

ÍNDICE

EDITORIAL	2
LIVROS	
<i>Integrative Human Biochemistry - A Textbook for Medical Biochemistry</i>	3
Recensão crítica de Catarina Resende Oliveira	
OUTRA QUÍMICA	5
<i>Paulo Jorge dos Santos Coelho</i>	
ARTIGOS	
Análise de Elementos Químicos em Cabelo: perspetiva histórica, potencialidades, controvérsias e desafios analíticos	7
<i>César Tavares, Joana Coimbra, Carlos Vale, Eduarda Pereira</i>	
Impressão Molecular em CO ₂ Supercrítico: uma abordagem verde no desenvolvimento de novos materiais de afinidade	19
<i>Raquel Viveiros, Teresa Casimiro</i>	
<i>Que Química! Entre o Fascínio Pelo Pessimismo e a Hesitação Perante o Optimismo</i>	27
<i>Sérgio P. J. Rodrigues</i>	
QUÍMICA E ENSINO	
Conceitos Básicos de Reologia sua aplicação a alimentos, cosméticos e excipientes farmacêuticos	37
<i>Célia Faustino, Ana F. Bettencourt, António Alfaia, Lídia Pinheiro</i>	
ANO INTERNACIONAL DA LUZ	
A Luz, a Matéria-prima da Vida?	43
<i>A.M. Amorim da Costa</i>	
QUÍMICA PARA OS MAIS NOVOS	49
<i>Marta C. Corvo</i>	
DESTAQUES	53
AGENDA	55



Mulheres na Ciência é uma exposição patente no Pavilhão do Conhecimento que reúne mais de uma centena de retratos de investigadoras portuguesas, constituindo uma homenagem às mulheres cientistas (que em Portugal representam 46% do total de investigadores). No dia 8 de Março, Dia Internacional da Mulher, foi lançado o livro alusivo à exposição e inaugurado um módulo digital com os retratos, acompanhados de um breve testemunho de cada investigadora. Dos 103 rostos que compõem a exposição, 10 são de químicas ou bioquímicas.

Numa ocasião como esta, que destaca o contributo das mulheres para o progresso da ciência e da tecnologia nacionais, e para a sua reputação internacional, gostaria – no caso da química – de recordar *Women in Chemistry – Their Changing Roles from Alchemical Times to the Mid-Twentieth Century*, um livro de 2001 da autoria de Marelene e Geoffrey Rayner-Canham, que começa no século III da era cristã, mais exactamente com Maria, a *Judia* – alquimista de Alexandria que terá inventado o banho-maria – e termina em meados do século XX. Nele encontramos, naturalmente, os (poucos) nomes que nos são mais ou menos familiares (Marie Anne Paulze-Lavoisier, Jane Marcet, Marie Curie, Irène Joliot-Curie, Ida Noddack, Dorothy Crowfoot Hodgkin, Rosalind Franklin), mas o rol das mulheres que ao longo de cerca de dezassete séculos deram o seu contributo para a química é muito mais longo.

Uma menção especial para o último nome do livro, Hélène Metzger (1889-1944). Esta cristalógrafa francesa destacou-se sobretudo como uma grande historiadora da química, procurando sempre o entendimento do pensamento filosófico subjacente ao plano histórico-científico. Metzger esteve bastante activa durante a década de 30, tendo escrito uma série de livros e de artigos que lhe granjearam prestígio nacional e internacional. Destaque para *La Chimie* (1930), uma história da química que embora dirigida ao público em geral não se limitava a ser uma listagem de nomes e de eventos históricos. Em Março de 1944, Metzger, que tinha origem judaica e colaborava com o Bureau d'Études Israélites, foi detida pelos alemães e incluída num grupo de 1501 prisioneiros destinados a Auschwitz, onde, assim que chegaram, foram encaminhados directamente para as câmaras de gás.

Um livro de vidas, carreiras, histórias, dramas...

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 140, Janeiro – Março 2016

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.

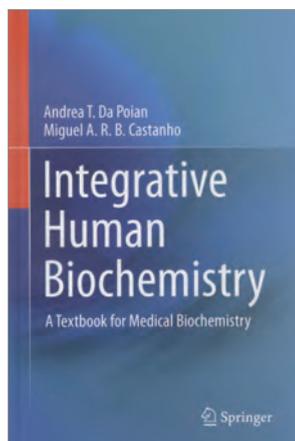
A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração podem ser encontradas no fascículo de outubro-dezembro de cada ano e no sítio *web* da SPQ.

Publicação subsidiada pela

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

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

INTEGRATIVE HUMAN BIOCHEMISTRY A TEXTBOOK FOR MEDICAL BIOCHEMISTRY



Catarina Resende Oliveira

Autor: Andrea de Poian e Miguel Castanho

Editora: Springer (New York, 2015)

N.º de Páginas: XIX, 421

ISBN: eBook 978-1-4939-3058-6; hardcover 978-1-4939-3057-9

O novo livro de texto de Bioquímica intitulado “Integrative Human Biochemistry- A Textbook for Medical Biochemistry”, de que são autores Andrea de Poian e Miguel Castanho, é um livro de texto dirigido a quem se dedica ao estudo das ciências da Vida e da Saúde, onde é apresentada, sob uma perspectiva integrada, a química e a física das diferentes biomoléculas e o modo como essas características determinam a organização das células, dos tecidos e dos organismos complexos como é o organismo humano.

Sem perda de rigor científico, os conceitos chave que vão desde a estrutura e função das biomoléculas, à regulação e controlo do metabolismo, à integração das várias vias metabólicas e às especificidades metabólicas de diferentes células e tecidos, fluem de modo simples e compreensivo. O tratamento quantitativo da cinética enzimática e da regulação de pH por tampões biológicos ou a abordagem da regulação do metabolismo energético a partir da síntese de ATP, analisando o modo como são utilizados os vários substratos da cadeia respiratória mitocondrial, são abordagens pouco comuns, mas que ajudam a compreender processos abstractos como a fosforilação oxidativa, conduzindo a uma visão objectiva de mecanismos moleculares complexos, cruciais para a manutenção da homeostasia do organismo.

O conhecimento das várias famílias de biomoléculas e do modo como a interacção dos seus grupos funcionais com a água determina a respectiva estrutura e função, permite compreender a importância da diversidade de estruturas moleculares de complexidade crescente, como os polímeros e as estruturas supramoleculares, na manutenção dos sistemas vivos e o papel da água na constituição do organismo humano.

Os princípios subjacentes a esta complexidade crescente e, simultaneamente, a versatilidade de biomoléculas como as proteínas, são ilustradas em esquemas e figuras elaboradas com grande clareza. A nomenclatura química das várias espécies moleculares é introduzida de um modo que torna

quase intuitivas algumas das vias metabólicas em que essas moléculas estão envolvidas.

A visão integrativa da Bioquímica que este livro de texto nos dá, mostra-nos as diferentes facetas das biomoléculas que, sendo elementos essenciais à manutenção da integridade celular podem tornar-se, em determinadas circunstâncias, prejudiciais à saúde e à vida, dando como exemplo o colesterol, apelidado por isso como “o herói com má reputação”. Tomando ainda como exemplo os lípidos, estes são olhados não só na perspectiva clássica de componentes estruturais das membranas biológicas e de moléculas armazenadoras de energia, mas como moléculas envolvidas na sinalização celular e na regulação endócrina. A sua importância para a entrega de fármacos e outras moléculas biologicamente activas no organismo humano, e a consequente utilização na indústria farmacêutica e de cosmética, renova o interesse na descoberta das propriedades, estrutura, vias de biossíntese e funções biológicas das diferentes classes de lípidos.

É sob esta perspectiva que é feita a abordagem das várias biomoléculas, como espécies moleculares com grande diversidade de funções, essenciais à vida e à manutenção da saúde humana.

Em articulação íntima com a Fisiologia, com o foco na necessidade de manutenção da glicémia como um processo essencial para a homeostasia dos vários tecidos e órgãos, é descrito o catabolismo das biomoléculas, a sua regulação e controlo hormonal após a ingestão de alimentos e em jejum, e quando da realização de exercício físico. As interrelações metabólicas dos diferentes tecidos e órgãos, salientando as respectivas especificidades metabólicas, dá ao estudante a visão integradora que servirá de suporte ao olhar crítico sobre o Homem saudável, em contraste com o que se observa em situação de doença.

O recurso a experiências históricas que levaram à descoberta de estruturas moleculares, da função das várias biomoléculas e do seu metabolismo, e o modo como é feita a

associação aos investigadores responsáveis por essas descobertas através de desenhos e esquemas, permite objectivar a existência dos processos bioquímicos que envolvem as várias biomoléculas, que assim são personalizadas e adquirem uma face.

Esta abordagem inovadora no domínio da Bioquímica confere a este livro de texto características únicas e preenche uma lacuna existente até então, ao permitir olhar a Bioquímica como o suporte da Histologia e da Fisiologia, numa visão integrada e dinâmica do organismo humano.

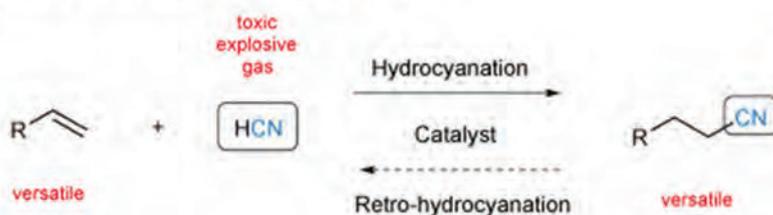
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

AVANÇOS NA HIDROCIANAÇÃO DE OLEFINAS

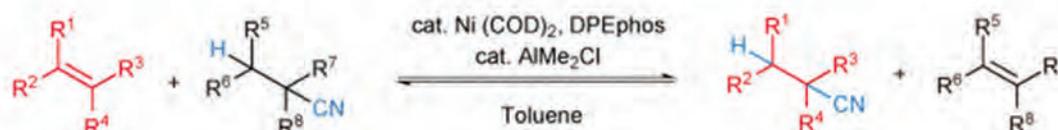
Investigadores na Alemanha desenvolveram um novo método de formação de nitrilos a partir de olefinas sem a intervenção de HCN.

A reacção de hidrocianação, no qual um alceno é transformado num nitrilo através da adição de HCN à ligação dupla carbono-carbono, é importante para várias indústrias. Por exemplo, cerca de 1 milhão de toneladas de adiponitrilo, um precursor do *nylon*, é produzido anualmente por hidrocianação. No entanto o HCN é altamente volátil, tóxico e inflamável. No novo método de síntese, concebido pelo químico sintético Bill Morandi e seus colegas do Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, na Alemanha, a reacção de hidrocianação ocorre entre um alceno e um nitrilo. A reacção, que ocorre na presença de um catalisador de níquel e de um co-catalisador de alumínio, atinge um equilíbrio que pode ser alterado num, ou noutro sentido, por uma escolha adequada dos reagentes e condições experimentais.

Traditional approach to interconvert alkenes and nitriles



New approach



Esta metodologia, além de obviar a questão da perigosidade do uso de HCN na abordagem tradicional, evidencia também outros aspectos importantes na síntese orgânica, nomeadamente a questão da retro-hidrocianação e da regiosseletividade anti-Markovnikov.

(adaptado de "New process draws poison from nitrile production, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2016/02/catalyst-toxic-hydrogen-cyanide-alkenes-alkyl-nitrile-synthesis> e de X. Fang, P. Yu, B. Morandi. *Science* 351 (2016) 832-836. DOI: 10.1126/science.aae0427)

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)



ENVIE-NOS O SEU CONTRIBUTO PARA: bquimica@quimica.uminho.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



Paulo Jorge dos Santos Coelho

Paulo Coelho é professor Associado com agregação da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Licenciou-se em Química pela Faculdade de Ciências de Lisboa em 1991 e doutorou-se em Química Orgânica pela Universidade de Paris-Sud em 1995. Foi membro fundador do Centro de Química-Vila Real (CQVR), sendo actualmente director desta unidade de investigação. Desde 1999 desenvolve investigação na área da química orgânica na síntese e caracterização de compostos fotocromicos. Entre 1999 e 2015 ganhou seis projectos de investigação financiados pela FCT e pelo QREN que permitiram equipar um laboratório de Química Orgânica e montar um sistema de irradiação UV-Vis acoplado a um espectrofotómetro de UV-Vis destinado a medir as propriedades de diversos compostos fotocromicos termicamente reversíveis. É revisor assíduo de diversas revistas científicas e autor de mais de 50 publicações ISI.

Escolha um filme, um livro, uma música, uma cidade, um restaurante. Quer partilhar algumas das memórias que lhes trazem?

Começo pelo livro, “Cosmos” de Carl Sagan. É um livro fantástico e inspirador que me marcou quando estava no ensino secundário. Ainda hoje adoro ler livros de divulgação científica, especialmente de ... matemática. Não conheço livros de divulgação de Química do mesmo nível dos que encontramos para as áreas da Matemática e da Física. Creio que há ainda muito a fazer ao nível da divulgação da evolução das ideias em Química, dos seus protagonistas e do modo como a Química moldou o nosso mundo.

