *Wells Fargo*, Minnie faz mesmo alusão a várias marcas: “*Regalias? Auroras? Eureka?*”.

O próprio Puccini foi um fumador inveterado (Figura 9), tendo começado a fumar aos dezasseis anos (morreu com cancro da garganta! [40]). Ademais, tendo sido um compositor da corrente do *Verismo* (Realismo), o acto de fumar não constituiu nada de inusitado nas suas óperas: *Butterfly* (Cio-Cio San) oferece a Sharpless um dos cigarros que Pinkerton deixou quando a abandonou e em *Il Tabarro* o acender de um cachimbo, na escuridão do Sena, é o elemento desencadeador do trágico final. Poderá notar-se também que, nesta ópera, o apagar do cachimbo de Michele constitui, por sua vez, uma metáfora para a sua perda de vigor sexual (a mulher chega a dizer-lhe: “*Dalla tua pipa il fume bianco non sbuffa più*” (Do teu cachimbo já não sai fumaça)). Pelo contrário, em *La Fanciulla*, os charutos que Jack Rance ostensivamente fuma constituem um símbolo da sua virilidade e do desejo que sente por Minnie [41] – vide secção ÓXIDO NÍTRICO.



Figura 9 – Giacomo Puccini (1858-1924)

Temos de recuar até ao séc. XVIII para podermos encontrar numa ópera o consumo explícito de tabaco: na cena 1 do II acto de *The Beggar's Opera* (1728), de John Gay e Johan Pepusch, sobre a mesa duma taberna inglesa, onde se juntam vários bandidos de estrada, encontram-se vinho, *brandy* e tabaco. Nesta época a classe alta inglesa tinha imposto a moda do consumo de tabaco por inalação (este, reduzido a pó, originou a designação “pitada de rapé”, que tão bem conhecemos da escrita de autores como Eça de Queirós ou Camilo Castelo Branco). Em lugares como a taberna em que decorre a acção de *The Beggar's Opera*, o tabaco era vulgarmente consumido por inalação do fumo, um hábito que, como se sabe, se haveria de generalizar. Falando de tabernas, de fumo e de ópera, é forçoso referir *Les Contes d'Hoffmann* (Offenbach), em que numa taberna de Nuremberga se bebe e se fuma: “Je bois, fume et m'assieds comme vous”. Em *Carmen* (Bizet), a protagonista, operária numa fábrica de charutos de Sevilha, fuma, assim como também fumam, “para matar o tempo” (“*On fume, on jase...*”), os soldados que a esperam à saída do

emprego. Não obstante, a mais emblemática ópera associada ao tabagismo será *Il Segreto di Susanna* (Wolf-Ferrari). O segredo de Susanna era afinal, e tão somente, o gostar de fumar (a ópera é de 1909!). Susanna, num desabafo algo delirante, chega a dizer-nos que “a doçura do cigarro é sensual e acariciante” e que “as delicadas espirais de fumo inspiram os nossos sonhos”.

A planta do tabaco, do género *Nicotiana*, da família das *Solanaceae* [42], foi trazida para a Europa por Cristóvão Colombo, que a tinha visto ser consumida pelos nativos americanos - fumada, inalada ou mascada - tanto para fins rituais como recreativos. Em 1560 a planta terá chegado a Portugal, de onde logo o embaixador de França, Jean Nicot, a enviou para a corte francesa. Nicot, tendo verificado como um cataplasma feito à base de folhas de tabaco rapidamente tinha curado uma ferida no polegar do seu cozinheiro, não hesitou em recomendar a nova planta à sua rainha, Catarina de Médicis, grande sofredora de enxaquecas. Daí não tardou até que toda a corte usasse a “Herba Medicea” ou “Herba Catherinea” das mais variadas formas [35,41]. O uso da planta não colheu, porém, todas as simpatias da época, tendo sido alvo de várias proibições, tanto régias como papais. Apesar de tudo, graças aos marinheiros portugueses e espanhóis, o consumo de tabaco conseguiu implantar-se, sobretudo a partir dos locais onde existisse um porto de mar [43].

A planta do tabaco é rica em alcalóides piridínicos e piperidínicos, de entre os quais se destaca a nicotina (2-8 %, Figura 10) – repare-se como o nome de Nicot ficou para sempre associado tanto à planta como ao seu principal alcalóide!

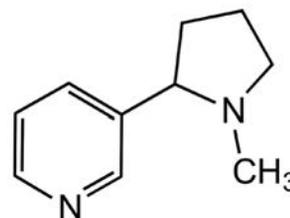


Figura 10 – Estrutura da nicotina

No Homem, a nicotina é absorvida pelas mucosas, estimulando o sistema nervoso central e o centro respiratório, para de seguida, em doses elevadas, os deprimir. O tabagismo contribui para condições como a aterosclerose e as doenças do coração, para além de, durante a combustão do tabaco, se formarem alcatrões que são cancerígenos, principalmente os derivados dos colantrenos, responsáveis por muitos cancros do pulmão [44].

4. ÓXIDO NÍTRICO

Sendo o amor, a atracção física e sexual e o próprio acto sexual condicionados por uma panóplia de moléculas envolvidas em complexas redes de interacções [45], pode dizer-se que numa ópera como *La Fanciulla* estas moléculas *assumem* estatuto de grandes protagonistas. No II acto, que tem uma inegável “carga sexual”, chega a estabelecer-se o

seguinte diálogo entre Minnie e Johnson, que não é de todo desprovido de segundos sentidos:

Minnie: “*Per me l’amore è una cosa infinita! Non potrò mai capire come si possa, amando una persona desiderarla per un’ora sola.*” (Para mim o amor é para sempre! Não consigo entender que amando-se uma pessoa se possa desejá-la só por uma hora.).

Johnson: “*Credo che abbiate torto. Vi sono delle donne che si vorrebbero nella nostra vita per quell’ora soltanto... E poi morire!*” (Creio que está enganada. Há mulheres que de bom grado teríamos na nossa vida nem que fosse por uma hora... Para depois morrer!).

Minnie (com malícia, chegando-se a Johnson e oferecendo-lhe um charuto): “*Davvero? E... quante volte siete morto?*” (Ah sim? E quantas vezes já morreu?).

A propósito desta troca insinuante de palavras houve já quem tivesse sugerido que a célebre afirmação de Freud sobre charutos deveria ser alterada para “por vezes um charuto *não* é só um charuto” [41].

Posteriormente é Jack Rance (casado!) que, avançando sobre Minnie e abraçando-a, lhe diz: “*Sono pazzo di te!... T’amo e ti voglio!*” (Estou doido por ti!... Amo-te e desejo-te!). Minnie defende-se como pode (Figura 11).



Figura 11 – Scott Hendricks (Rance) e Catherine Naglestad (Minnie) na Ópera de Zurique, 2014 (© Monika Rittershaus/Opernhaus Zürich)

De seguida, numa das cenas mais empolgantes de toda a ópera, Minnie e Rance aceitam jogar uma partida de *poker* que irá decidir a sorte de Johnson (que, entretanto ferido, se esvai em sangue). Se Rance ganhar poderá aprisionar Johnson e – muito mais importante – possuir Minnie por uma noite; se perder, Johnson será restituído à sua amada (Figura 12).

Onde aparece o óxido nítrico nisto tudo? Bom, já não é exactamente uma novidade que a lábil molécula diatómica NO – na verdade um radical livre, por possuir um electrão desemparelhado – desempenha um papel fundamental na sexualidade, por estar na origem do fenómeno da erecção. Este boletim, num belo artigo de Jorge Calado, abordou o tema nos anos 90 do século passado, quando a descoberta era ainda recente (*vide ref. 46*).



Figura 12 – Leontyne Price (numa rara aparição como Minnie), Richard Tucker (Johnson) e Anselmo Colzani (Rance) no MET, 1961 (© Louis Melançon/The Metropolitan Opera Archives)

Olhando retrospectivamente, a investigação dos óxidos de nitrogénio remonta a Priestley, que terá descoberto o óxido nítrico (por ele designado “ar nitroso”), e a Humphry Davy, que realizou as primeiras experiências fisiológicas com o NO ao investigar os efeitos de vários gases sobre os sistemas respiratório e circulatório [47,48]. Davy verificou de imediato que a inalação de óxido nítrico por animais lhes provocava a morte, ficando os tecidos destes com um tom vermelho-arroxeadado (que hoje se sabe dever-se à coordenação do NO com o ferro hémico) [48-50].