É difícil escolher um só filme mas posso sugerir “A missão”, de Roland Joffé, que aborda o conflito escravidão/evangelização dos índios Guarani envolvendo a participação Portuguesa. Mas escolho-o essencialmente devido à extraordinária banda sonora escrita por Ennio Morricone.

Cidade tem de ser Paris onde fiz o doutoramento e onde conheci a minha mulher. É uma cidade linda, com uma oferta cultural inesgotável. Tive o privilégio de ficar alojado na residência André de Gouveia, “Maison du Portugal”, situada na cidade internacional universitária de Paris que engloba, num parque, diversas residências com traços arquitectónicos de cada país. Viver num parque foi uma experiência memorável.

Não tenho uma lista hierarquizada de restaurantes mas sugiro os restaurantes de peixe de Setúbal, junto ao rio Sado.

Diga-nos as suas preferências, se possível com um breve comentário: cor ou incolor, reversível ou irreversível, centro ou periferia, azul ou cinzento, Caldas da Rainha ou Vila Real.

Claramente a cor. Sintetizo moléculas incolores capazes de gerar uma cor quando irradiadas pela luz UV e ainda hoje fico maravilhado com o fenómeno. Na síntese destas moléculas há uma etapa em que a parte central, responsável pelo fenómeno, é construída e é sempre um momento especial quando vamos testar a molécula e verificar, se funciona ou não e qual a cor obtida. Um dos aspectos engraçados deste fenómeno é que ele é reversível e assim podemos brincar com a molécula, expô-la ao sol obtendo uma coloração, retirá-la e observar a cor a desvanecer-se, irradiá-la de novo...muito bonito. Bom, por vezes não obtemos exactamente aquilo que esperávamos mas isso também é interessante.

Prefiro a periferia, não gosto de ser o centro das atenções.... mas viver na periferia pode ser muito complicado. Apesar de ultimamente andar a tentar sintetizar moléculas capazes de adquirir uma coloração cinzenta e ser do Benfica, prefiro o azul.

Caldas ou Vila Real...essa é difícil. São ambas cidades pequenas mas situadas perto de Lisboa e Porto, o que permite o acesso à confusão. Vivi nas Caldas até ir para a universidade em Lisboa, é uma cidade plana junto ao mar, ao contrário de Vila Real que é acidentada e junto à montanha... Prefiro as Caldas.

O que faz para aumentar a sua resistência à fadiga sob condições de trabalho intenso?

Bom, devo dizer que não gosto de trabalhar sob stress, de modo que o evito tentando fazer tudo com uma certa antecedência. Ainda não encontrei a solução para este problema, no que a mim diz respeito, mas nas moléculas é mais fácil. Um dos aspectos centrais nas moléculas fotocromicas é que elas sejam capazes de efectuar muitos ciclos de coloração/descoloração, ou seja, que apresentem uma elevada resistência à degradação. Sabendo a razão da perda de performance geralmente associada a uma reacção fotoquímica competitiva irreversível, podemos efectuar uma alteração na estrutura da molécula para a evitar. Todavia, para evitar uma degradação acentuada na qualidade do meu trabalho o

melhor continua a ser... dormir e voltar ao assunto no dia seguinte.

Antoine de Saint-Exupéry escreveu que o essencial é invisível aos olhos. Pode dizer-se que a luz pode ser reveladora?

Essa frase tem “pano para mangas” mas podemos “olhá-la de outro prisma”. Apesar dos nossos olhos serem sensíveis apenas a uma pequena parte do espectro electromagnético, podemos obter muita informação analisando a interação da luz “invisível” com a matéria. Por exemplo, a luz da gama rádio usada na espectroscopia de RMN é extraordinariamente reveladora. É fantástico podermos irradiar uma molécula e descobrir a sua estrutura molecular sem a destruir, ou analisar a luz invisível que nos chega das estrelas e descobrir a que distância estão, a sua temperatura e constituição química.

Se um dia escrevesse um livro autobiográfico gostaria de poder usar algum destes títulos: Manual do Guerreiro da Luz, O Alquimista?

Não. Os alquimistas não seguiam um método científico e o uso da luz como arma não me agrada, mesmo metaforicamente. Li *O Alquimista* e tentei ler outro livro desse autor mas pareceu-me basicamente igual ao primeiro e desisti. Curiosamente, por várias vezes, ao registar-me num hotel ou nos aeroportos estrangeiros lá vem a pergunta “Paulo Coelho (muito mal pronunciado), *the writer?*” Não conto escrever um livro autobiográfico mas gostaria de escrever um livro sobre o desenvolvimento de um projecto de investigação científica desde a sua génese e candidatura a fundos, até à sua execução. Hoje em dia temos de escrever candidaturas prevendo tudo o que vai acontecer quando, na realidade, a natureza está cheia de surpresas. Aliás, se o plano de investigação é assim tão previsível, as descobertas serão provavelmente de menor impacto. Quando iniciam um trabalho inovador em síntese orgânica os alunos sabem que vão ter pela frente várias experiências que não vão funcionar mas não imaginam quantas! Na verdade, é necessário ter uma grande resiliência para suportar os insu-

cessos e procurar soluções alternativas até chegar ao resultado pretendido. É sempre um caminho baseado na lógica mas cheio de espinhos, frustrações e ... alguns sucessos. Felizmente que há alunos que ultrapassam esta situação mas outros há que desanimam facilmente.

Para lá do Marão ainda mandam os que lá estão?

Esse provérbio tem provavelmente origem mais no isolamento desta região do que propriamente numa qualidade especial dos transmontanos. Entretanto, o problema do isolamento foi ultrapassado mas o desenvolvimento económico tarda. É uma região muito bonita mas ainda muito pobre e despovoada pelo que actualmente os “para cá do Marão” mandam muito pouco.

Para lá da actividade científica, a que situações da vida é que gostaria de aplicar os seguintes termos: estabilizar, orientar, incorporar, sensibilizar.

Ui... A maior parte de nós procura a estabilidade num mundo em mudança acelerada o que a torna tão difícil de encontrar. Estabilizar os impostos seria uma boa ideia mas tendo em conta a situação económica de Portugal vamos ter pela frente mais uns anos de instabilidade fiscal. A educação é daquelas áreas em que deveria haver um pacto de estabilidade a longo prazo por parte dos agentes políticos. Por exemplo, não podemos estar constantemente a alterar os métodos de avaliação dos alunos. Parece haver aqui uma permanente desorientação. E já agora não é necessário estar sempre a inventar a roda. Devemos incorporar as experiências positivas de outros países semelhantes a nós em vez de fazer novas experiências educativas em grande escala. Sensibilizar? Apesar da participação cívica dos jovens em acções de voluntariado estar nitidamente a aumentar, o seu interesse pela política parece-me estar a diminuir, tal como se nota pela elevadíssima taxa de abstenção das últimas eleições. Creio que urge sensibilizar os jovens para a necessidade de participarem nas decisões políticas do país.

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

O seu passado





Pioneirismo num novo conceito de revistas de sociedades!

O seu futuro



ANÁLISE DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM CABELO: PERSPETIVA HISTÓRICA, POTENCIALIDADES, CONTROVÉRSIAS E DESAFIOS ANALÍTICOS

César Tavares^{a,b}, Joana Coimbra^b, Carlos Vale^c, Eduarda Pereira^{*a,b,d}

^a Departamento de Química, Universidade de Aveiro

^b Laboratório Central de Análises, Universidade de Aveiro

^c Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental, Universidade do Porto

^d Centro de Estudos do Ambiente e do Mar, Universidade de Aveiro

eduper@ua.pt

Analysis of Chemical Elements in Hair: historical perspective, capabilities, controversies and analytical challenges

Several studies have reported the quantification of organic drugs and chemical elements in human hair, despite the uncertainties related with the validity of the analytical results, in particular when the analytes are chemical elements. However it is indisputable the usefulness of the chemical analysis of hair for toxicological applications, such as forensics, clinical diagnostics and evaluation of environmental exposure.

This paper is focused on the analytical constraints and challenges in quantifying minor and trace elements in hair. The main topics are the characteristics of human hair, the historical evolution of hair chemical analysis, the controversy associated with this type of analysis, and the main advantages and disadvantages of this type of matrix compared with other common biological matrices. A special emphasis is given to hair washing, which is one of the most controversial steps on the analytical procedure. The importance of the validation of analytical systems and the implementation of strategies for results quality assurance and control is also mentioned.

Vários trabalhos têm descrito a quantificação de drogas orgânicas e elementos químicos em cabelo humano, embora persistam incertezas sobre a validade analítica dos resultados, principalmente quando os analitos são elementos químicos. No entanto, é indiscutível a utilidade da análise química de cabelo em várias aplicações toxicológicas, tais como análise forense, diagnósticos clínicos e avaliação da exposição ambiental.

O foco deste artigo são as limitações e os desafios da quantificação de elementos químicos minoritários e vestigiais em cabelo. Os principais tópicos são as características do cabelo humano, a evolução histórica da análise química de cabelo, a controvérsia existente em torno deste tipo de análise, e as principais vantagens e desvantagens deste tipo de matriz comparativamente a outras matrizes biológicas comuns. É dado um especial destaque à lavagem do cabelo, uma das etapas mais controversas do procedimento analítico. A importância da validação de sistemas analíticos e da implementação de estratégias de controlo e garantia da qualidade dos resultados é também referida.

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS BIOLÓGICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DO CABELO

Os pelos, nomeadamente os que revestem o crânio humano (cabelo), podem ser vistos como uma “área de quarentena biológica”, onde se acumulam substâncias excretadas pelo organismo [1]. A anatomia dos pelos e as suas interações com o ambiente e com as estruturas da pele influenciam a acumulação de substâncias nessa matriz [2]. Assim, a correta interpretação dos resultados obtidos em análises químicas do cabelo exige um entendimento básico das características biológicas e físico-químicas dessa estrutura.

Os cabelos formam-se em invaginações da epiderme, chamadas de folículos pilosos, e são constituídos maioritariamente por células mortas queratinizadas [2]. Uma fibra de cabelo pode ser dividida em três camadas: cutícula, córtex e medula (Figura 1) [2].

A superfície do cabelo é formada por células sobrepostas em várias camadas, de forma análoga a telhas num telhado, constituindo a cutícula [3]. O córtex, que corresponde à maioria da massa do cabelo (70-90%), é revestido pela cutícula e contém células fusiformes alinhadas segundo o

eixo longitudinal das fibras de cabelo [3]. Os cabelos mais grossos possuem frequentemente uma estrutura central porosa, chamada de medula [3].

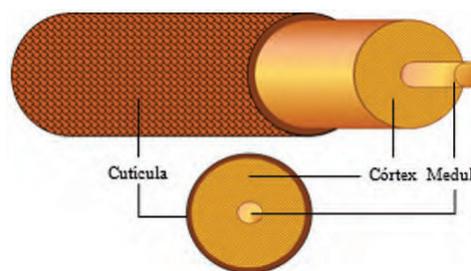


Figura 1 – Principais estruturas constituintes da fibra de cabelo. Figura adaptada da referência [2]

Um fio de cabelo é essencialmente um material compósito natural que integra uma rede polimérica parcialmente cristalina de fibras cilíndricas bem compactadas, constituídas por uma família de proteínas designada por “queratina”, denominadas como microfibrilas ou filamentos intermédios de queratina (KIF), embutidas numa matriz amorfa composta por proteínas associadas à queratina (KAP) e por lípidos estruturais (Figura 2) [2,4-6].

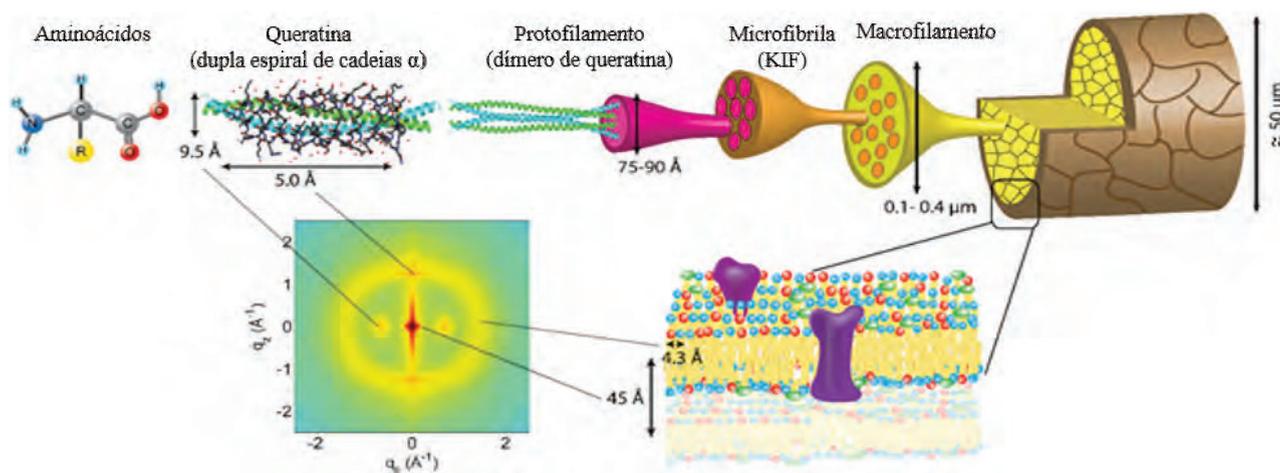


Figura 2 – Modelo de organização hierárquica das estruturas proteicas constituintes da fibra de cabelo [3-6]. O padrão de difração de raios X obtido reflete algumas das estruturas da fibra e respectivas dimensões. Figura adaptada da referência [6]

Dependendo do seu teor de humidade, o cabelo humano consiste em 65-95% de proteínas, 1-9% de lípidos, pigmentos (melanina) e elementos vestigiais (<1%) [2], o que corresponde a aproximadamente 50% de carbono (C), 7% de hidrogénio (H), 22% de oxigénio (O), 16% de nitrogénio (N), 5% de enxofre (S) e percentagens vestigiais de outros elementos [4]. O elevado conteúdo de enxofre deve-se à abundância de grupos tiol (-SH) e dissulfureto (-S-S) que contribuem para a manutenção da identidade estrutural do cabelo e para a sua elevada resistência e estabilidade [2]. Os lípidos estão localizados internamente e à superfície da fibra, ligando-se covalentemente ou por ligações mais fracas (pontes de hidrogénio e interações de van der Waals) [3]. O lípido mais comum na cutícula é o ácido 18-metilicosanóico, que forma ligações tioéster a partir dos grupos tiol da superfície da fibra [3,4]. Os elementos vestigiais ligam-se a grupos funcionais das cadeias laterais dos aminoácidos constituintes das proteínas ou a grupos ácidos dos lípidos [2].

O cabelo tem um comportamento global hidrofílico, embora a sua superfície (cutícula) seja maioritariamente hidrofóbica, o que se deve à presença de cadeias apolares de lípidos na superfície do cabelo e de grupos químicos polares dos resíduos de aminoácidos no interior da fibra (córtex e medula) [4]. Cabelos saudáveis podem conter até cerca de 35% de água, dependendo dessa percentagem da humidade relativa do ar e do desgaste das fibras devido, por exemplo, a tratamentos capilares [2,4]. A água no cabelo provém também da génese das fibras, pois durante a queratinização ocorre a eliminação do núcleo das células e a produção desmedida de queratina que, ao acumular-se no citoplasma, provoca a libertação de água e a morte celular [2,7].

O desenvolvimento de cada fibra de cabelo ocorre num ciclo envolvendo três fases principais [2,3] (Figura 3):

1. Anagénesse (crescimento): fase de crescimento da fibra, devido à intensa atividade metabólica no bolbo piloso, que se prolonga normalmente entre 2 a 6 anos.
2. Catagénesse (transição): fase na qual ocorre um decréscimo na atividade metabólica do bolbo, o que leva à apoptose das células aí existentes; verifica-se a migração do bolbo em direção à superfície da epiderme, com

atrofia do folículo; fase com a duração de algumas semanas.

3. Telogénesse (repouso): fase que se caracteriza pela cessação completa do crescimento da fibra e atrofia do folículo, com a duração de 4 a 8 semanas.

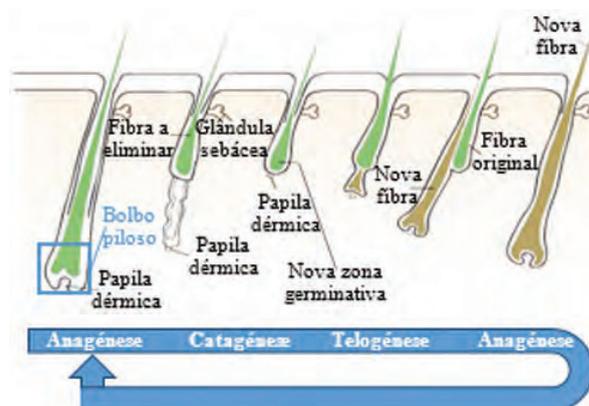


Figura 3 – Ciclo de desenvolvimento dos folículos pilosos e geração de novas fibras capilares. Figura adaptada da referência [8]

A aproximação do bolbo a um depósito de células estaminais ativa o crescimento de uma nova fibra [3], provocando a expulsão da antiga e a regeneração de todo o folículo, retomando-se a anagénesse, a fase na qual ocorre a incorporação de substâncias químicas na fibra a partir dos vasos sanguíneos no bolbo [9]. Cerca de 85% dos folículos existentes no couro cabeludo saudável encontram-se em anagénesse, enquanto os restantes 15% em telogénesse [7]. Contaminações com níveis elevados de elementos metálicos de elevada toxicidade, tais como tálio, cádmio e mercúrio podem acelerar a transição da anagénesse para a catagénesse [10].

MECANISMOS DE INCORPORAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS NO CABELO

Na Figura 4 são representadas algumas das formas de incorporação de substâncias químicas no cabelo. Embora os mecanismos de incorporação apresentados tenham sido demonstrados originalmente para drogas orgânicas [11], estes são também aplicáveis a elementos químicos [7,12].

Os elementos químicos podem associar-se ao cabelo, endógena ou exogenamente, por interações eletrostáticas ou através de ligações covalentes com queratina, melanina ou lípidos. O número de elétrons de valência e o tamanho da partícula definem o tipo e a força da ligação estabelecida [13]. A maioria dos elementos metálicos apresenta grande afinidade por grupos tiol [14], embora os grupos carboxilo sejam também importantes na ligação desse tipo de elementos às fibras de cabelo [15].

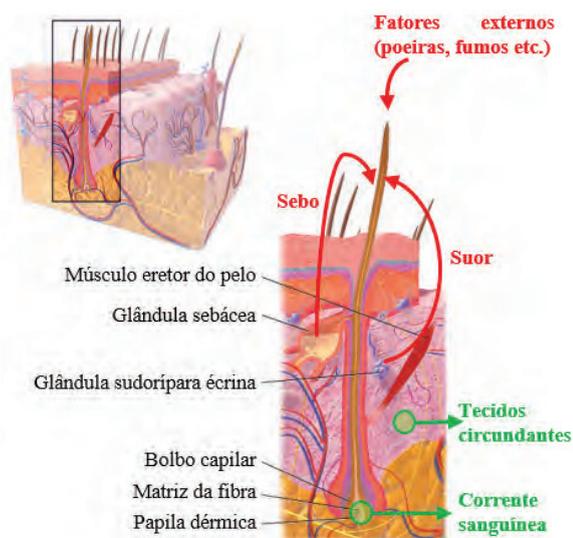


Figura 4 – Principais estruturas do folículo piloso e alguns dos fatores que influenciam a incorporação de substâncias químicas em cabelos. Os mecanismos de incorporação endógena e exógena estão assinalados a verde e vermelho, respetivamente. Figura adaptada das referências [7] e [16]

Relativamente à incorporação endógena, o modelo mais simples assume que esta ocorre devido ao gradiente de concentração entre a fibra de cabelo e os fluidos circundantes (sangue, linfa e outros tipos de fluidos extracelulares), numa extensão de 1,2 a 1,5 mm entre a base do folículo e a zona de queratinização [7]. Quanto à contaminação exógena, esta pode ocorrer de várias formas, envolvendo fatores externos e a deposição de suor e sebo na superfície do cabelo [15]. Alguns elementos transportados por poeiras podem ser retidos nos espaços entre as células da cutícula, principalmente quando esta estiver danificada [10]. A adsorção de vários elementos ao cabelo depende do pH da fibra e do ambiente envolvente, o que sugere que o cabelo é um permutador iónico [15].

PERSPETIVA HISTÓRICA DA ANÁLISE QUÍMICA DE CABELO HUMANO, MASSIFICAÇÃO DOS SERVIÇOS COMERCIAIS DE QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM CABELO E A CONTROVÉRSIA ASSOCIADA

Na Figura 5 são apresentados alguns marcos históricos relacionados com a análise química de cabelo. Os eventos mais recentes e os mais antigos são representados, respetivamente, mais próximos da raiz (cabelo mais recente) e mais próximos das pontas (cabelo mais antigo).

Os desenvolvimentos científicos e tecnológicos das décadas de 1970 e 1980 levaram a que vários laboratórios,

muitos com competência analítica duvidosa, começassem a comercializar serviços de análise química de cabelo, principalmente nos E.U.A. [17]. A crescente procura desse tipo de serviços foi suportada, em parte, na popularidade adquirida pela hipótese apresentada em alguns trabalhos científicos, referente à utilização do cabelo para avaliar o estado nutricional [17]. Todavia, surgiram entretanto várias publicações que contestavam a validade da análise química de cabelo, gerando alguma controvérsia [18-22]. Atualmente, este tipo de serviços é ainda bastante popular nos E.U.A. o que se reflete, por exemplo, na publicação de alguns livros por autores norte-americanos [23-25] e na referência à análise de cabelo para a deteção de elementos químicos perigosos em alguns episódios das conhecidas séries de televisão “House M.D.” e “CSI: Crime Scene Investigation” [26-28].

No trabalho de Barrett (1985) [21] foram enviadas amostras de cabelo de duas adolescentes saudáveis para vários laboratórios comerciais, verificando-se a obtenção de uma grande disparidade entre os valores de concentração reportados para alguns elementos em amostras supostamente idênticas. Verificou-se também a apresentação de conclusões potencialmente assustadoras para alguns pacientes, assim como divergência quanto aos níveis de concentração considerados “normais” e aos tratamentos com suplementos alimentares que deveriam ser implementados. Embora o trabalho de Barret (1985) apresente algumas lacunas, nomeadamente na amostragem do cabelo [29], a maioria das objeções aí mencionadas são válidas, sendo consensual que existiam falhas nos métodos usados pelos laboratórios que comercializavam serviços de análise química de cabelo [17]. Trabalhos análogos ao referido foram publicados em 2001 [30], 2002 [31] e 2013 [32], envolvendo laboratórios dos E.U.A., Alemanha e Coreia do Sul. Os trabalhos publicados em 2001 e 2002 apresentam o mesmo tipo de conclusões do trabalho de Barret (1985), o que originou uma troca de críticas entre o primeiro autor do trabalho publicado em 2001 (Seidel) e representantes de alguns dos laboratórios norte-americanos avaliados [33-35]. No trabalho publicado em 2013, verificou-se um grau de concordância razoável entre as concentrações obtidas por diferentes laboratórios, mas um grau de discordância significativo quanto aos intervalos de concentração considerados “normais”.

A pesquisa bibliográfica realizada no contexto deste trabalho permitiu constatar que o número de publicações referentes à análise química de cabelo humano, nomeadamente a quantificação de elementos químicos nessa matriz, tem vindo a seguir uma tendência claramente crescente nos últimos anos, o que pode ser explicado, em parte, pelos avanços científicos e tecnológicos e pela inexistência de consenso relativamente às conclusões apresentadas nos trabalhos publicados. Essa falta de consenso deve-se a vários fatores, entre os quais as lacunas em termos de estratégias de controlo e garantia da qualidade dos resultados. Neste contexto, nas últimas décadas, tem-se verificado uma maior preocupação com as questões da qualidade na análise química de cabelo, o que se refletiu no início da

produção e comercialização de materiais de referência certificados para essa matriz [12] e na criação de um programa de ensaios de comparação interlaboratorial para a quantificação de elementos químicos em cabelo (e outras matrizes biológicas) (QMEQAS) [36]. A *Society of Hair Testing* (SoHT), fundada em 1995, tem vindo também a organizar encontros e *workshops*, para discutir o uso de cabelo para fins analíticos, coordenando ensaios de comparação interlaboratorial, para análise de drogas orgânicas em cabelo, e

criando vários documentos que apoiam a realização de análises químicas de cabelo [37]. O maior foco desta organização na análise química de cabelo para a quantificação de drogas orgânicas é explicado pela existência de um maior consenso quanto à validade deste tipo de análise, comparativamente ao que se verifica para os elementos químicos, o que se reflete na sua aplicação em vários contextos: exposição pré-natal, controlo *antidoping*, abuso sexual facilitado por drogas, abuso de álcool, etc. [38].