Em finais dos anos 80 do século XX – quando já se sabia que o NO é um composto que faz parte do ciclo do nitrogénio e que está envolvido na criação do *smog* fotoquímico e das chuvas ácidas – descobriu-se finalmente que as células que revestem os vasos sanguíneos libertam pequenas quantidades de NO, provocando o relaxamento das paredes musculares dos vasos. Na senda desta descoberta, em 1991 descobriu-se que é o NO que activa a erecção do pénis. Com efeito, os pensamentos eróticos do homem enviam um sinal nervoso que activa a libertação de NO nos músculos do pénis, actuando como mensageiro de vasodilatação. De um modo um pouco mais detalhado, o seu mecanismo de acção é o seguinte: o NO, produzido a partir da oxidação da L-arginina pela NO-sintase, difunde-se pelo músculo liso do órgão sexual masculino, activando a guanilato ciclase que desencadeia uma sequência de reacções que conduzem a um aumento da produção de monofosfato cíclico de guanosina que, por sua vez, activa o efluxo de iões cálcio. A saída de cálcio leva a um relaxamento muscular do corpo cavernoso, causando a vasodilatação e permitindo, conseqüentemente, um aumento do fluxo sanguíneo no pénis, com os resultados – “mais ou menos espectaculares” [46] – que se conhecem [51]. Crê-se que a erecção clitoriana também seja mediada pelo NO [52].

À molécula de NO haveria de ser reconhecido o estatuto de mensageiro celular ubíquo nos sistemas cardiovasculares, imunitário e nervoso, o que a revista *Science* destacou, elegendo-a em 1992 como “molécula do ano” (Figura 13)

[50]. Acresce que em 1998 o Prémio Nobel da Medicina foi atribuído a R. F. Furchgott, L. J. Ignarro e F. Murad pelas “suas descobertas relativamente ao óxido nítrico como molécula sinalizadora no sistema cardiovascular” [53].



Figura 13 – Capa da revista *Science* dedicada ao NO (17 de Dezembro de 1992)

Na Ópera, as moléculas do amor e do sexo, em particular o NO, deixam também a sua marca indelével em personagens do calibre de Don Giovanni (*Don Giovanni*, Mozart); Duque de Mântua (*Rigoletto*, Verdi); Calaf (*Turandot*, Puccini), com a sua *erecção perpétua*, como já alguém referiu [54]; Conde de Luna (*Il Trovatore*, Verdi); Scarpia (*Tosca*, Puccini) ou Osaka, o violador de Iris (*Iris*, Mascagni). Ressalve-se que estas moléculas (NO incluído) não actuam só *neles* [52] mas, quanto a género e sexualidade, a ópera é, por regra, muito mais condescendente com o feminino. As excepções serão as personagens-título das obras *Carmen* (Bizet), *Lulu* (Berg) e *Manon* (talvez mais a de Puccini que a de Massenet), já para não falar da ninfomaníaca Duquesa de Argyll, personagem tirada da vida real e retratada em *Powder Her Face* (Adès). Em *La Fanciulla* há ainda que mencionar uma figura que, embora nunca aparecendo em cena, é referida por diversas vezes e tudo indica ser bem conhecida dos rapazes: Nina Micheltorena. No I acto (descontados os ciúmes), Minnie dá-nos a entender que não se trata exactamente de um modelo de virtude: “È una tinta spagnuola nativa di Cachuca, una sirena che fa molto consumo di nerofumo per farsi l’occhio languido... Chiedetene ai ragazzi!” (É uma bela espanhola, natural de Cachuca; uma sereia de olho lânguido à custa de muito lápis preto. Pergunte aos rapazes por ela!). E o que é que faz mover a ferosa Katerina Izmailova e o seu amante em *Lady Macbeth de Mtsensk* (Shostakovitch)? Em caso de dúvida a resposta é-nos dada no II acto pela própria orquestra, através das poderosas texturas orquestrais dos sopros e dos incessantes ritmos pulsantes. O pós-clímax desta cena é-nos sugestivamente indicado pelos *glissandi* do trombone. Foi uma ópera tão revolucionária para a época que houve quem dissesse tratar-se de mera “pornofonia”. E o que dizer do prelúdio de *Der Rosenkavalier* (R. Strauss)? Não será uma verdadeira transcrição musical do acto sexual?

Para além do grupo de conquistadores/libertinos/predadores, ou só meros insaciáveis, referidos neste texto, é, toda-

via, n’ *A Flauta Mágica* de Mozart que podemos encontrar o melhor exemplo operático do NO ao serviço do puro desejo carnal aliado ao amor: Papageno e Papagena, no célebre dueto “Pa...pa...pa...”, declaram, tão-somente, que desejam... fazer muitos bebés um com o outro!

CODA

Pela via dos venenos, ingredientes clássicos geradores de tramas “fatais”, a Química está presente de forma óbvia e frequente nos libretos de ópera [6]. *La Fanciulla del West*, ópera de enorme potencial educativo, permite-nos, porém, ir mais longe no estabelecimento de pontes entre Química e Ópera: o seu enredo, de forma directa ou indirecta, possibilita a (re)visitação de temas e questões da Ciência, em particular da Química, assim como da sua História e da História Universal. Não deverá, por isso, estranhar-se a inclusão de *La Fanciulla* no projecto educativo do MET “The Metropolitan Opera In Schools”, destinado a levar as transmissões de ópera em alta definição a várias escolas dos EUA [55]. Acrescente-se que o *site* do MET faculta um guião para exploração pedagógica desta ópera [56]. Tratando-se de uma história de “amor *versus* justiça”, levanta, naturalmente, várias questões éticas: será Dick Johnson um verdadeiro criminoso?; merecerá ele o perdão? Se sim, com base em quê? E Minnie, no final age mesmo como uma heroína?

A apresentação de *La Fanciulla del West* nas salas de aula, no âmbito de um grande projecto interdisciplinar (Química, Música, Literatura, História, Filosofia,...), poderia revelar-se uma experiência pedagógica inédita e interessante. Haverá alguma escola portuguesa que ouse tentar um projecto desta natureza? Assinale-se que existem várias versões da ópera em DVD, das quais se destacam as seguintes:

- Stemme, Antonenko, Lundgren; *Royal Opera House* de Estocolmo, Morandi (direcção), Rossacher (produção) – EuroArts
- Neblett, Domingo, Carroli; *Royal Opera, Covent Garden*, Santi (direcção), Faggioni (produção) – Warner Classics
- Daniels, Domingo, Milnes; *Metropolitan Opera*, Slatkin (direcção), del Monaco (produção) – Deutsche Grammophon
- Westbroek, Todorovich, Gallo; *Netherlands Opera*, Rizzi (direcção), Lehnhoff (produção) – Opus Arte

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos os que contribuíram para melhorar este artigo: Jorge Calado, Mário Nuno Berberan e Santos, Raquel Gonçalves Maia, Frederico Lourenço e Ana Paula Esteves. Estou igualmente grato às seguintes entidades pela cedência de fotos: *The Metropolitan Opera Archives*, *Metropolitan Opera* e *Opernhaus Zurich*.

REFERÊNCIAS

- [1] <http://www.gutenberg.org/files/16551/16551-h/16551-h.htm> (acedido a 11-06-2014)