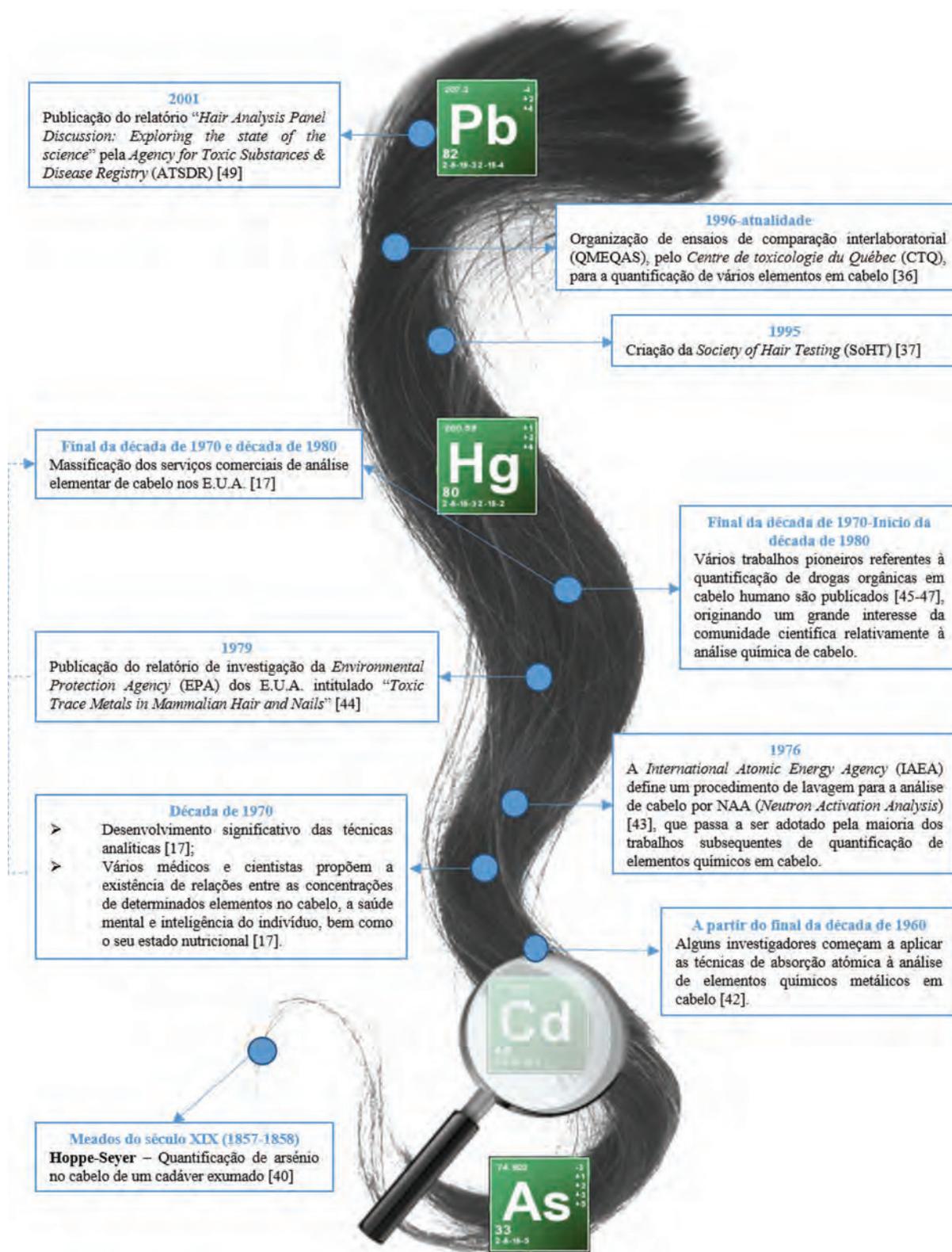


Figura 5 – Alguns marcos históricos importantes referentes à análise química de cabelo [17,39]

ANÁLISE QUÍMICA DE CABELOS DE PERSONALIDADES HISTÓRICAS

Desde meados do século XX, foram publicados vários trabalhos de quantificação de elementos tóxicos em cabelos de personalidades históricas [50,51], alguns dos quais são referidos na Tabela 1. As conclusões apresentadas nesses tra-

balhos são bastante controversas, particularmente nos casos de Napoleão e Beethoven, resultando num grande número de publicações, como se pode verificar na Tabela 1. As controvérsias existentes devem-se principalmente à dificuldade em identificar a origem endógena ou exógena dos elementos quantificados.

Tabela 1 – Tabela-resumo referente à análise de elementos químicos em cabelos de quatro personalidades históricas [50,51]. Os intervalos de referência (IR) indicados foram retirados de Goullé (2006) [12] e correspondem a uma amostra de indivíduos saudáveis e a um nível de confiança de 95%

Personalidades históricas	Concentrações de elementos no cabelo	Alguns sintomas verificados	Possíveis fontes de exposição	Referências
 Napoleão Bonaparte (imperador francês) (1769-1821) [52]	Valores máximos de concentração: As: 51,2 µg/g IR: 2,6-17,8 µg/g Sb: 4,47 µg/g IR: 0,05-0,13 µg/g Hg: 4,68 µg/g IR: 0,94-8,13 µg/g Pb: 229,2 µg/g IR: 0,13-4,57 µg/g (Data de recolha das amostras: 1 dia após a morte de Napoleão)	Vasto conjunto de sintomas (que dificultam a obtenção de um diagnóstico claro), tais como perda rápida de peso (consistente com a hipótese de cancro do estômago), distúrbios gastrointestinais (melena, cólicas, vômitos, prisão de ventre alternada com diarreia, etc.), febre e fraqueza progressiva	As: (Ver texto) Sb: Tartarato de antimónio e potássio (emético prescrito a Napoleão nos seus últimos meses de vida) Hg: Calomelano (Hg ₂ Cl ₂), usado como laxante. Pb: óxido de chumbo (adicionado a vinhos para os adoçar)	[53-61]
 Ludwig van Beethoven (compositor alemão) (1770-1827) [62]	Valor médio de concentração: Pb: 60 µg/g (Data de recolha da amostra: 1 dia após a morte de Beethoven)	Distúrbios gastrointestinais frequentes (sintomas típicos de envenenamento com chumbo), tais como cólicas, diarreia, vômitos e gota, ansiedade, perda de audição e cirrose.	Acetato de chumbo (usado como adoçante em vinho), utensílios de cerâmicos revestidos com esmalte contendo chumbo. Tratamento de pneumonia e adesivos usados em paracenteses.	[63-65]
 Andrew Jackson (7.º presidente dos E.U.A.) (1767-1845) [66]	Valores médios de concentração: <u>Amostra recolhida em 1815:</u> Hg: 6,0 µg/g Pb: 130,5 µg/g <u>Amostra recolhida em 1839:</u> Hg: 5,6 µg/g Pb: 44 µg/g	Salivação excessiva, perda rápida de dentes, cólicas, diarreia, palidez, tremores, irritabilidade, paranoia, mudanças de humor violentas, insuficiência renal (sintomas compatíveis com envenenamento com mercúrio e chumbo)	Uso terapêutico de calomelano e açúcar de chumbo (acetato de chumbo); Balas de chumbo (Andrew Jackson foi alvejado em 1806 e 1813 e uma das balas ficou alojada no seu corpo durante cerca de 20 anos.)	[67]
 Charles Hall (explorador norte-americano) (1821-1871) [68]	Concentração máxima: As: 29,4 µg/g (na raiz do cabelo) (Recolha da amostra: autópsia realizada em 1968)	Distúrbios gastrointestinais e problemas neurológicos (demência), após o consumo de uma chávena de café, nas duas semanas que antecederam o falecimento (sintomas típicos de intoxicação aguda com arsénio)	Envenenamento (Charles Hall acusou os seus colegas de tripulação de o terem envenenado). A deteção de uma maior concentração de arsénio na raiz do cabelo é consistente com a hipótese de exposição aguda nas duas últimas semanas de vida.	[69]

O relatório da autópsia ao corpo de Napoleão sugere cancro no estômago como possível causa da morte [70], sendo esta hipótese defendida pela maioria dos historiadores [71], devido à predisposição genética do imperador francês [72] e por alguns dos sintomas revelados durante o exílio na ilha de Santa Helena (os seus últimos anos de vida) [54,55]. Todavia, análises recentes revelaram uma concentração alta de arsénio nos cabelos de Napoleão [56-61], o que levou alguns investigadores a defender uma hipótese alternativa para a sua causa de morte: envenenamento com arsénio. No contexto da controvérsia existente em torno dessa hipótese, Ben Weider (Figura 6) enviou amostras de cabelo de Napoleão para várias entidades com serviços de análise toxicológicas [73], entre as quais o Federal Bureau of Investigation (FBI) (Figura 7), o Laboratório de Toxicologia do Instituto de Medicina Legal de Estrasburgo, em 2002 e o Laboratório *ChemTox* (sediado também em Estrasburgo), em 2005, obtendo resultados [56,60,61] que confirmam as altas concentrações de arsénio obtidas nas análises realizadas no início da década de 1960 [57-59].

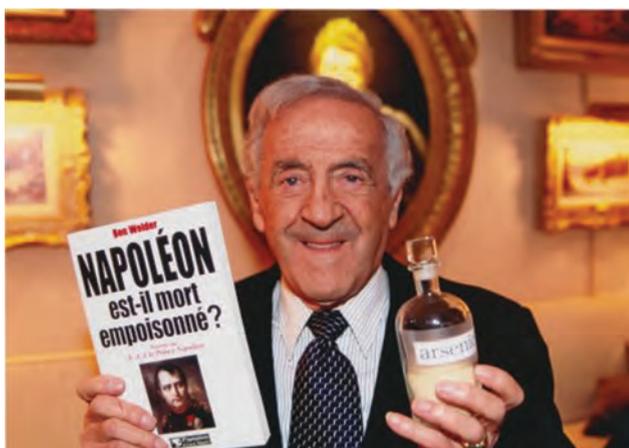


Figura 6 – Ben Weider (1924-2008), fundador da *International Napoleonic Society* (INS) e um dos principais defensores da teoria de envenenamento com arsénio como causa da morte de Napoleão. Imagem proveniente da referência [74], reproduzida com a autorização da INS

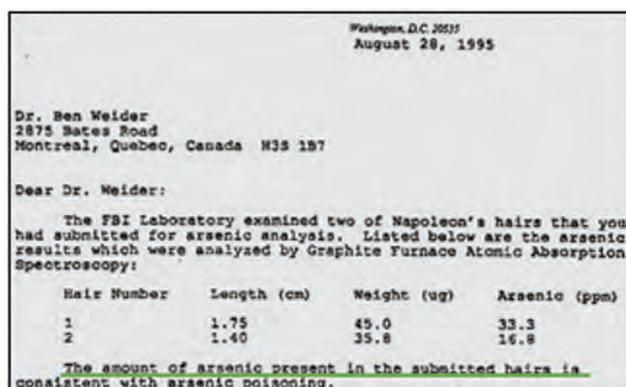


Figura 7 – Carta enviada pelo FBI, a Ben Weider, em 1995, onde se declara que os valores de concentração de arsénio detetados em cabelos de Napoleão são consistentes com a hipótese de envenenamento. Imagem proveniente da referência [75], reproduzida com a autorização da INS

Um dos principais argumentos envolvidos na discussão da causa da morte de Napoleão é a possibilidade de grande parte do arsénio detetado no cabelo provir de contaminações externas, que incluem: pigmentos do papel de parede

existente na casa onde Napoleão passou os últimos anos de vida, exposição ao fumo da queima de carvão, uso de produtos cosméticos e de materiais conservantes contendo arsénio para preservação das amostras de cabelo [53].

Em 2003, Pascal Kintz, um dos toxicologistas mais reconhecidos na área da análise química de cabelo (membro do grupo fundador da *Society of Hair Testing* (SoHT) e autor de vários livros e artigos científicos sobre a análise química de cabelo) e Robert Wenning, professor da Universidade de Luxemburgo, recorreram a uma técnica inovadora de espetrometria de massa, para tentar avaliar a proveniência do arsénio nos cabelos de Napoleão, através da análise da distribuição desse elemento ao longo da secção transversal das fibras de cabelo do imperador francês [73]. Na Figura 8 são apresentadas algumas das imagens obtidas nesse trabalho, expostas numa conferência em 2005 (que pode ser visualizada através do URL (endereço da *web*) indicado na referência [76]). As zonas brilhantes dessa imagem correspondem a uma maior concentração de arsénio. Assim, verifica-se uma maior acumulação de arsénio na zona da medula, sendo essa observação atribuída à incorporação a partir da corrente sanguínea, apoiando a hipótese de envenenamento [73,76]. Porém, alguns trabalhos indicam a inexistência de uma distribuição definida de arsénio na fibra de cabelo em função da sua forma de incorporação [77], o que enfraquece a justificação apresentada para sustentar a hipótese de envenenamento. Neste contexto, a controvérsia em torno da causa da morte de Napoleão parece permanecer, sendo incerto se será possível vir a obter uma resposta inequívoca.

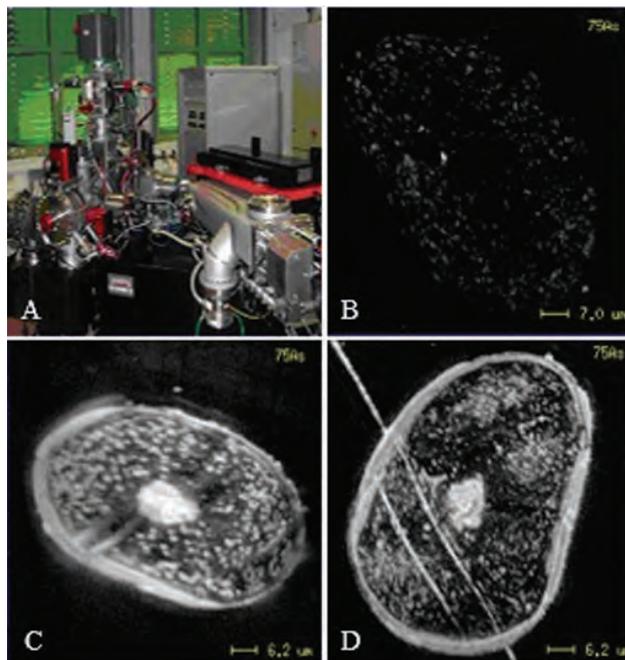


Figura 8 – A: Equipamento de *Nano-Secondary Ion-Mass Spectrography* (Nano-SIMS) da Universidade de Luxemburgo usado na obtenção das imagens B, C e D para a análise da distribuição de arsénio em secções transversais de fios de cabelo; B: Cabelo não contaminado; C: Cabelo de Napoleão (Abbé Vignali – amostra recolhida a 06/05/1821); D: Cabelo de Napoleão (Las Cases – amostra recolhida a 16/10/1816). As zonas mais brilhantes correspondem a uma maior concentração de arsénio. Imagens provenientes das referências [73] e [76], reproduzidas com a autorização da INS

O URL indicado na referência [78] permite a visualização de um vídeo que inclui um pequeno resumo das teorias referentes à causa da morte de Napoleão acompanhado de curtos depoimentos de Ben Weider e Pascal Kintz.