- [2] http://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/John_Sutter.html (acedido a 11-06-2014)
- [3] A. Jacobs, S. Sadie, “The Wordsworth Book of Opera”, Wordsworth Editions, Ware, 1996
- [4] C. Osborne, “The Complete Operas of Puccini”, Victor Gollanz, Londres, 1981
- [5] M. Moreau, “O Teatro de S. Carlos – Dois Séculos de História”, Vol. 1, Hugin, Lisboa, 1999
- [6] J.P. André, *J. Chem. Educ.* **90** (2013) 352-357
- [7] Buffon, “Oeuvres Complètes”, Tomo 10, Garnier Frères, Paris, 1854
- [8] C.R. Hayward, *J. Chem. Educ.* (1943) 29-32
- [9] A.H. “Hiorns, Principles of Metallurgy”, Forgotten Books, Londres, 2012
- [10] A. Ramage, P. Craddock, “King Croesus Gold”, British Museum Press, Londres, 2000
- [11] <http://mygeologypage.ucdavis.edu/cowen/~GEL115/115ch6.html> (acedido a 11-06-2014)
- [12] E. Hamilton, “Mythology – Timeless Tales of Gods and Heroes”, Grand Central Publishing, Nova Iorque, 2011
- [13] J. Emsley, “The Elements of Murder – A History of Poison”, Oxford University Press, Nova Iorque, 2005
- [14] <http://www.imazon.org.br/publicacoes/serie-amazonia/impactos-da-garimpagem-de-ouro-na-amazonia-oriental> (acedido a 26-06-2014)
- [15] P. Pyykkö, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63** (2012) 45-64
- [16] N. Bartlett, *Gold Bull.* **31** (1998) 22-25
- [17] A.H. Guerrero, H.J. Fasoli, J.L. Costa, *J. Chem. Educ.* **76** (1999) 200
- [18] http://www.nma.org/pdf/gold/gold_history.pdf (acedido a 11-06-2014)
- [19] C.D. Mickey, *J. Chem. Educ.* **58** (1981) 315-320
- [20] http://www.nma.org/pdf/gold/gold_history.pdf (acedido a 11-06-2014)
- [21] <http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2008November/TheElements.asp> (acedido a 11-06-2014)
- [22] <http://www.bbc.com/news/magazine-21969100> (acedido a 11-06-2014)
- [23] J. Calado, *Química (Boletim da SPQ)* **82** (2001) 31-30
- [24] A.L. Lavoisier, “Tratado Elementar de Química”, Tomo I, Cap. XIII, Sociedade Portuguesa de Química, Lisboa, 2011
- [25] M.T. De Saussure, *Annales de Chimie* **89** (1814) 273-305
- [26] <http://web.lemoyne.edu/~giunta/couper/couper.html> (acedido a 11-06-2014)
- [27] <http://mattson.creighton.edu/SodaWater/SodaWater.html> (acedido a 11-06-2014)
- [28] A.J. Ihde, “The Development of Modern Chemistry”, Harper & Row, Nova Iorque, 1964
- [29] I. Gately, “Drink – A Cultural History of Alcohol”, Gotham Books, Nova Iorque, 2008
- [30] S. Houlihan, J. H. Wotiz, *J. Chem. Educ.* **52** (1975) 362-364
- [31] M.H.R. Beltran, *Quím. Nova* **4** (1996) 24-27
- [32] R.J. Forbes, “A Short History of the Art of Distillation”, White Mule Press, 2009
- [33] <http://archive.nlm.nih.gov/proj/flash/brunschwig/brunschwig.html> (acedido a 11-06-2014)
- [34] D. Campbell, “Arabian Medicine and its Influence on the Middle Ages”, vol. 1, Routledge, Nova Iorque, 1926
- [35] T. McKenna, “Food of the Gods”, Bantam, Nova Iorque, 1992
- [36] H. McGee, “On Food and Cooking: The Science and Lore of the Kitchen”, Scribner, Nova Iorque, 1984
- [37] <http://www.gutenberg.org/files/23280/23280-h/23280-h.htm> (acedido a 11-06-2014)
- [38] http://www.chemistryviews.org/details/ezone/1076111/Chemistry_of_a_Hangover_Alcohol_and_its_Consequences_Part_2.html (acedido a 21-07-2014)
- [39] W. Shakespeare, “Macbeth”, Relógio de Água, Lisboa, 2006
- [40] R. Marchese-Ragona, G. Marioni, A. Staffieri, *Laryngoscope* **114** (2004) 911-914
- [41] L. Hutcheon, M. Hutcheon; “Opera, Desire, Disease, Death”, University of Nebraska Press, Lincoln, 1996
- [42] C.K. Kokate, A.P. Purohit, S.B. Gokhale, “Pharmacognosy”, Nirali Prakashan, Pune, 2008
- [43] P. Le Couter, J. Bureson, “Napoleon’s Buttons – 17 Molecules that Changed History”, Tarcher/Penguin, Nova Iorque, 2003
- [44] A. Proença da Cunha, “Farmacognosia e Fitoquímica”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2009
- [45] M.M.M. Pinto, *Química (Boletim da SPQ)* **129** (2013) 25-32
- [46] J.C.G. Calado, *Química (Boletim da SPQ)* **60** (1996) 26-32
- [47] J. Calado, “Haja Luz – Uma História da Química Através de Tudo”, IST Press, Lisboa, 2011
- [48] E.W. Ainscough, A. M. Brodie, *J. Chem. Educ.* **72** (1995) 686-692
- [49] A.T. Balaban, W. Seitz, *J. Chem. Educ.* **80** (2003) 662-664
- [50] A.J. Gow, *Proc. Am. Thorac. Soc.* **3** (2006) 150-152
- [51] M.M.M. Pinto, “Química do Amor e do Sexo”, Lidel, Lisboa, 2010
- [52] F.S. Gragasin, E.D. Michelakis, A. Hogan, R. Moudgil, K. Hashimoto, X. Wu, S. Bonnet, A. Haromy, S.L. Archer, *The FASEB Journal* **18** (2004) 1382-1391
- [53] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1998/ (acedido a 11-06-2014)
- [54] <http://www.theguardian.com/music/2003/mar/12/classical-musicandopera.artsfeatures> (acedido a 11-06-2014)
- [55] <http://metoperafamily.org/en/education/hd-live-in-schools/School-Theater-Locations/> (acedido a 11-06-2014)
- [56] <http://www.metoperafamily.org/metopera/about/education/educatorguides/content.aspx?customid=14592> (acedido a 11-06-2014)

DESENVOLVIMENTO DO JOGO DIDÁCTICO “CORRIDA DA QUÍMICA”

Maria Luísa C. S. Costa^a, Carlos J. R. Silva^{b,*}, Anabela Cruz-Santos^c

^a Escola Básica de Gualtar (AECA), Braga

^b Departamento de Química, Universidade do Minho, Braga

^c Departamento de Psicologia da Educação e Educação Especial, Universidade do Minho, Braga
csilva@quimica.uminho.pt

Development of the Educational Game “Chemistry Race” – *The use of educational games as a learning resource is a trend that has spread to more advanced educational levels which include school subjects with a strong experimental component. The initial stages of the Chemistry subject in the 7th grade go hand in hand with the acquisition of new skills, among which a new lexicon, as well as new rules and models. Using educational games along with other teaching activities promotes the attainment of developmental competences at the cognitive, linguistic and social levels. Educational games have thus proved to be very useful for the enhancement of the teaching-learning process, and the development of personal interaction skills, contributing to the promotion of success within students in an inclusive education system.*

In this work we present the construction and application of an educational game entitled “Chemistry Race”, used as a teaching resource in the consolidation of knowledge within the school subject “Chemical Reactions” in the 8th grade. This resource is an additional educational practice that promotes a more interactive and dynamic class environment, which results in the improvement of students’ motivation and focus in the acquisition of the contents of this subject.

O uso de jogos didácticos como recurso de aprendizagem é uma tendência que se propagou até aos níveis de escolaridade mais avançados e, inclusive, às disciplinas com forte componente experimental. O início da leccionação da disciplina de Química, no 7^o ano de escolaridade, é acompanhado pela aprendizagem de novas competências, nomeadamente um novo léxico, regras e modelos, pelo que a utilização de jogos didácticos nas actividades pedagógicas promove a aquisição das competências ao nível do desenvolvimento cognitivo-linguístico e social. Consequentemente, o seu uso revela-se de uma enorme utilidade para potenciar o processo ensino-aprendizagem e desenvolver capacidades de interacção pessoal, contribuindo para promover o sucesso dos alunos numa escola inclusiva. Neste artigo descreve-se a construção e aplicação do jogo didáctico denominado “Corrida da Química”, utilizado como recurso pedagógico para consolidação dos conhecimentos da unidade didáctica “Reacções Químicas” do 8^o ano de escolaridade, proporcionando-se uma prática pedagógica adicional tornando as aulas mais interactivas e dinâmicas, e fomentando a motivação e interesse dos alunos para a aprendizagem dos conteúdos desta disciplina.

INTRODUÇÃO

A actual geração de alunos caracteriza-se por possuir competências muito desenvolvidas na área das tecnologias de informação e comunicação propiciando-se uma maior envolvimento no “mundo virtual” resultando, consequentemente, num natural distanciamento perante as metodologias educativas tradicionais implementadas na sala de aula [1]. Para se valorizar a interacção e proximidade entre os alunos e o professor no contexto de sala de aula, e se originar um acréscimo de eficiência do modelo tradicional de ensino, novas estratégias e veículos de comunicação têm vindo a ser adoptados, como, por exemplo, os novos recursos tecnológicos ou a utilização de jogos didácticos. O uso deste último tipo de actividades pedagógicas é uma abordagem metodológica disruptiva e alternativa que poderá favorecer o processo de construção do conhecimento do aluno. O jogo didáctico [2] adapta-se para a transmissão e aprendizagem de conhecimentos, e tem implícito o respeito por regras estabelecidas e acções planeadas, mantendo equilibrada a função lúdica e a função educativa do jogo. A sua aplicação permite alterar as aulas convencionais e proporcionar aulas onde os alunos têm contacto com méto-

dos diferenciados de aprendizagem de conceitos e desenvolvimento de valores. A aplicação do jogo didáctico [3,4] propicia o desenvolvimento de diversas competências tais como a curiosidade, a iniciativa e a autoconfiança; aperfeiçoa o desenvolvimento de capacidades linguísticas, intelectuais e de concentração e desenvolve interacções sociais e o trabalho em equipa. Resumindo, este recurso educativo pode actuar como uma forma mais efectiva de promover a educação do indivíduo ao criar um ambiente favorável para o desenvolvimento de outras capacidades como: socialização, auto-estima, raciocínio, responsabilidade, criatividade, autonomia, comunicação, psicomotricidade, etc. A aplicação dos jogos pode, por estas razões, contribuir para incrementar a motivação dos alunos para o processo ensino-aprendizagem, promover o desenvolvimento cognitivo, social, e potenciar a aprendizagem e o sucesso dos alunos na escola inclusiva.