A localização do cabelo na parte externa do corpo é uma característica com carácter paradoxal, pois torna a sua recolha muito fácil, o que é uma vantagem, mas aumenta a suscetibilidade a contaminações devidas ao ambiente externo, o que é a principal desvantagem deste tipo de matriz.

Na Figura 9 é apresentado um resumo das principais vantagens e desvantagens do cabelo como matriz analítica comparativamente a outras matrizes biológicas comuns.



Figura 9 – Principais vantagens e desvantagens do cabelo humano como matriz analítica, comparativamente às outras matrizes biológicas mais comuns (sangue e urina) [7,9,10,38,44,51,79]

PROBLEMAS ASSOCIADOS À LAVAGEM DE CABELO NO PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA: LAVAR OU NÃO LAVAR? EIS A QUESTÃO...

A concretização do objetivo de analisar quimicamente o cabelo exige frequentemente que as concentrações determinadas nesta matriz sejam representativas da incorporação endógena dos analitos. Neste contexto, verifica-se a existência de muitos procedimentos de extração e lavagem para o pré-tratamento de amostras de cabelo, que são aplicados para minimizar a influência da incorporação exógena (gorduras, poeiras, suor, etc.). Os procedimentos de lavagem mais usados podem ser agrupados em cinco categorias principais, tal como indicado na Figura 10.

O método de lavagem de cabelo recomendado pela IAEA (publicado em 1976), que consiste em lavagens sucessivas com água ultrapura e acetona [43], parece ser o mais usado nos vários trabalhos referentes à quantificação de elementos químicos em cabelo [79]. Contudo, alguns investigadores apresentam objeções relativamente ao uso

desse procedimento, devido à baixa eficiência na remoção de alguns contaminantes [80], e pela danificação que a acetona provoca na cutícula, o que facilita a perda/extração de elementos depositados endogenamente e a possível introdução de contaminações externas no interior das fibras de cabelo [81].

Alguns investigadores defendem procedimentos de análise de cabelo sem qualquer etapa de lavagem [82], alegando que esta poderá ser a maior fonte de variabilidade nos resultados obtidos [12]. A argumentação é sustentada, em parte, no facto da variabilidade associada aos resultados obtidos por diferentes laboratórios, para uma mesma amostra de cabelo não sujeita a lavagem durante o respetivo pré-



Figura 10 – Solventes e reagentes usados mais frequentemente na lavagem de cabelo durante o pré-tratamento das amostras [50]

-tratamento ser, para alguns elementos, significativamente inferior ao que se verifica em procedimentos com etapas de lavagem, tal como demonstrado num trabalho publicado em 2002 [50]. A exclusão da etapa de lavagem poderá ter interesse em aplicações forenses, pois a lavagem pode alterar significativamente a composição da amostra de cabelo, com perda da sua identidade característica e diferenciadora [82]. Quando o objetivo da análise implica a minimização da influência das contaminações externas, os defensores dos procedimentos sem etapas de lavagem propõem o uso de amostras sujeitas a um mínimo de contaminação externa. Nesta perspetiva, o tipo ideal de amostra seriam pelos que estivessem confinados unicamente ao interior do fóliculo [82]. Como é impraticável obter esse tipo de amostras, poderão ser usadas fibras que tenham estado pouco tempo no exterior da pele. Um tipo de amostra que cumpre esses requisitos são os pelos da barba recente, existindo algumas publicações referentes à quantificação de metais nessa matriz [83,84].

ETAPAS DA QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM CABELO

Como o cabelo é uma matriz com alguma complexidade, a quantificação de elementos químicos nesse tipo de amostra requer um procedimento com várias etapas, o qual é representado na Figura 11 e descrito nos próximos parágrafos.

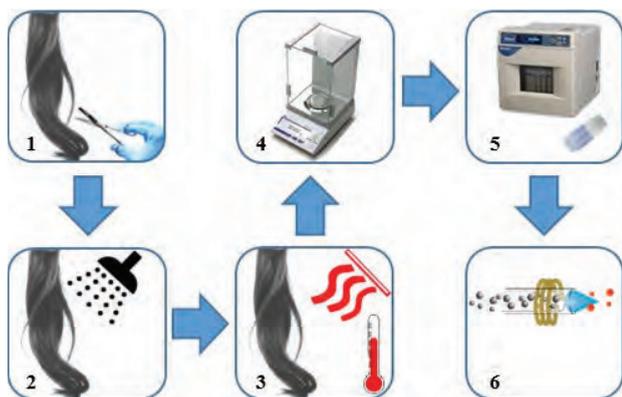


Figura 11 – Etapas do procedimento usado normalmente na quantificação de elementos químicos em cabelo. 1: Amostragem; 2: Lavagem; 3: Secagem; 4: Pesagem; 5: Digestão e diluição; 6: Quantificação

1. Amostragem – A recolha da amostra de cabelo deve ser feita em várias zonas da parte posterior da cabeça (nuca e/ou vértex posterior – Figura 12), perto da pele, com luvas e tesouras de cerâmica ou aço inoxidável, para minimizar contaminações durante o corte [9,85]. A recolha de várias porções de cabelo de diferentes partes da cabeça deve ser evitada, pois pode contribuir para uma maior variabilidade dos resultados, devido à existência de variações significativas na distribuição de alguns elementos ao longo do couro cabeludo [86]. A amostragem na zona posterior da cabeça é justificada pela sua menor suscetibilidade a contaminações externas, menor variabilidade na velocidade de crescimento das fibras (aproximadamente 1,0 cm/mês), menor variação do rácio entre o número de cabelos nas fases da anagénes e telogénes, menor impacto estético,

presença de cabelos nessa zona mesmo em indivíduos calvos, e menor variabilidade associada aos fatores relacionados com a idade e o sexo do dador [9,87].



Figura 12 – Regiões do couro cabeludo. 1: Frontal; 2: Temporal; 3: Vértex superior; 4: Vértex posterior; 5: Nuca. Figura adaptada da referência [85]

- 2. Lavagem** – Como já foi referido, esta etapa tem como finalidade remover contaminações externas, não devendo (idealmente) afetar a concentração dos elementos depositados endogenamente [85]. Os métodos mais usados são apresentados na Figura 10.
- 3. Secagem** – Como o cabelo é higroscópico e a quantidade de água que contém depende de vários fatores, é recomendável eliminar essa fonte de variabilidade. Na prática, isso corresponde a calcular a concentração de analito por massa seca de cabelo. Assim, é importante garantir que toda a humidade foi eliminada, obtendo-se uma massa praticamente constante (diferença aceitável entre a massa determinada em duas pesagens sucessivas). Normalmente, a secagem é realizada numa estufa, a uma temperatura que não provoque a perda de analitos por volatilização. Após a secagem, o cabelo deve ser armazenado num exsiccador, até atingir a temperatura ambiente, antes de ser pesado.
- 4. Pesagem** – Esta etapa permite a determinação da massa de amostra seca que será usada no cálculo dos valores de concentração dos vários analitos. O principal cuidado a ter nesta etapa é a realização da pesagem de uma forma rigorosa (balança analítica), mas rápida, para evitar sobrestimar a massa pesada devido à absorção de humidade pela amostra. A quantidade de amostra a usar é definida com base em testes de homogeneidade, para assegurar a representatividade da amostra e uma quantidade suficiente para a quantificação dos analitos. No caso dos materiais de referência certificados de cabelo, que são amostras muito bem caracterizadas em termos de vários parâmetros, entre os quais a sua homogeneidade, a quantidade mínima recomendada é normalmente de 200 mg [88]. A etapa de homogeneização das amostras de cabelo poderá passar pelo corte das fibras em pequenos pedaços e na sua mistura por agitação, o que deverá ser feito após a lavagem, para evitar promover a extração de elementos endógenos durante essa etapa devido ao aumento da área superficial provocado pelo corte da amostra.
- 5. Digestão e diluição** – Estas etapas consistem na conversão da amostra sólida de cabelo numa solução e

envolve a adição de pequenos volumes de ácidos inorgânicos concentrados às amostras e o aquecimento das misturas (realizado normalmente em recipiente pressurizado num forno de micro-ondas) [51]. A solução ácida permite a solubilização da maioria dos elementos numa forma estável que favorece uma adequada atomização e ionização na etapa de quantificação [89]. É importante garantir que a amostra é completamente digerida, sem que sejam introduzidas contaminações ou ocorram perdas dos analitos. A solução obtida na digestão é depois diluída com água ultrapura, para obter uma concentração final de ácido aceitável para a leitura instrumental e evitar danificar os componentes do equipamento. A diluição realizada deve ser a menor possível, para garantir que as concentrações dos vários analitos são superiores ao respetivo limite de quantificação instrumental.

6. **Quantificação** – As técnicas com plasma acoplado indutivamente (ICP) como fonte de atomização/ionização são as mais usadas atualmente na análise de elementos químicos em cabelo [10,51]. Comparativamente às técnicas de espectroscopia mais comuns (absorção/emissão atômica com chama e com câmara de grafite), as técnicas de ICP são, normalmente, menos sujeitas a interferências e permitem a quantificação simultânea de vários elementos (análise multielementar) num intervalo amplo de concentrações, o que é muito útil, uma vez que as concentrações dos vários elementos químicos presentes no cabelo podem diferir entre si por várias ordens de grandeza, abrangendo uma ampla gama de trabalho [12,85]. A técnica de ICP-MS (espectrometria de massa) permite normalmente a obtenção de melhores resultados na análise de elementos vestigiais, devido à sua maior sensibilidade, à qual estão associados valores mais baixos de concentração para os limites de deteção e quantificação, comparativamente à técnica de ICP-OES (emissão atômica) [12,51].

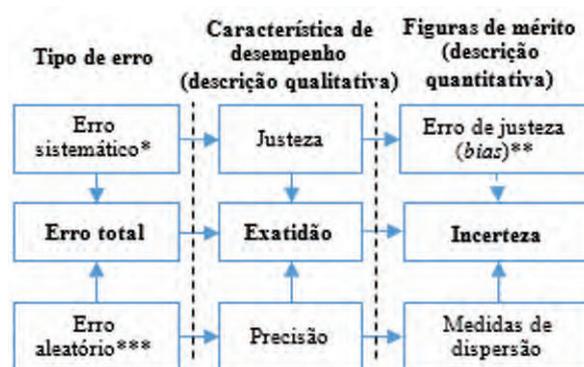
A IMPORTÂNCIA DO CONTROLO E GARANTIA DA QUALIDADE DOS RESULTADOS NA ANÁLISE QUÍMICA DE CABELO

A correta interpretação toxicológica dos resultados obtidos na análise de cabelo pressupõe a garantia da sua qualidade, i.e. que estes refletem as características da amostra original. Falhas no método analítico podem conduzir a conclusões erróneas. É neste contexto que se destaca a importância da validação de sistemas analíticos como medida de garantia da qualidade dos resultados obtidos. De realçar que o sistema analítico engloba todo o método analítico, a matriz à qual o método será aplicado e a gama de concentração do analito [90].

Na literatura podem ser encontradas diferentes definições para o conceito de “validação”. Contudo, a todas estas definições está associada a ideia de comprovar, através de evidência objetiva, que um determinado procedimento é adequado para o uso pretendido [91]. Outros conceitos importantes no contexto da metrologia química para os quais se verificam equívocos frequentes são a “exatidão”, a “justeza” e a “precisão”. Assim, na Figura 13 são apresentados esquemas que ilustram as relações existentes entre

esses conceitos, considerando a última edição da versão luso-brasileira do Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) [92], um documento que foi criado com o objetivo de clarificar a nomenclatura.

Devido ao elevado número de etapas do método analítico referido para a quantificação de elementos químicos em cabelo, a sua validação completa é complexa. Assim, verifica-se frequentemente que essa validação se limita à técnica de quantificação, que, normalmente, é a menor fonte de incerteza [51]. A variabilidade associada às etapas de amostragem e tratamento prévio da amostra é frequentemente excluída dos procedimentos de validação executados, o que contribui para uma menor confiança nos resultados obtidos e nas conclusões apresentadas em vários trabalhos de análise química de cabelo. Esta opção pode, contudo, ser compreensível, pois a avaliação da influência de algumas etapas de pré-tratamento da amostra na qualidade dos resultados, com especial destaque para a etapa da lavagem, pode ser bastante complexa e, portanto, difícil de realizar.