São conhecidos diversos trabalhos, inclusive no universo da língua portuguesa, sobre a construção e utilização de jogos didácticos, nomeadamente para o ensino da Química [5,6]. Os jogos propostos nesta área destinam-se a serem usados para a aprendizagem de conceitos relacionados

com temas como: nomenclatura; fórmulas e equações químicas; grandezas físicas e químicas; propriedades da matéria; elementos químicos; estrutura atômica; soluções e equilíbrio de solubilidade; química orgânica e instrumentação, etc. Apesar destes esforços, a sua utilização contínua não é tanto vulgarizada, no ensino da Química, quanto o que se regista noutras disciplinas. Talvez uma das causas deste desfasamento seja atribuída à insuficiência de produtos comercialmente disponíveis e ao elevado custo dos já existentes.

Do conhecimento da escassez deste tipo de recursos destinado ao ensino da Química e em particular ao nível do 3.º ciclo de escolaridade, desenvolveu-se um projecto de uma tese de mestrado [1], tendo sido construído um jogo com esse objectivo. Este artigo descreve as várias etapas de construção dos componentes do jogo “Corrida da Química”, e da sua utilização no processo de ensino-aprendizagem da unidade “Reacções Químicas” da disciplina de Ciências Físico-Químicas, do 8.º ano de escolaridade.

COMPOSIÇÃO E ETAPAS DE CONSTRUÇÃO DOS ELEMENTOS DO JOGO

Para a construção do jogo “Corrida da Química” estabeleceu-se como campo de aplicação os conteúdos programáticos relacionados com a unidade didáctica “Reacções Químicas”, constante no programa de Ciências Físico-Químicas do 8.º ano. A selecção deste domínio temático deve-

-se à constatação que nele existem determinados conceitos aos quais os alunos demonstram ter maiores problemas de aprendizagem, nomeadamente, na planificação de actividades em contexto laboratorial, na aquisição e aprendizagem da linguagem usada no campo da química (símbolos, fórmulas e equações químicas), e representação simbólica dos iões e fórmulas de substâncias iónicas.

O jogo foi desenvolvido com o objectivo de ser usado nas actividades didácticas durante as aulas, procurando-se promover a representação e facilitar a visualização tridimensional do conhecimento químico, uma vez que os conceitos químicos são demasiado abstractos para os alunos que se situam na faixa etária entre os 13 e os 14 anos, que não conseguem perceber o seu significado ou a validade do que estudam, gerando um conhecimento mecânico e distante da realidade.

Dado se tratar de um jogo de tabuleiro foi necessário construir-se um conjunto de peças assim como elaborar o respectivo regulamento, em que o tabuleiro/painel foi construído com base numa Tabela Periódica dos Elementos contendo 112 elementos (versão IUPAC 19.02.2010).

Dada a especificidade do jogo foi necessário elaborar um regulamento, mas muitas das regras, por exemplo as referentes ao início do jogo são, na sua maioria, comuns a diversos jogos de tabuleiro.

PARTIDA

1 H

CORRIDA DA QUÍMICA

2 He

1ª ETAPA

2ª ETAPA

FINAL

RESPONDE RÁPIDO!

CONSTRÓI UMA MOLÉCULA!

ELEMENTO SINTÉTICO
Retrocede uma casa.

ELEMENTO REATIVO
Joga de novo.

ESTÁS NO LABORATÓRIO!

CONSTRÓI UM PUZZLE!

GÁS INERTE
Fica uma vez sem jogar.

REGULAMENTO DO JOGO

1. Este jogo desenvolve-se em 3 etapas. A 1ª etapa termina na casa 30; a 2ª, na casa 57 e o jogo termina na casa 92.
2. Quem chegar primeiro ao fim de cada etapa avança 3 casas.
3. O jogo inicia-se com a atribuição de um peão a cada jogador/equipa.
4. Todos os peões são colocados na casa 1.
5. Para começar o jogo, todos os jogadores/equipas lançam o dado. O que tirar a pontuação mais alta será o primeiro a jogar e, assim sucessivamente, por ordem decrescente. Em caso de empate volta-se a lançar o dado entre os iguais.
6. Cada jogador/equipa, pela sua ordem de jogada, lança o dado e avança o número de casas correspondente aos pontos obtidos.
7. No caso do jogo ser constituído por equipas, cada um dos seus elementos, jogará, de forma alternada, na sua vez.
8. Durante o jogo poder-se-á cair em casas onde será obrigatória a realização de tarefas. Cada jogador/equipa se acertar, joga novamente; mas, se falhar, fica uma vez sem jogar.
9. Se o peão parar nas casas assinaladas com cor, cada jogador/equipa seguirá as instruções dadas.
10. Ganha o jogador/equipa que primeiro chegar à meta (casa nº 92). Todavia, para lá chegar, a pontuação obtida nesse último lance, deverá ser a correspondente ao número de casas que faltam.

Figura 1 – Imagem do tabuleiro/painel do jogo

O desenrolar do jogo está dividido em três etapas, por razões relacionadas com os conteúdos programáticos da unidade curricular na qual se desenvolvem as várias tarefas a realizar pelos jogadores.

O tabuleiro de jogo (figura 1) tem como base a Tabela Periódica dos Elementos e está estruturado em três etapas: a primeira etapa decorre entre o elemento de número atómico 1 (H, hidrogénio) e o 30 (Zn, zinco); a segunda etapa entre o 31 (Ga, gálio) e o 57 (La, lantânio); e a terceira etapa entre o 58 (Ce, cério) e casa final correspondendo ao elemento de número atómico 92 (U, urânio).

O tabuleiro de jogo foi construído na forma de um painel com as dimensões de 134 cm x 95 cm que tanto pode ser afixado no quadro da sala ou colocado sobre uma mesa. Foi também elaborada uma versão electrónica, em formato PowerPoint, que pode ser projectada sobre uma superfície branca (por exemplo um quadro magnético ou um quadro

interactivo) quando estiver disponível um projector multimédia. A imagem do tabuleiro compõe-se de 3 elementos: a tabela periódica; o regulamento do jogo e os códigos das casas-incidente e das casas-tarefa. Nas casas-incidente incluem-se os elementos sintéticos e os elementos inertes, que são casas de penalização, e os elementos dos grupos dos metais alcalinos e dos alcalino-terrosos são casas de bonificação. As casas-tarefa são de 4 tipos e estão identificadas por símbolo próprio que também estão impressos no tabuleiro de jogo.

Na tabela 1 reúne-se de forma sistemática, para cada um dos tipos de “casas-tarefa”, quais os conceitos/tarefas dos conteúdos programáticos da unidade “Reacções Químicas” que aí são questionados ou testados. As regras do jogo estão impressas no tabuleiro (como se observa na figura 1) e correspondem, objectivamente, a três momentos: o início do jogo, o seu desenvolvimento e a finalização. As referidas regras do jogo são apresentadas na tabela 2.

Tabela 1 – Resumo de temas dos conteúdos programáticos da unidade “Reacções Químicas” abordados nas diversas etapas e nos quatro tipos de tarefas que compõe o jogo

Conteúdos Programáticos	Etapa	“Responde Rápido”	“Estás no Laboratório”	“Constrói uma Molécula”	“Constrói um Puzzle”
Identificação do material de laboratório	1	x	x		
Funções do material de laboratório		x	x		
Reacções químicas		x	x		
Reacções de combustão		x	x		
Carácter químico das soluções aquosas		x	x		
Indicadores ácido-base		x	x		
Escala de pH		x	x		
Reacções entre soluções ácidas e básicas		x	x		
Reacções de precipitação		x	x		
Conservação da massa: Lei de Lavoisier		x	x		
Velocidade das reacções químicas		x	x		
Natureza corpuscular da matéria	2	x			
Estado gasoso e pressão dos gases		x			
Átomos e moléculas		x		x	
Substâncias atómicas e moleculares		x		x	
Substâncias elementares e compostas		x		x	
Misturas		x			
Símbolos químicos e fórmulas químicas		x		x	
Equações químicas		x			
Acerto de equações químicas		x		x	
Iões e sua representação simbólica	3	x			x
Fórmulas iónicas		x			x

Tabela 2 – Quadro-resumo das regras do jogo

Início de Jogo
1. É atribuído um peão/marca a cada jogador/equipa;
2. Todos os peões são colocados, inicialmente, na casa 1;
3. Para começar o jogo, todos os jogadores/equipas lançam o dado. O que tirar a pontuação mais alta será o primeiro a jogar e, assim sucessivamente, por ordem decrescente. Em caso de empate volta-se a lançar o dado entre os iguais;
4. Cada jogador/equipa, pela sua ordem de jogada, lança o dado e avança o número de casas correspondente aos pontos obtidos, sendo a sua posição indicada por um peão;
Desenvolvimento do jogo
5. No decurso do avanço ao longo do tabuleiro e quando atinge uma das casas-tarefa terá que recolher a carta correspondente, realizar a tarefa e a resposta dada condicionará a progressão no jogo. A equipa que primeiro chegar ao fim de cada etapa avançará 3 casas;
6. Os cartões correspondentes a cada uma das três etapas são baralhados e colocados sobre a mesa com a face voltada para baixo;
Final do Jogo
7. Ganha o jogador/equipa que primeiro chegar à meta (casa n.º 92: U - urânio). Todavia, para lá chegar, a pontuação obtida nesse último lance, deverá ser a correspondente ao número de casas que faltam. Se necessário a equipa terá que, na sua vez, repetir o lançamento do dado até obter o número adequado para atingir essa casa.

Como foi referido anteriormente os alunos têm de realizar quatro diferentes tipos de tarefas. Estas são distintas nas três etapas, com excepção da tarefa “Responde rápido”, que está presente ao longo de todo o jogo. Foram construídos conjuntos de cartões correspondentes às diversas tarefas: “Responde Rápido”, “Estás no Laboratório”, “Constrói uma Molécula” e “Constrói um Puzzle”, que abrangem questões/tarefas relacionadas com a matéria leccionada. Exemplos de cada um dos cartões e do restante material construído estão apresentados na figura 2 e, como se observa, para cada tipo de tarefa existe um conjunto de cartões com uma cor distinta.

A descrição das questões ou diversas tarefas a realizar são a seguir apresentadas:

Responde Rápido - Esta tarefa exige uma resposta rápida e simples a questões elaboradas de acordo com os conteúdos programáticos e relativas à unidade “Reacções Químicas”. Em cada um dos cartões encontra-se impressa uma questão e a respectiva resposta sendo o manuseamento destas cartas feita pelo docente. O conteúdo e o grau de dificuldade das perguntas relacionadas com a tarefa “Responde Rápido” foram variando ao longo das várias etapas do jogo de acordo com a leccionação da unidade temática. Tal exigiu a construção de três conjuntos diferentes de cartões, destinados a cada etapa. Nesta tarefa testam-se e esclarecem-se os conhecimentos dos alunos relativamente à globalidade dos conteúdos programáticos leccionados nesta unidade didáctica.

Estás no Laboratório - Esta tarefa só ocorre na primeira etapa e é exigida a identificação de material de laboratório, explicação da sua utilidade ou simulação de experiências simples. Como recurso auxiliar foi construído um conjunto de imagens (33 fotografias) representativas de material usado pelos alunos no laboratório. Algumas destas imagens estão reunidas na figura 3. Nesta tarefa os alunos adquirem

o conhecimento das designações e aplicações de diverso material de laboratório assim como simulam alguns procedimentos laboratoriais simples.

Constrói uma Molécula - Nesta tarefa, que só ocorre na etapa 2, os alunos/equipa efectuam a construção de um modelo molecular conforme indicado na carta. Para tal dispõem de um conjunto de modelos de átomos (com a inscrição do elemento, no total de 22 esferas). Com esta tarefa, desenvolve-se a capacidade de os alunos reconhecerem diferentes moléculas e conseguirem estabelecer a respectiva estrutura espacial, usando para o efeito modelos de átomos, devidamente identificados (segundo a convenção apresentada no manual da disciplina). Esta tarefa permite promover a visualização tridimensional da molécula e facilitar a assimilação e a aprendizagem de conceitos que envolvam a compreensão das fórmulas químicas, geometria molecular e as ligações químicas, abordando conteúdos que serão facilitadores da aprendizagem de conhecimentos leccionados no 9.º ano de escolaridade.

Constrói um Puzzle - Nesta tarefa o cartão atribuído fornece aos alunos/equipa informações e instruções tendo por finalidade a construção de um *puzzle* que representa um composto iónico. Após identificado qual o sal que se pretende demonstrar, os alunos têm de escolher as peças adequadas, entre as várias disponíveis (de um conjunto de 40 peças de *puzzle*), representando aniões e catiões, descobrindo quais as que asseguram a correcta proporção de combinação dos iões na respectiva fórmula química. Esta tarefa é solicitada apenas na etapa 3 e permite uma representação visual planar facilitadora da assimilação e aprendizagem de conceitos que envolvam a compreensão das fórmulas químicas de compostos iónicos, pois a partir do conjunto obtido os alunos podem descobrir a proporção de combinação dos iões e a fórmula química da substância iónica que lhes era solicitada.



Figura 2 – Fotografia dos diversos elementos auxiliares do jogo. Legenda; A – Cartões de questões “Responde Rápido”; B – Cartões de questão “Estás no Laboratório” e algumas fotografias do material de laboratório; C – Cartões de questões “Constrói uma Molécula” e modelos atômicos e moleculares e D – Cartões de questões “Constrói um Puzzle” e peças representativas de cátions e aniões

APLICAÇÃO DO JOGO

O jogo foi destinado a turmas do 8.º ano de escolaridade, sendo realizado por etapas de acordo com os conteúdos programáticos ensinados. Deste modo pretendeu-se, leccionados os conteúdos no decorrer de diversas aulas e terminada a exposição dos conceitos relativos a um capítulo, recorrer à utilização do jogo didáctico para consolidação dos mesmos. No entanto, o jogo pode ser aplicado com outras finalidades e fica a cargo do docente escolher o momento que mais se propicie.

Previamente à realização do jogo “Corrida da Química”, numa aula de 45 minutos, foram ministradas aos alunos explicações sobre o funcionamento do mesmo, nomeadamente, sobre o seu regulamento e as tarefas a desempenhar. Foi ainda estabelecida a formação das equipas pela docente, de modo a tornar as mesmas análogas e diminuir a heterogeneidade entre elas facultando, deste modo, igualdade de oportunidades para que qualquer grupo pudesse consagrar-se vencedor e, ao mesmo tempo, aumentar a competitividade do jogo. Foram definidas cinco equipas em cada uma das turmas, sendo o número de alunos por grupo decidido em função do número de alunos da turma. O número de equipas e os elementos constituintes das mesmas pode variar, o que torna possível a aplicabilidade do jogo a qualquer turma, independentemente do número de alunos.

A realização do jogo efectuou-se em duas aulas de 90 minutos, em que os elementos de cada equipa se encontravam agrupados assegurando-se que a visibilidade da imagem do painel de jogo, projectado no quadro, fosse a mais adequada. Os elementos auxiliares do jogo, os cartões relativos a cada uma das três etapas e outro material auxiliar, estavam reunidos numa mesa. No desenvolvimento do jogo, o

elemento da equipa ao qual competia lançar o dado aproximava-se da mesa, realizava essa operação e era incumbido de efectuar a tarefa; a função de controlo do tempo de realização da tarefa era desempenhada por 3 alunos de distintas equipas mediante as instruções dadas pela docente, que estabeleceu para as questões “Responde Rápido” um tempo limite de 30 segundos e para a concretização das tarefas “Estás no Laboratório”, “Constrói uma Molécula” e “Constrói um Puzzle” um tempo máximo de 1 minuto. Nos momentos de interrupção do jogo era registada a posição do marcador de cada equipa no tabuleiro do jogo e qual a equipa que iria fazer a jogada seguinte de forma a não haver dúvidas quando este fosse retomado.

CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu demonstrar que utilizando materiais de baixo custo e simples recursos informáticos é possível a construção de um jogo didáctico no processo educativo destinado a ser aplicado à unidade “Reacções Químicas” do 8.º ano. Foi ainda possível experimentar a utilização deste recurso no desenvolvimento de uma prática inovadora e adicional aos processos educativos tradicionais e constatar que se melhorou a participação e motivação dos alunos. Verificou-se, igualmente, que os momentos de realização do jogo eram ansiosamente aguardados pelos alunos e onde estes adoptavam uma atitude de elevada concentração e participação. Foi feita uma avaliação do impacto da aplicação do jogo didáctico, implementada através de um momento de pré e pós-teste, constatando-se uma evolução bastante acentuada no aproveitamento em ambas as turmas com o uso deste jogo. Verificou-se, todavia, que este tipo de actividade causou mais impacto na turma com aproveitamento satisfatório do que na turma com melhor aproveitamento. Procura-se com este artigo aumentar a

motivação dos professores para o uso/construção de jogos didáticos de simples estruturação no ensino da Química pois acredita-se, e demonstrou-se na utilização deste jogo, que “...é pelo jogo, pelo brinquedo, que crescem a alma e a inteligência.” [7].