Erro – Diferença entre o valor medido e o valor de referência
 * – Componente do erro que, em medições repetidas, permanece constante ou varia de forma previsível
 ** – Estimativa de um erro sistemático
 *** – Componente do erro que, em medições repetidas, varia de forma imprevisível

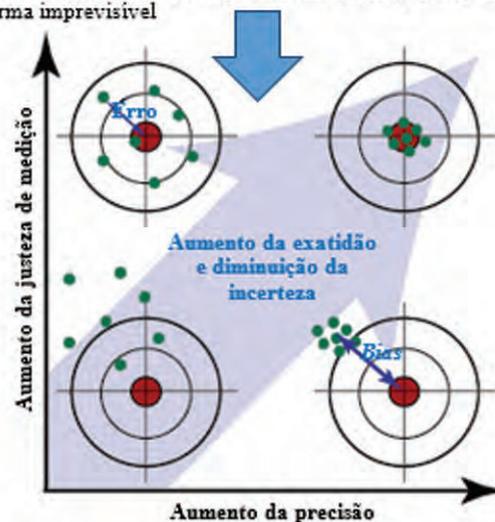


Figura 13 – Esquemas que ilustram a distinção e as relações existentes entre alguns dos conceitos mais usados em metrologia química. Figura adaptada das referências [91], [93] e [94]

A implementação de estratégias adequadas de controlo da qualidade garante a obtenção de resultados fiáveis na análise química de cabelo [95]. Essas estratégias envolvem a

avaliação da justeza e da precisão do método. Para avaliar a justeza, pode proceder-se à digestão e análise de materiais de referência certificados de cabelo e à participação em ensaios de comparação interlaboratorial. A precisão pode ser avaliada através da aplicação do método analítico a várias réplicas de uma mesma amostra [91]. A incerteza associada à concentração calculada (medida da exatidão) poderá ser, então, estimada combinando as componentes de incerteza associadas à precisão e à justeza do sistema analítico, recorrendo às regras estatísticas de propagação da incerteza [91].

CONCLUSÃO

Embora existam muitas publicações referentes à análise química de cabelo, há ainda pouco consenso quanto à validade dos procedimentos analíticos, principalmente devido à variabilidade natural das características do cabelo e às lacunas existentes nas práticas de controlo/garantia de qualidade dos resultados. Esses fatores dificultam a afirmação inequívoca da análise química de cabelo em toxicologia. Atualmente, as entidades que realizam este tipo de análise têm vindo a demonstrar uma maior sensibilidade para as questões da qualidade dos resultados, com vista ao reconhecimento da sua competência, seguindo a tendência global que culminou na publicação da norma ISO/IEC 17025 em 1999 (documento que define os requisitos técnicos e de gestão necessários para a acreditação de laboratórios de ensaio). Contudo, é necessário desenvolver mais estudos em questões-chave da análise química de cabelo, como a lavagem e a definição de intervalos de concentração de referência.

O desenvolvimento e a validação de sistemas analíticos constituem o início do caminho a percorrer para tornar a análise de elementos químicos em cabelo um processo viável e com utilidade prática em várias aplicações, aproveitando as vantagens únicas deste tipo de matriz biológica.

AGRADECIMENTOS

Aos técnicos do serviço de ICP do Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, Lina Carvalho e Eugénio Soares, por todo o apoio prestado no âmbito do desenvolvimento da dissertação de mestrado subordinada ao tema “Desenvolvimento e validação de um método analítico para a quantificação multielementar em cabelo humano por ICP no LCA”, que esteve na origem da publicação deste artigo.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Grupe, K. Dörner, *Z. Morphol. Anthropol.* **77** (1989) 297-308
- [2] M.R. Harkey, *Forensic Sci. Int.* **63** (1993) 9-18
- [3] C. Robbins, “Chemical and Physical Behavior of Human Hair”, Springer-Verlag, Berlim, 2012
- [4] C. Popescu, H. Hocker, *Chem Soc Rev* **36** (2007) 1282-1291
- [5] D.L. Nelson, M.M. Cox, “Lehninger Principles of Biochemistry”, W.H. Freeman and Company, E.U.A., 2013
- [6] F. Yang, Z. Yuchen, M.C. Rheinstädter, *PeerJ* **2** (2014) e619
- [7] F. Pragst, M.A. Balikova; *Clin. Chim. Acta* **370** (2006) 17-49
- [8] G.S. Choi, *J. of Korean Med. Assoc.* **56** (2013) 45-54
- [9] S.F. Pereira, J.S. Oliveira, R. Ranjendram, *Arsenic in the hair*, in V.R. Preedy (ed.), “Handbook of hair in health and disease”, Wageningen Academic Publishers, Holanda, 2012, 238-254
- [10] D. Pozebon, V.L. Dressler, A.J. Curtius, *Quím. Nova* **22** (1999) 838-846
- [11] G.L. Henderson, *Forensic Sci. Int.* **63** (1993) 19-29
- [12] J.P. Goullé, *Metals*, in P. Kintz (ed.) “Analytical and Practical Aspects of Drug Testing in Hair”, CRC Press, E.U.A., 2006, 343-369
- [13] T.A. Hinners, W.J. Terrill, J.L. Kent, A.V. Colucci, *Environ. Health Perspect.* **8** (1974) 191-199
- [14] V.J. Bush, T.P. Moyer, K.P. Batts, J.E. Parisi, *Clin. Chem.* **41** (1995) 284-294
- [15] H. Mikasa, Y. Suzuki, N. Fujii, K. Nishiyama, *Biol. Trace Elem. Res.* **16** (1988) 59-66
- [16] Blausen.com staff. "Blausen gallery 2014". Wikiversity Journal of Medicine: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/65/Blausen_0438_HairFollicleAnatomy_02.png/800px-Blausen_0438_HairFollicleAnatomy_02.png (Blausen Medical, acedido em 31/07/2015)
- [17] I. Sunshine, *Introduction*, in P. Kintz (ed.) “Drug Testing in Hair”, CRC Press, E.U.A., 1996, 1-3
- [18] P. Lazar, *JAMA* **229** (1974) 1908-1909
- [19] K.M. Hambidge, *Am. J. Clin. Nutr.* **36** (1982) 943-949
- [20] R.S. Rivlin, *Am. J. Med.* **75** (1983) 489-493
- [21] S. Barrett, *JAMA* **254** (1985) 1041-1045
- [22] L.M. Klevay, B.R. Bistrrian, C.R. Fleming, C.G. Neumann, *Am. J. Clin. Nutr.* **46** (1987) 233-236
- [23] R. Malter, “The Strands of Health: A Guide to Understanding Hair Mineral Analysis”, Education & Health Resources of Arizona, E.U.A., 2003
- [24] A. Cutler, “Hair Test Interpretation: Finding Hidden Toxieties”, Andrew Hall Cutler, E.U.A., 2004
- [25] L. Wilson, “Nutritional Balancing And Hair Mineral Analysis”, L.D. Wilson Consultants, Inc., E.U.A., 2014
- [26] “Clueless” – 15.º episódio da 2.ª temporada da série “House M.D.”: <http://www.imdb.com/title/tt0763992/> (Internet Movie Database, acedido em 30/07/2015)
- [27] “Emancipation” – 8.º episódio da 5.ª temporada da série “House M.D.”: <http://www.imdb.com/title/tt1273732/> (Internet Movie Database, acedido em 30/07/2015)
- [28] “Crow's Feet” – 4.º episódio da 5.ª temporada da série “CSI: Crime Scene Investigation”: <http://www.imdb.com/title/tt0534674/> (Internet Movie Database, acedido em 30/07/2015)
- [29] W.J. Walsh, *JAMA* **255** (1986) 2603-2603
- [30] S. Seidel, R. Kreutzer, D. Smith, S. McNeel, D. Gilliss, *JAMA* **285** (2001) 67-72
- [31] G. Drasch and G. Roeder, *J. Trace Elem. Med. Biol.* **16** (2002) 27-31

- [32] S. Namkoong, S.P. Hong, M.H. Kim, B.C. Park, *Ann. Dermatol.* **25** (2013) 67-72
- [33] M.V. Jr. Kaminski, M.J. Glade, *JAMA* **285** (2001) 1577
- [34] D.L. Watts, J.M. Mercola, *JAMA* **285** (2001) 1576-1577
- [35] S. Seidel, *JAMA* **285** (2001) 1576-1578
- [36] QMEQAS (Quebec Multielement External Quality Assessment Scheme): <https://www.inspq.qc.ca/en/ctq/eqas/qmeqas/description> (acedido em 29/07/2015)
- [37] R. Agius, *Drug Test. Anal.* **6** (2014) 1
- [38] J. Barbosa, J. Faria, F. Carvalho, M. Pedro, O. Queirós, R. Moreira e R.J. Dinis-Oliveira *Bioanalysis* **5** (2013) 895-914
- [39] H. Sachs, *Forensic Sci. Int.* **84** (1997) 7-16
- [40] J.L. Casper, in A. Hirschwald (ed.) "Praktisches Handbuch der gerichtlichen Medizin" (2 volumes), Berlim, 1857-1858
- [41] R. W. Goldblum, L.R. Goldbaum, W.N. Piper, *J. Invest. Dermatol.* **22** (1954) 121-128
- [42] A. Chatt, C.A. Secord, B. Tiefenbach, R.E. Jervis, *Scalp hair as a monitor of community exposure to environmental pollutants*, in "Hair, Trace Elements and Human Illness", Praeger Publishers, New York, 1980, 46-73
- [43] Y.S. Ryabukhin (ed.), "Activation analysis of hair as an indicator of contamination of man by environmental trace element pollutants", International Atomic Energy Agency, Agency's Laboratories, Analytical Quality Control Services, Seibersdorf (Áustria), 1976
- [44] D.W. Jenkins, "Toxic trace metals in mammalian hair and nails", Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, U.S.A. Environmental Protection Agency, E.U.A., 1979
- [45] A.M. Baumgartner, P.F. Jones, W.A. Baumgartner, C.T. Black, *J. Nucl. Med.* **20** (1979) 748-752
- [46] W. Arnold, K. Puschel, *J. Forensic Sci. Soc.* **21** (1981) 83
- [47] O. Suzuki, H. Hattori and M. Asano, *J. Forensic Sci.* **29** (1984) 611-617
- [48] S.B. M'Baku, R.M. Parr, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **69** (1982) 171-180
- [49] "Hair Analysis Panel Discussion: Exploring the State of the Science. Summary Report", GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2001: http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/hair_analysis/hairanalysis.pdf (ATSDR, acedido em 29/07/2015)
- [50] R.J. Shamberger, *Biol. Trace Elem. Res.* **87** (2002) 1-28
- [51] K. Chojnacka, M. Mikulewicz, *Hair mineral analysis in the assessment of human exposure to metals*, in V.R. Preedy (ed.), "Handbook of hair in health and disease", Wagenin-gen Academic Publishers, Holanda, 2012, 279-292
- [52] Retrato de Napoleão Bonaparte por Andrea Appiani (1805): https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Napoleon_I_of_France_by_Andrea_Appiani.jpg (Wikimedia Commons, acedido em 30/07/2015)
- [53] J.T. Hindmarsh, *CLB* **35** (2002)1-11
- [54] A. Lugli, A.K. Lugli, M. Horcic, *Hum. Pathol.* **36** (2005) 320-324
- [55] A. Lugli, I. Zlobec, G. Singer, A. Kopp Lugli, L.M. Terracciano, R.M. Genta, *Nat. Clin. Pract. Gastroenterol. Hepatol.* **4** (2007) 52-57
- [56] P. Kintz, M. Ginet, V. Cirimele, *J. Anal. Toxicol.* **30** (2006) 621-623
- [57] S. Forshufvud, H. Smith, A. Wassen, *Nature* **192** (1961) 103-105
- [58] H. Smith, S. Forshufvud, A. Wassen, *Nature* **194** (1962) 725-726
- [59] S. Forshufvud, H. Smith, A. Wassén, *Archiv. für Toxikologie* **20** (1964) 210-219
- [60] B. Weider, J.H. Fournier, *Am. J. Forensic. Med. Pathol.* **20** (1999) 378-382
- [61] P. Kintz, J.P. Goullé, P. Fornes, B. Ludes, *J. Anal. Toxicol.* **26** (2002) 584-585
- [62] Retrato de Ludwig van Beethoven por Joseph Karl Stieler (1820): <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beethoven.jpg> (Wikimedia Commons, acedido a 30/07/2015)
- [63] Afirmações de Walsh na conferência de imprensa a 17/10/2000 no U.S. Department of Energy's Argonne National Laboratory: http://www.sjsu.edu/beethoven/collections_exhibit/beethoven_hair/scientific_testing/testno2/press_conference/ (Beethoven Center, San Jose State University, acedido em 22/07/2015)
- [64] C. Reiter, *The Beethoven Journal* **22** (2007) 2-5
- [65] J. Eisinger, *Toxicol. Environ. Chem.* **90** (2007) 1-5
- [66] Retrato oficial de Andrew Jackson na Casa Branca por Ralph Eleaser Whiteside Earl (c. 1835): https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Andrew_jackson_head.jpg (Wikimedia Commons, acedido a 30/07/2015)
- [67] L.M. Deppisch, J.A. Centeno, D.J. Gemmel, N.L. Torres, *J. Am. Med. Assoc.* **282** (1999) 569-571
- [68] Imagem de Charles Francis Hall publicada em "Harper's New Monthly Magazine" (1862): https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cfhall_harpers.jpg (Wikimedia Commons, acedido em 30/07/2015)
- [69] F.K. Paddock, C.C. Loomis, A.K. Perkons, *N. Engl. J. Med.* **282** (1970) 784-786
- [70] F. Antommarchi, "Les derniers moments de Napoléon ou complément du mémorial de SainteHélène", Bruxelles: H Tarlier, Bruxelas, 1825
- [71] K.R. Henke, D.A. Atwood, *Arsenic in human history and modern societies*, in K. R. Henke (ed.) "Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment", 2009, 277-302
- [72] S. Bevan, R.S. Houlston, *QJM* **92** (1999) 5-10
- [73] Napoleon really was murdered; the weapon: "rat poison": <http://www.napoleonicsociety.com/english/2juina.htm> (International Napoleonic Society, acedido em 31/07/2015)
- [74] Fotografia de Ben Weider: <http://www.napoleonicsociety.com/images/poison2moyen.jpg> (International Napoleonic Society, acedido em 22/07/2015)
- [75] Carta enviada pelo FBI a Ben Weider: <http://www.napoleonicsociety.com/images/fbi.jpg> (International Napoleonic Society, acedido em 22/07/2015)
- [76] Comunicação oral de Pascal Kintz em Estrasburgo a 5 de Junho de 2005: http://www.napoleonicsociety.com/videos/le_doctor/conference_video.html (International Napoleonic Society, acedido em 31/07/2015)
- [77] J.A. Cookson, F.D. Pilling, *Phys. Med. Biol.* **20** (1975) 1015-1020
- [78] Vídeo da página do website do canal de televisão "History", dedicado à controvérsia existente em torno da causa da