Mantendo-se as mesmas regras de funcionamento do jogo e seus componentes, como por exemplo o tabuleiro de jogo, e produzindo-se quer novas questões (cartões) quer outros recursos auxiliares (por exemplo novos modelos moleculares ou outros equipamentos de laboratório) este pode ser adaptado a outros conteúdos e níveis de escolaridade. Tais adequações/ajustamentos podem traduzir-se num projecto multidisciplinar envolvendo a colaboração dos alunos e de docentes não só da disciplina de Ciências Físico-Químicas mas também de outras áreas disciplinares, tais como, Educação Visual e Educação Tecnológica de forma a aumentar o sucesso de todos os alunos na escola inclusiva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.L.C.S. Costa, “Construção de um jogo interativo para o ensino da Química no 3.º ciclo do Ensino Básico, aplicado aos conteúdos programáticos do 8.º ano. Dissertação de Mestrado em Ciências – Formação Contínua de Professores, Universidade do Minho, Braga, 2013. <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/25512>
- [2] M.B. Cunha, “Pesquisa em Ensino - Jogos no Ensino de Química: Considerações Teóricas para sua Utilização em Sala de Aula, *Química Nova na Escola*, 34 (2) (2012) 92-98. http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_2/07-PE-53-11.pdf
- [3] O.M. Guimarães, A.Q. Nascimento, L.A. Veloso, G.H. Sakaie e S.G. Coltro, “Atividades lúdicas no ensino de química e a formação de professores”. “Cadernos Pedagógicos do Prodociência”, Universidade Federal do Paraná. 2006. <http://www.eduquim.ufpr.br/matdid/prodocencia/quimica.pdf>
- [4] P.M. Barros, C.S. Silva, A.C.S. Silva e D.D. Jerônimo, “Utilização de jogos didáticos no ensino de Química: Dominó dos plásticos”. Universidade Estadual Paulista, 2009. http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_33597616852.pdf
- [5] L.M. Mendes, G. Teixeira e M. Oliveira, “Desenvolvimento de jogos didáticos para as aulas de química geral do primeiro ano do ensino médio”. IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica, Belém, 2009. http://www.connepi2009.ifpa.edu.br/connepi-anais/artigos/227_934_953.pdf
- [6] K.R. Malaquias, “Aplicação e Elaboração do Jogo Didático: “Quimikando””. Centro Universitário Fundação Santo André. <http://www3.fsa.br/proppex/piic2012/48541.pdf>
- [7] J. Chateau, “O jogo e a criança”. Summus Editorial, São Paulo, 1987

ChemistryViews

Videos & Blogs

News & Articles

Alerts & Events

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

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

Spot your favorite content:
www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH

PSB_12_20112_6_09

Química para os mais novos

Marta C. Corvo

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



Introdução

Na presente actividade iremos reincidir nos polímeros e trocas iónicas. A preparação de soluções e utilização de diferentes gamas de acidez e basicidade será também integrada. Desta vez poderemos ainda satisfazer uma curiosidade natural das crianças – com as devidas precauções poderemos tocar no produto da reacção.

“Alginhocas” às cores

Atenção: Não ingerir nenhum dos produtos químicos desta experiência. O cloreto de cálcio é bastante higroscópico, irá absorver humidade do ar. O cloreto de cálcio sólido, bem como a sua solução podem ser irritantes para a pele. É aconselhada a utilização de luvas e supervisão de adultos.

Material:

- Alginato de sódio*
- Colher de chá
- Recipiente rectangular (4 cm de altura)
- Copo medidor de líquidos
- Cloreto de cálcio**
- Água destilada ou desionizada
- Papel absorvente
- Extracto de couve roxa – 500 mL
- Garrafa de plástico com esguicho
- Garrafa ou frasco alto
- 4 copos de plástico
- 4 garfos de plástico
- 4 pipetas descartáveis
- Sumo de limão
- Vinagre
- Bicarbonato de sódio



*Alguns medicamentos de venda livre contra a azia e a indigestão contêm este princípio activo (farmácias/parafarmácias).

**Encontra-se em desumidificadores (granulados) à venda em supermercados.

1ª Parte

Procedimento:

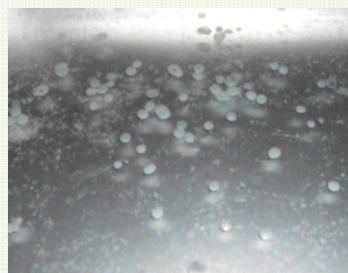
1. Preparar uma **solução de cloreto de cálcio** adicionando um copo desta substância a dois copos de água dentro de uma garrafa ou frasco alto. Agitar até obter uma mistura homogênea. Colocar esta solução no recipiente rectangular.



2. Preparar a **solução de alginato**, adicionando cerca de 8 g deste composto (verificar a dosagem do antiácido) a 500 mL de extracto de couve roxa (ver QUÍMICA nº121, pág 69-70); esta é a **solução de alginato** (colocar numa garrafa de plástico com esguicho).



3. Colocar uma gota da solução de alginato na solução de cloreto de cálcio. Observar o local onde a gota cai e ver atentamente o que sucede. Experimentar também com uma pipeta.



4. Seguidamente adicionar uma porção maior da solução de alginato, apertando a garrafa. Observar novamente o que acontece – Formou-se um gel.
5. Depois de cerca de 20 minutos retirar o gel para fora do recipiente com o auxílio do garfo e colocar no papel absorvente. Pode-se tocar com as luvas mas CUIDADO, NÃO INGERIR.



2ª Parte

1. Colocar uma colher de chá de **solução de alginato** em 4 copos.
2. No 2.º copo adicionar 4 gotas de vinagre. No 3.º copo adicionar ½ colher de chá de bicarbonato de sódio. No 4.º copo adicionar 4 gotas de sumo de limão. Observar as variações de cor.



3. Se for necessário, preparar mais **solução de cloreto de cálcio**.
4. Com o auxílio de uma pipeta, experimentar fazer *alginhocas* de diferentes cores, adicionando um pouco de cada um dos copos à solução de **cloreto de cálcio**.



5. Retirar o gel para fora do recipiente com o auxílio do garfo e colocar no papel absorvente. Pode-se tocar com as luvas mas CUIDADO, NÃO INGERIR.
6. As várias soluções tinham pH diferente. Das soluções testadas qual a melhor para formar o gel?
7. No final da actividade, os geis deverão ser descartados nos resíduos sólidos. Todas as soluções deverão ser despejadas e eliminadas com bastante água.

Explicação:

O alginato de sódio é uma substância que se encontra na natureza na parede celular das algas castanhas. Este composto possui uma propriedade muito interessante que consiste na capacidade de formar geis na presença de iões cálcio. Os alginatos têm muitas e variadas aplicações, desde medicamentos contra a azia e a indigestão - nos quais são utilizados para proteger a parede estomacal - à indústria alimentar, onde são utilizados como espessantes e emulsificantes, ou seja, mantêm os ingredientes em suspensão, ou ainda na medicina dentária para fazer moldes.

Iniciámos esta actividade com a preparação das soluções de cloreto de cálcio e de alginato de sódio. A dissolução do cloreto de cálcio em água é um processo exotérmico, isto é, liberta energia, por isso quando misturámos a água com o sólido sentimos a mistura a aquecer. O alginato de sódio é um polímero, ou seja, é formado por muitas unidades ligadas entre si, formando cadeias. Quando adicionámos a solução de alginato de sódio à solução de cloreto de cálcio deu-se uma reacção. O cálcio passou a estar ligado às cadeias longas em vez do sódio. No entanto o cálcio pode ligar-se a duas cadeias ao mesmo tempo, enquanto que o sódio só podia ligar-se a uma. Deste modo, as cadeias de alginato começam a ligar-se umas às outras, e o alginato deixa de ser solúvel em água. Apesar de o interior ainda conter alginato de sódio e estar líquido, as camadas exteriores tornaram-se insolúveis - formando-se assim um gel - a nossa *alginhoca*. Quando deixámos o gel mais tempo dentro da solução de cloreto de cálcio ele começou a ficar azulado, o que acontece porque o cloreto de cálcio tem um pH básico e o extracto de couve roxa é um indicador ácido-base, assumindo colorações diferentes consoante o pH da solução pela presença de antocianinas (ver QUÍMICA nº121, pág 69-70). Quanto mais tempo passar mais extensa é a reacção; o gel fica mais espesso e a cor fica mais azul. Na 2ª parte desta actividade adicionámos as soluções de alginato de diferentes pH's. Nas soluções ácidas, ou seja as que tinham uma coloração rosada, como foi com o vinagre e o sumo de limão, o processo de gelificação não foi tão eficiente porque o cálcio não se conseguia ligar tão prontamente às cadeias de alginato. Estas soluções demoraram mais tempo até ficarem gelificadas. Como tal, as soluções melhores para preparar as *alginhocas* tinham pH neutro ou básico.

Bibliografia

[1] Adaptado de <http://www.teachersource.com/product/alginate-worm-kit/chemistry> (acedido em 18 de Julho de 2014)



XX Encontro Luso-Galego de Química

A génese dos Encontros Luso-Galegos de Química remonta a 1984, realizando-se o primeiro deles em Novembro de 1985, em Santiago de Compostela, Espanha. Este ano, realiza-se o XX Encontro Luso-Galego de Química que terá lugar no Porto, no Complexo FFUP/ICBAS.

Estes encontros visam constituir um fórum de discussão e troca de ideias originais e inovadoras entre investigadores dos meios académico e industrial, a trabalhar em química e em engenharia química, nas diferentes vertentes e interfaces.

Todos os investigadores, especialmente os estudantes de doutoramento e os jovens bolsiros de investigação, são convidados a submeterem os seus trabalhos, preferencialmente para apresentação oral, de forma a discutirem intensamente os seus resultados com os todos os participantes quer do meio académico quer do meio industrial.