morte de Napoleão Bonaparte: <http://www.history.com/topics/napoleon/videos/the-death-of-napoleon> (History, acessado a 03/08/2015)

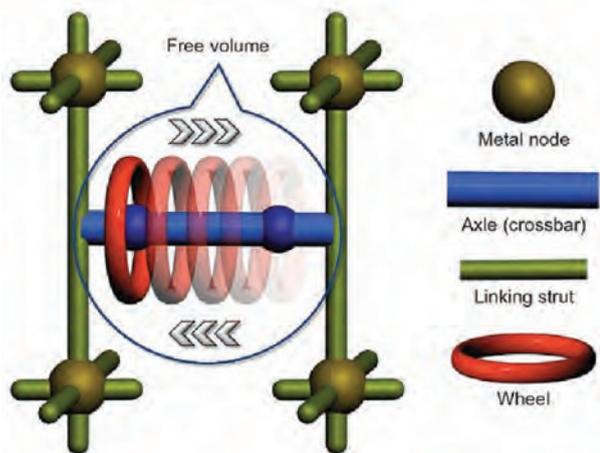
- [79] S.C. Antunes, A.C. Duarte, F. Gonçalves, R. Pereira, *CAPTAR: Ciência e Ambiente para Todos* **1** (2009) 136-146
- [80] J. Morton, V.A. Carolan, P.H.E. Gardiner, *Anal. Chim. Acta* **455** (2002) 23-34
- [81] J.C. Raposo, P. Navarro, A. Sarmiento, E. Arribas, M. Irazola, R.M. Alonso, *Microchem. J.* **116** (2014) 125-134
- [82] G. Chittleborough, *Sci. Total Environ.* **14** (1980) 53-75
- [83] M. Rabinowitz, G. Wetherill, J. Kopple, *Arch. Environ. Occup. Health* **31** (1976) 220-223
- [84] G. Chittleborough, B. J. Steel, *Sci. Total Environ* **15** (1980) 25-35
- [85] A. Capasso, A. Loizzo, S. Caroli, *Potentially toxic elements, pollution and hair*, in V.R. Preedy (ed.), "Handbook of hair in health and disease", Wageningen Academic Publishers, Holanda, 2012, 294-315
- [86] I. Obrusnik, J. Gislason, D. Maes, D.K. McMillan, J. D'Auria, B.D. Pate, *J. Radioanal. Chem.* **15** (1973) 115-134
- [87] P. Kintz, *Forensic Sci. Int.* **142** (2004) 127-134
- [88] Certificado de análise do material de referência ERM DB001: http://www.erm-crm.org/ERM_products/search/certificates/DB001.pdf (Joint Research Centre (JRC), European Commission, acessado a 09/09/2015)
- [89] R.F. Puchyr, D.A. Bass, R. Gajewski, M. Calvin, W. Marquardt, K. Urek, M.E. Druyan, D. Quig, *Biol. Trace Elem. Res.* **62** (1998) 167-182
- [90] J.N. Miller, J.C. Miller, "Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry", Prentice Hall/Pearson Education, Reino Unido, 2010
- [91] B. Magnusson, U. Örnemark (eds.), "Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics", 2014
- [92] A. Cruz, E. Filipe, O. Pellegrino, J.C.V. Oliveira, A.C. Baratto, S.P. de Oliveira, V.M.L. Mendoza (coordenação), "Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos fundamentais e gerais e termos associados" (1.ª versão luso-brasileira da 3.ª edição internacional do VIM) IPQ, INMETRO, 2012.
- [93] A. Menditto, M. Patriarca and B. Magnusson, *Accred. Qual. Assur.* **12** (2007) 45-47
- [94] Accuracy, Error, Precision, and Uncertainty: <https://www.nde-ed.org/GeneralResources/ErrorAnalysis/UncertaintyTerms.htm> (NDT Resource Center, acessado a 10/08/2015)
- [95] D.A. Bass, D. Hickok, D. Quig, K. Urek, *Altern. Med. Ver.* **6** (2001) 472-481

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

ROTAXANO INCORPORADO NUM MOF

Investigadores no Canadá incorporaram pela primeira vez um rotaxano numa rede metalo-orgânica (em inglês *Metal Organic Framework*, MOF), criando a possibilidade de desenvolvimento de nanotecnologias em estado sólido baseadas em arquiteturas moleculares interligadas mecanicamente.

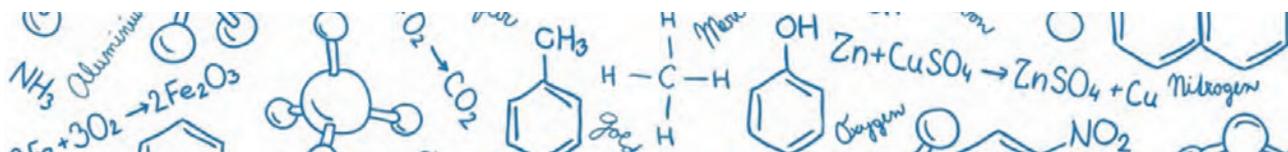
Desde que em 1991 foi reportado pela primeira vez um rotaxano em acção em solução, muitos sistemas moleculares interligados mecanicamente foram concebidos e sintetizados mostrando ser capazes de funcionar como máquinas moleculares. Um dos desafios mais importantes no desenvolvimento futuro desta química é o da organização destes sistemas moleculares- como organizar estas estruturas "inteligentes" em padrões ou em fases condensadas - uma vez que quase todos os exemplos reportados até à data têm sido caracterizados em solução, onde o movimento molecular é aleatório e incoerente. Recentemente, Kelong Zhu e colegas da Universidade de Windsor, Canadá, idealizaram uma forma de superar este obstáculo inserindo um rotaxano entre duas pontes num MOF.



Os investigadores argumentam que este arranjo origina um movimento regular e coerente do anel macrocíclico entre as duas pontes do MOF, uma característica que é difícil de alcançar em solução, e que é um passo crucial para a obtenção de dispositivos moleculares à escala nano no estado sólido, baseados em moléculas interligadas mecanicamente.

(adaptado de "Molecular shuttle slides into the solid state", <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/05/molecular-shuttle-slides-solid-state> e de K. Zhu, C.A. O'Keefe, V.N. Vukotic, R.W. Schurko, S.J. Loeb *Nat. Chem.*, 2015, DOI: 10.1038/nchem.2258)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)



IMPRESSÃO MOLECULAR EM CO₂ SUPERCRÍTICO: UMA ABORDAGEM VERDE NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS DE AFINIDADE

Raquel Viveiros, Teresa Casimiro*

LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa
teresa.casimiro@fct.unl.pt

Supercritical CO₂-assisted molecular imprinting: A green approach to the development of new affinity materials

– *Molecular Imprinted Polymers (MIPs) are not new! However, even though MIPs were reported for the first time by Polyakov, more than eighty years ago [1], molecular imprinting remains a very challenging field of research. In particular, in the last two decades we have been witnessing a renaissance of MIPs and the widening of their applications such as in purification, biosensors, catalysis or immunoassays. Herein we explain some of the reasons for the increasing interest on these, so simple yet so fascinating, materials. In addition, we show the MIPs that have been developed at REQUIMTE in the last years through the application of green chemistry principles, turning the materials and the synthetic process more sustainable in particular with the use of supercritical fluid technology.*

Os polímeros molecularmente impressos (MIPs) não são novos! No entanto, embora tenham sido reportados pela primeira vez há mais de 80 anos por Polyakov [1], a impressão molecular continua a ser uma área de investigação desafiante e de grande atividade. Em particular, nas duas últimas décadas, temos vindo a assistir a um renascimento dos MIPs e a um disseminar das suas aplicações, como por exemplo na área da purificação, biossensores, catálise ou ensaios imunológicos. Neste artigo esperamos conseguir explicar a razão do aumento do interesse nestes materiais tão simples mas tão fascinantes. Nos últimos anos temos desenvolvido novos MIPs no REQUIMTE aplicando os princípios de química verde, tornando os materiais e o processo de síntese mais sustentáveis, em particular utilizando tecnologia supercrítica.

INTRODUÇÃO

Os processos de reconhecimento molecular existentes na natureza têm sido uma fonte de inspiração no desenvolvimento de novos materiais sintéticos. Mecanismos de reconhecimento tais como proteína-DNA, RNA-ribossoma e antigénio-anticorpo são apenas alguns exemplos. O mecanismo de reconhecimento é mediado principalmente por interações fracas não covalentes, tais como ligações de hidrogénio, par-iónico, interações hidrofóbicas e associações dipolares, que governam a conformação estrutural de macromoléculas e influenciam a sua interação com outras moléculas. Os anticorpos naturais são produzidos pelo sistema imunitário para um antigénio específico. A sua capacidade de reconhecimento molecular compreende interações específicas que lhe permitem reconhecer seletivamente o antigénio, de forma complementar, tendo por base interações físicas e químicas. No entanto, as biomoléculas tendem a perder as suas propriedades de reconhecimento em ambientes abióticos, o que aliado ao seu elevado custo, limita a sua aplicabilidade. Daí o crescente interesse no desenvolvimento de recetores sintéticos que mimetizem este processo de reconhecimento molecular.

Os polímeros com impressão molecular (MIPs de *Molecular Imprinted Polymers*) são normalmente denominados de anticorpos plásticos (*plastic antibodies*), precisamente por mimetizarem o reconhecimento molecular à semelhança de

um anticorpo natural. Através da técnica de impressão molecular são criados sítios específicos em matrizes poliméricas, para uma determinada molécula para a qual se quer a afinidade (*template*), à semelhança do antigénio. Estes sítios são cavidades de elevada afinidade visto serem complementares ao *template* quer em funcionalidade química, quer em tamanho e forma. Dado o seu potencial podemos encontrar na literatura uma grande diversidade de aplicações para os MIPs tais como em processos de separação, em química analítica, na construção de sensores, em catálise, na descoberta de fármacos e em terapêutica, entre muitas outras.

A impressão molecular é uma técnica que envolve uma reação de polimerização reticulada, que é crucial para a formação dos sítios específicos na presença do *template*. Baseia-se essencialmente na formação de um complexo de estabilização entre cada molécula de *template* e os monómeros funcionais, que é imobilizado por meio da co-polimerização de um agente reticulante. O solvente utilizado, chamado o agente porogénico, tem também muita influência no processo já que governa não só a força das interações estabelecidas mas também influencia a morfologia do polímero e consequentemente a acessibilidade dos sítios e o seu desempenho. No final da reação é feita a extração das moléculas de *template* dos MIPs, libertando os sítios ativos para futuras aplicações. A Figura 1 mostra um esquema simplificado, geralmente aceite para a formação de um polímero com impressão molecular.