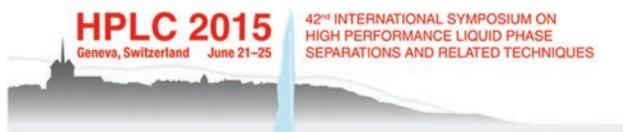
O encontro decorre sob os auspícios da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ), por via da sua Delegação do Porto, do Colégio Oficial de Químicos de Galicia (COLQUIGA) e da Asociación de Químicos de Galicia - ANQUE, tendo como objectivo fomentar o intercâmbio científico e tecnológico entre Portugal e a Galiza.

As áreas científicas do encontro são: Bioquímica; Catálise; Educação e Ensino da Química; Nanotecnologia; Química Agro-Mar-Alimentar; Química Ambiental; Química Analítica; Química e Engenharia; Química-Física; Química Inorgânica; Química Orgânica; Química e Saúde.

No dia 26 de Novembro decorrerá um mini-simpósio em enologia.

xxlgquimica@gmail.com

<http://xxlgq.eventos.chemistry.pt/>



42nd International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques

A série de simpósios HPLC teve a primeira edição em 1973, em Interlaken, na Suíça, sendo desde essa data reconhecida como uma das conferências líder em química analítica e, em particular, no domínio das ciências das separações e tópicos relacionados. A ênfase do encontro será em torno de aspectos fundamentais das ciências das separações, preparação de amostras, novos desenvolvimentos e aplicações, bem como espectrometria de massa acoplada a outras técnicas analíticas.

O encontro engloba cursos, sessões tutoriais, *workshops*, sessões gerais e paralelas, sessões plenárias, palestras e comunicações orais de investigadores da academia, da

indústria e de instituições governamentais. As sessões de painéis, incluindo os prémios para melhor painel, são uma parte fundamental da reunião.

Durante o simpósio irá decorrer uma exposição, onde as empresas especializadas apresentarão os seus mais recentes desenvolvimentos em instrumentação, *software* e aplicações relacionadas com a preparação, separação e detecção da amostra, ilustradas com seminários técnicos.

hplc2015@symporg.ch

<http://www.hplc2015-geneva.org/>



21st European Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXI)

A EuCOM XXI - 21st European Conference on Organometallic Chemistry terá lugar em Julho de 2015 em Bratislava, na Eslováquia.

A conferência abrange todas as áreas tradicionais da Química Organometálica assim como as áreas emergentes. Os principais tópicos da conferência são: Química Organometálica fundamental - síntese, estrutura e reactividade; Estudos computacionais e mecanísticos em compostos organometálicos e suas transformações; Compostos organometálicos em catálise, incluindo novas reacções, catálise estereosselectiva e “Química sustentável”; Compostos organometálicos para Química dos Materiais e Química Supramolecular; Aspectos biológicos, farmacêuticos, toxicológicos e ambientais de compostos organometálicos.

<http://www.eucomcxi.eu/>



18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis

O 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis reunirá químicos da indústria e das universidades de todo o mundo e centra-se nos mais recentes avanços em novas reacções catalisadas e promovidas por metais, em estudos mecanísticos, em novas aplicações, preparações e usos de reagentes organometálicos, bem como em “melhores” métodos para a síntese de produtos farmacêuticos, agroquímicos e materiais. Os jovens cientistas, em particular estudantes de graduação e pós-doutorados, são incentivados a partici-

par no OMCOS 18. O encontro constituirá uma excelente oportunidade para conhecer oradores de prestígio cujas palestras irão abranger uma vasta gama de tópicos em investigação química em áreas de fronteira.

O programa científico deste simpósio incluirá lições plenárias, lições convidadas, comunicações curtas e em painel.

jmartinez@iciq.es

<http://www.omcos2015.com/welcome.html>



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

A 15th European Conference on Solid State Chemistry realiza-se em 2015, em Viena. A organização é do departamento de Química Inorgânica da Universidade de Viena, da Sociedade Química Austríaca (GÖCH) e da Divisão de Química do Estado Sólido e dos Materiais da EuChemS.

Para além de contribuições em todos os campos da Química do Estado Sólido, serão abordados os seguintes tópicos em diferentes lições plenárias: Transporte iónico e electrónico em sólidos; Novos métodos de síntese; Novos métodos de caracterização; Intermetálicos; Materiais funcionais; Teoria do estado sólido; Fenómenos magnéticos colectivos; Calcogenetos; Síntese a pressão elevada e investigações *in situ*.

ecssc15@univie.ac.at

<http://ecssc15.univie.ac.at/>



XVIII International Sol-Gel Conference (Sol-Gel 2015)

A XVIII International Sol-Gel Conference (Sol-Gel 2015) realizar-se-á em Setembro de 2015, em Kyoto, no Japão. É a 18.^a reunião da conferência bienal que reúne os avanços mais relevantes e inovadores no campo da ciência e tecnologia de Sol-Gel.

A conferência Sol-Gel de 2015 proporcionará à comunidade Sol-Gel uma visão geral actualizada das conquistas mundiais nesta área de investigação. Além disso será privilegiada a promoção de colaborações interdisciplinares e entre a academia e a indústria. De entre os vários tópicos a abordar destacam-se: Química de sol-gel e os fundamentos do processamento de sol-gel; Híbridos orgânico-inorgânico e materiais supramoleculares; Compósitos e nanocompósitos; Aerogéis; Filmes, revestimentos e membranas; Partículas, colóides e fibras; Materiais sol-gel para aplicações em óptica, electrónica, fotónica, biologia e medicina; Novas técnicas de caracterização de materiais sol-gel.

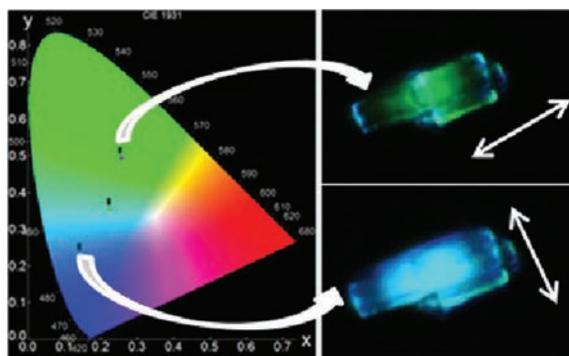
solgel2015@kuchem.kyoto-u.ac.jp

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/solgel2015/>

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

NOVO MATERIAL HÍBRIDO FLUORESCENTE MUDA DE COR DE ACORDO COM A POLARIZAÇÃO DA LUZ

Químicos espanhóis da Universidade do País Basco desenvolveram um material híbrido altamente fluorescente, que muda de cor dependendo da polarização da luz com que é irradiado.



O material, com forte resposta anisotrópica, foi obtido por síntese *one-pot* através da encapsulação *in situ* de dois cromóforos, a acridina (AC) e pironina Y (PY), em nanocanais 1D do aluminofosfato MgAPO-11. Os dois cromóforos, de tamanho e forma semelhante, respondem de forma diferente quando estimulados pela luz: a pironina Y apresenta fluorescência verde enquanto a acridina apresenta fluorescência azul. A encapsulação nos nanocanais 1-D de MgAPO-11 assegurou o alinhamento adequado dos cromóforos no material. Foram obtidos cristais retangulares que mudam de cor dependendo da polarização da luz com que são irradiados: se a polarização for ao longo dos canais, os mesmos são verdes; se a polarização for perpendicular à direcção dos canais, a cor exibida é azul.

As possíveis aplicações deste tipo de materiais híbridos fotoactivos são numerosas: podem ser utilizados como antenas de células fotovoltaicas, armazenamento de informação, em cabos fotónicos, em sistemas de laser, etc.

(fontes: http://www.ehu.es/p200hmencont/en/contenidos/noticia/20140429_acs_photonics/en_info/info.html; V. Martínez-Martínez, R. García, L. Gómez-Hortigüela, R.S. Llano, J. Pérez-Pariente, I. López-Arbeloa, *ACS Photonics* **1** (2014) 205-11 DOI: 10.1021/ph4000604)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

A DETERMINAÇÃO DE STANLEY MILLER E A QUÍMICA PRÉ-BIÓTICA

Stanley Lloyd Miller (1930-2007) estudou Química na Universidade da Califórnia em Berkeley onde concluiu o Bacharelato em 1951 [1]. Posteriormente foi estudar para a Universidade de Chicago onde foi Assistente de modo a poder pagar a continuação dos seus estudos. O seu orientador em 1953 era Harold Clayton Urey que tinha trabalhado com Niels Bohr em Copenhaga e que tinha ganho o prémio Nobel da química em 1934 “pela descoberta do hidrogénio pesado” [2], i.e., o deutério. Urey defendia que as sínteses químicas podiam ser possíveis sob o ambiente redutor que deveria ter existido na atmosfera primitiva da Terra. Contudo no início Urey desencorajou Miller de seguir esta linha de investigação pois pensava, com alguma razão, que os estudantes de pós-graduação deveriam apenas fazer experiências que tivessem uma possibilidade razoável de resultar num trabalho de doutoramento, em vez de tentar um salto para o desconhecido. Sugeriu assim, a Miller, que trabalhasse na quantificação do elemento tálio em meteoritos. Além do mais, alguns trabalhos já realizados em condições idênticas às do ambiente primitivo da Terra não tinham conduzido a resultados relevantes em termos de síntese orgânica. Contudo Stanley Miller continuou a insistir com Urey no projecto da síntese pré-biótica. Finalmente Urey aceitou a que Miller desenvolvesse algumas experiências impondo a condição de que se Miller não tivesse resultados no prazo máximo de um ano, deveria abandonar este projecto [1].

Poucas semanas após ter colocado pequenas quantidades de amónia, metano, hidrogénio e água num recipiente aquecido e cuja atmosfera foi submetida a descargas eléctricas, Stanley Miller obteve treze dos aminoácidos essenciais à vida. Estava demonstrado que a partir de moléculas simples era possível obter moléculas mais complexas, como aminoácidos para construir proteínas. Esta experiência conhecida como experiência de Miller-Urey, foi descrita num artigo submetido à revista *Science* sem a co-autoria de Urey pois este considerou que se o seu nome estivesse no artigo Miller não veria o seu trabalho reconhecido pelo que riscou o seu nome alegando que já tinha o Prémio Nobel [3]. O empenho de Urey na publicação levou-o a escrever uma carta ao editor pedindo rapidez na aceitação e publicação do artigo e, posteriormente, a pedir a sua devolução, tendo sido então submetido ao *Journal of the American Chemical Society*. Após comunicação a Miller da aceitação do artigo pela *Science*, este acabou finalmente por ser publicado nesta revista [4].

O trabalho de Stanley Miller, que se prolongou até ao fim dos seus dias, consistiu num grande conjunto de importantes experiências sobre a origem da vida na Terra e também noutros locais. Ele não só conseguiu sintetizar uma enorme diversidade de aminoácidos como também produziu inúmeros compostos inorgânicos e orgânicos essenciais para a construção celular e metabolismo [5]. Antigos colaboradores de Miller têm vindo a estudar as suas amostras, tirando partido dos avanços dos equipamentos e técnicas analíticas [6,7].

Os resíduos de amostras originais obtidas quando uma mistura gasosa de H_2S , CH_4 , NH_3 e CO_2 foi submetida a descargas eléctricas foram analisadas e os resultados publicados em 2011 [6]. Foram detectados em todas as amostras um total de 23 aminoácidos e quatro aminas, incluindo sete compostos organossulfurados. Os principais aminoácidos com centros quirais apresentaram-se como racematos, o que indica que não resultaram de contaminação durante o armazenamento da amostra. Esta experiência marcou a primeira síntese de aminoácidos sulfurados obtidos em condições que mimetizam o ambiente primordial na Terra.

Num trabalho recente [7] foram apresentados os resultados de amostras analisadas relativas a uma experiência de 1958 de Stanley Miller realizada para estudar a polimerização de aminoácidos simulando as condições primordiais da Terra. Estas amostras nunca tinham sido analisadas. Na experiência, Miller efectuou descargas eléctricas numa mistura gasosa de CH_4 , NH_3 e H_2O , enquanto adicionava intermitentemente cianamida como reagente pré-biótico plausível de condensação. As amostras foram estudadas por cromatografia líquida, espectrometria de mobilidade iónica e espectrometria de massa. Foram detectados uma dúzia de aminoácidos, dez dipéptidos contendo glicina e três dicetopiperazinas contendo glicina. Os investigadores também repetiram a experiência de Miller e identificaram produtos semelhantes de polimerização. Concluíram também que as experiências em meio aquoso aquecido indicavam que os intermediários de síntese de Strecker são muito importantes na polimerização. Estes resultados salientam a potencial importância de reagentes de condensação na geração da diversidade de substâncias químicas pré-bióticas.

Stanley Miller é considerado justamente como o pai da química pré-biótica, que não é mais que a química orgânica que se verifica sob condições naturais em ambientes geo-cosmo-químicos.

REFERÊNCIAS

- [1] www.nasonline.org/publications/biographical-memoirs/memoir-pdfs/miller-stanley.pdf (acedido a 20-07-2014)
- [2] www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1934/urey-bio.html (acedido a 20-07-2014)
- [3] www.nndb.com/people/014/000118657/ (acedido a 20-07-2014)
- [4] S.L. Miller, *Science* **117** (1953) 528–529
- [5] S.L. Miller, *Chem Scr.* **26** (B) (1986) 5–11
- [6] E.T. Parker, H.J. Cleaves, J.P. Dworkin, D.P. Glavin, M. Callahan, A. Aubrey, A.Lazcano, J.L. Bada, *PNAS* **108** (2011) 5526-5531
- [7] E.T. Parker, M. Zhou, A.S. Burton, D.P. Glavin, J.P. Dworkin, R. Krishnamurthy, F.M. Fernandez, J.L. Bada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 1 – 6

António Mendonça
(mendonca@ubi.pt)

5 – 8 Outubro 2014 em Basileia, Suíça

15th International Symposium on Preparative and Industrial Chromatography and Allied Techniques (SPICA 2014)
secretariat@ldorganisation.com
www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english
&cle_menus=1238915759

5 – 8 Outubro 2014 em Estetino, Polónia

12th International Congress of Young Chemists
youngchem2014@gmail.com
www.youngchem.com/en

14 – 17 Outubro 2014 em Lima, Perú

31.º Congreso Latino americano de Química (CLAQ-2014)
claq2014@gmail.com
www.claq2014.blogspot.pt

15 – 17 Outubro 2014 em Nice, França

2nd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials
guittard@unice.fr
www.nice2014-conference.com/

20 – 25 Outubro 2014 em Xangai, China

8th International Conference on Biodiversity and 28th International Symposium on the Chemistry of Natural Products (ICOB-8 & ISCNP-28)
yye@mail.shcnc.ac.cn
ispnc.csp.escience.cn

26 – 29 Outubro 2014 em Bordéus, França

4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA 2014)
aymonier@icmcb-bordeaux.cnrs.fr
isha2014.univ-bordeaux.fr

27 – 31 Outubro 2014 em Oaxaca, México

8th International Meeting on Photodynamics and Related Aspects
photodynamics@uaem.mx
www.photodynamics.hol.es/

9 – 12 Novembro 2014 em Campos do Jordão-SP, Brasil

7.º Simpósio Brasileiro em Química Medicinal (BrazMedChem2014)
brazmedchem@iqsc.usp.br
www.brazmedchem.iqsc.usp.br/2014/

23 – 27 Novembro 2014 em Joanesburgo, África do Sul

7th International Symposium on Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (MAM-14)
robertt@mintek.co.za
www.MAM-14.com

26 – 28 Novembro 2014 no Porto

XX Encontro Luso-Galego de Química
xxlgquimica@gmail.com
xxlgq.eventos.chemistry.pt/

2 – 5 Dezembro 2014 em Tsukuba, Japão

10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014)
ipc2014@spsj.or.jp
main.spsj.or.jp/ipc2014/index.html

11 – 15 Janeiro 2015 em Pune, Índia

International Symposium on Bioorganic Chemistry (ISBOC-10)
RSCmeeting2012@iiserpune.ac.in
www.iiserpune.ac.in/isboc10

13 Janeiro 2015 em Telavive, Israel

International Workshop on Human Errors and Quality of Chemical Analytical Results (Satellite Event of ISRALATYTICA 2015)
ilya.kuselman@gmail.com
bioforumconf.com/workshop2015

14 – 15 Janeiro 2015 em Telavive, Israel

18th Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society (ISRANALYTICA 2015)
reut@bioforum.co.il
bioforumconf.com/isranalytica15

3 – 7 Maio 2015 em La Rochelle, França

3rd International Symposium on Green Chemistry (ISGC 2015)
contact@isgc2015.com
www.isgc2015.com

28 – 31 Maio 2015 em Mykonos, Grécia

2nd International Conference on Food and Biosystems Engineering (FaBE 2015)
fabe-conference@fabe.gr
www.fabe.gr

21 – 25 Junho 2015 em Genebra, Suíça

42nd International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques
hplc2015@symporg.ch
www.hplc2015-geneva.org/

28 Junho – 2 Julho 2015 em Barcelona, Espanha

18th IUPAC International Symposia on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 18)
jmartinez@iciq.es
www.omcos2015.com/

5 – 9 Julho 2015 em Bratislava, Eslováquia

21st International Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXI)
correio electrónico não disponível
www.eucomcxxi.eu/

23 – 26 Agosto 2015 em Viena, Áustria

15th European Conference on Solid State Chemistry (15th ECSSC)
ecssc15@univie.ac.at
ecssc15.univie.ac.at/

6 – 11 Setembro 2015 em Quioto, Japão

XVIII International Sol-Gel Conference (Sol-Gel 2015)
solgel2015@kuchem.kyoto-u.ac.jp
kuchem.kyoto-u.ac.jp/solgel2015/