Figura 1 – Esquema simplificado do processo de impressão molecular: 1) Polimerização reticulada na presença do *template*; 2) extração do *template* no final da reação deixando o sítio ativo disponível; 3) na aplicação final os sítios ativos voltam a ligar-se à molécula de *template*

Como referido anteriormente, o agente reticulante é crucial no processo de impressão molecular pois imobiliza o complexo *template*-monómero funcional fazendo a impressão do *template* na matriz, e adicionalmente conferindo estabilidade mecânica ao polímero. É possível controlar o grau de reticulação o que faz com que a matriz possa ser mais ou menos reticulada, ou seja, mais ou menos flexível, o que conjuntamente com a natureza dos monômeros funcionais influencia as propriedades dos MIPs, como por exemplo a sua morfologia e a sua capacidade de responder a estímulos externos como a temperatura e o pH. A integridade dos sítios de ligação responsáveis pelo mecanismo de reconhecimento molecular requer geralmente uma estrutura rígida, com elevada densidade de reticulação, o que minimiza as possíveis conformações da matriz. No entanto, se for extremamente reticulado, a estrutura é demasiado rígida não permitindo a extração do *template* no final da polimerização. Daí ser muito importante um balanço ideal entre a rigidez e a flexibilidade da matriz [2]. Os sítios ativos devem ser suficientemente estáveis para manter a conformação do polímero na ausência do *template*, mas também suficientemente flexíveis para facilitar a difusão e o rápido equilíbrio entre a libertação e religação do *template* durante a sua aplicação.

Em 2014 Whitcombe *et al.* [3] publicaram uma revisão bastante exaustiva de artigos, artigos de revisão e livros publicados entre 2004 e 2011, que veio complementar o anterior que abrangia o período 1930-2003 [4]. Nesta publicação, e de acordo com as inúmeras aplicações reportadas, estabeleceram a definição mais atualizada de impressão molecular. Segundo estes autores, a impressão molecular consiste na construção de sítios ativos seletivos de afinidade para um determinado *template* num polímero sintético, onde esse *template* (que pode ser um átomo, ião, molécula, complexo ou uma estrutura molecular, iónica ou macromolecular, incluindo microrganismos) é usado de maneira a facilitar a construção de sítios de reconhecimento molecular específicos durante a formação de ligações covalentes num processo de polimerização ou policondensação. A subsequente remoção parcial ou total do *template* é necessária para que o processo de reconhecimento ocorra entre os sítios livres e as espécies alvo.

Entre 1930 e 1990 o número de publicações por ano foi muito baixo, mas a partir da década de 90 houve um aumento exponencial do número de publicações existentes na literatura. Entre 2004 e 2011 foram mais de 3750 publicações, só em língua inglesa, não contando com o *boom*

de publicações chinesas e patentes. As razões para este aumento prendem-se essencialmente com a criação de estratégias teóricas e computacionais que permitiram compreender melhor os mecanismos envolvidos no processo de impressão molecular e o aparecimento de novas estratégias sintéticas que permitiram o desenvolvimento de novos MIPs e a sua aplicação em diversas áreas.

Entre as muitas moléculas que têm sido utilizadas com sucesso como *template* em impressão molecular encontra-se em lugar de destaque o propranolol, usado tipicamente no tratamento da hipertensão. É o que se pode chamar o *template* perfeito, já que funciona sempre! A sua capacidade de estabelecer interações par-iónico e hidrofóbicas muito fortes leva a que seja muitas vezes escolhido como *template* modelo em numerosas publicações na literatura, o que não quer dizer que seja um bom modelo. No encontro internacional de impressão molecular (MIP 2010) quando um dos gurus da área, K. Haupt, se dirigiu à numerosa assistência e perguntou quem fazia ou já tinha feito MIPs de propranolol, a maioria levantou o braço. Daí a importância da química computacional na otimização dos melhores sistemas monómero-reticulante para cada *template*, de modo a haver uma otimização do processo de impressão molecular e conseqüente aumento da diversidade das suas aplicações. De salientar também o aumento significativo do uso de técnicas espectroscópicas para caracterização das interações monómero-*template*, tais como IR, UV-vis e NMR. Também a espectroscopia de Raman, *light scattering* e de RX têm sido cada vez mais utilizados, permitindo um maior conhecimento dos sistemas e levando a uma melhor otimização do processo de reconhecimento molecular.

Os MIPs são produzidos pelas técnicas convencionais de polimerização. Os métodos mais utilizados são a polimerização em *bulk*, “*multi-step swelling*” e em suspensão. Todas estas técnicas apresentam em comum duas grandes desvantagens: 1) são utilizadas grandes quantidades de solventes orgânicos durante a síntese; 2) tipicamente são obtidos blocos de polímero que têm de ser secos, partidos e peneirados, o que para além de tornar o processo muito moroso, leva à destruição de muitos sítios de ligação e à sua distribuição heterogênea, diminuindo conseqüentemente a *performance* do material. Por outro lado, as grandes vantagens dos MIPs são o facto de: i) apresentarem constantes de ligação comparáveis aos recetores naturais [5,6]; ii) serem capazes de suportar condições de pressão [7], temperatura e pH extremos [8], e utilizados nos mais diversos solventes orgânicos [9]; iii) serem mais baratos de sintetizar e poderem ser produzidos em grandes quantidades e com uma boa reprodutibilidade.

Existem essencialmente três tipos de abordagem na impressão molecular no que diz respeito às interações que se estabelecem entre o *template* e a matriz polimérica: covalente, não-covalente e semi-covalente. A impressão molecular covalente foi desenvolvida pela primeira vez por Wulff [10]. Utiliza *templates* polimerizáveis que possuem na sua estrutura a molécula para a qual se quer a afinidade. Estes *templates* reagem durante a síntese com os monómeros funcionais e reticulante ficando parte integrante do po-

límero. No final da síntese a molécula é removida da matriz deixando o sítio ativo bastante bem definido e disponível para futura religação covalente com o *template*. A grande vantagem desta abordagem é a elevada afinidade que se consegue obter. No entanto, a clivagem é por vezes bastante complicada, havendo também limitações no número de moléculas que podem ser molecularmente impressas desta forma sendo muitas vezes necessário a síntese de monómeros específicos. A abordagem não-covalente foi introduzida por Mosbach [11] e é atualmente a mais utilizada para a produção de matrizes de reconhecimento molecular, devido à sua simplicidade e facilidade de acesso e baixo custo dos monómeros comerciais utilizados. A eficiência dos MIPs preparados baseia-se na estabilização bem-sucedida dos complexos *template*-monómero (T:M) formados no início da polimerização, por meio de interações não covalentes tais como ligações de hidrogénio ou interações dipolo-dipolo. Depois do *template* ser extraído da matriz, a religação é conseguida através das mesmas interações não covalentes, proporcionando constantes cinéticas mais elevadas comparando com a impressão molecular covalente. A terceira abordagem mais utilizada é a impressão molecular semi-covalente que se inicia com um processo covalente durante a síntese, seguido de uma abordagem não covalente na aplicação do MIP [12].

Mayes e Whitcombe [13] reportaram de modo abrangente os monómeros funcionais tipicamente utilizados na impressão molecular não covalente e suas combinações, utilizadas na síntese de MIPs. Os monómeros mais comuns são o ácido metacrílico (MAA), o ácido acrílico (AA), 4-vinilpiridina (4-VPy), metacrilato de dimetilaminoetilo (DEAEMA), acrilamidas, metacrilato de 2-hidroxi-etilo (HEMA), etc., muito acessíveis e relativamente baratos. Os reticulantes mais utilizados são o etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), o trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM), divinilbenzeno (DVB) ou alguns reticulantes solúveis em água (por exemplo, etileno-bis-acrilamida).

O desenvolvimento de MIPs envolve a otimização de um número de variáveis experimentais que determinam o equilíbrio termodinâmico do sistema e, conseqüentemente, a especificidade da matriz para o *template*. Os parâmetros que têm de ser cuidadosamente otimizados são a escolha dos monómeros funcionais de acordo com a natureza do *template*, razão monómero:*template* (M:T), o grau de reticulação e o solvente da polimerização. A razão M:T tem uma grande influência no processo de impressão molecular não covalente, uma vez que os monómeros funcionais são tipicamente utilizados em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido de formação do complexo, o que resulta também na distribuição aleatória de grupos funcionais pelo polímero, levando a um aumento de sítios de ligação não específicos. Embora não exista uma correlação direta entre a quantidade de *template* introduzida na polimerização e a formação de sítios específicos, foi reportada uma ligeira redução no número absoluto de sítios de elevada afinidade quando são usados baixas concentrações de *template*. Por outro lado, elevadas concentrações levam a um aumento do número de locais de ligação de afinidade aleatória, au-

mentando interações não específicas [14,15]. O solvente porogénio tem também um efeito significativo na morfologia e propriedades de reconhecimento molecular dos polímeros, em particular no caso da abordagem não-covalente. O sucesso do processo depende das interações não covalentes estabelecidas durante a formação do complexo M:T. Se o solvente interferir demasiado nesta interação o sítio formado será menos eficaz. Além disso, é conhecido o efeito memória do solvente utilizado: o melhor desempenho em afinidade e seletividade do MIP é normalmente obtido no solvente utilizado na síntese [16].

APLICAÇÕES

Têm sido reportadas inúmeras aplicações para os MIPs: colunas de adsorção, extração de fase sólida, química analítica, cromatografia, membranas, sensores e biosensores, libertação controlada de fármacos, catálise, etc. Em 2010 foi reportado pela primeira vez a utilização de um MIP *in vivo* para captura de toxinas no sangue de ratos [17]. É um marco importante no desenvolvimento dos MIPs já que ilustra bem o nível de seletividade atingido e a sua potencialidade em aplicações biomédicas.

As crescentes restrições na legislação para o uso de solventes orgânicos tem levado a comunidade científica a uma busca cada vez maior de novos métodos de síntese que sejam mais limpos e sustentáveis. No que diz respeito aos polímeros com impressão molecular têm surgido recentemente alguns desenvolvimentos em torno de novos métodos mais limpos, por exemplo, usando água como solvente. No entanto, a água não é um bom solvente para impressão molecular, uma vez que são enfraquecidas as interações entre o monómero e o *template*, diminuindo a seletividade do MIP [16].

O uso de solventes orgânicos nos métodos convencionais de síntese de MIPs, aliado a uma legislação cada vez mais restritiva foram importantes incentivos ao aparecimento de novas estratégias, em particular na aplicação dos princípios da Química Verde [18]. Têm sido reportadas na literatura estratégias mais sustentáveis, como por exemplo o uso de microndas [19,20], ultrassons [21], líquidos iónicos [22,23] e dióxido de carbono supercrítico introduzindo melhorias no processo de impressão molecular tais como distribuição homogénea dos sítios específicos na matriz, controlo da morfologia, processos de síntese mais rápidos, processos menos intensivos com menor número de etapas, redução ou eliminação de solventes orgânicos do processo.

O LAQV-REQUIMTE (<http://www.requimte.pt/laqv/>) é um centro de investigação internacionalmente reconhecido na área de Química Verde, cuja missão é promover a investigação em química sustentável, promovendo os princípios da Química Verde e o uso de tecnologias e processos mais limpos com o objetivo de reduzir ou eliminar substâncias nocivas no desenho, produção e utilização de químicos.

Em 2006 a tecnologia supercrítica foi utilizada pela primeira vez aliada à impressão molecular [24] na síntese de

MIPs para libertação controlada de um fármaco para potencial aplicação em lentes de contacto. Desde então temos vindo a explorar no REQUIMTE o uso de dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) no desenvolvimento de novos MIPs para diversas aplicações.

SÍNTESE DE MIPs EM CO₂ SUPERCRÍTICO

Um fluido supercrítico é um gás em condições de temperatura e pressão acima do seu ponto crítico [25]. Tem propriedades intermédias entre líquidos e gases (Tabela 1), com difusividade semelhante a um gás, densidade semelhante a um líquido, e uma elevada compressibilidade.

Tabela 1 – Propriedades físicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos (adaptado da referência [26])

	Difusividade (cm ² /s)	Densidade (g/mL)	Viscosidade (Pa.s)
Gases	0,1	10 ⁻³	10 ⁻⁵
Fluidos supercríticos	10 ⁻³	0,3	10 ⁻⁴
Líquidos	5 x 10 ⁻⁶	1	10 ⁻³

Pequenas alterações de temperatura e pressão levam a um fácil controlo da sua densidade e conseqüentemente do seu poder solvente.

Em particular, o dióxido de carbono supercrítico possui várias propriedades que o tornaram o fluido supercrítico mais utilizado. Possui um ponto crítico muito acessível (temperatura e pressão críticas 31°C e 73 bar respetivamente), é obtido com elevada pureza, a baixo custo, e é um gás nas condições ambientais, o que significa que por simples despressurização do sistema é libertado como gás separando-se dos produtos. É um solvente GRAS (*Generally Recognized As Safe*) de acordo com a FDA [27], e considerado um solvente "verde" alternativo.

Nas últimas décadas, o scCO₂ provou ser um excelente meio para a síntese e processamento de polímeros, formação de estruturas porosas, impregnação de substâncias ativas em polímeros, formação de partículas [28-34], entre muitas outras aplicações. Embora tipicamente os polímeros e outras macromoléculas de peso molecular elevado, assim como materiais polares, não sejam solúveis em scCO₂, com exceção de compostos sililados e fluorados [35], os monómeros são normalmente muito solúveis. Para além disso, como os solventes orgânicos são normalmente solúveis em scCO₂, uma pequena quantidade de um solvente orgânico pode ser adicionado como co-solvente a fim de ajustar a polaridade do meio e ajudar na dissolução de moléculas mais polares. Isto significa que na fase inicial da polimerização o sistema é homogéneo, encontrando-se numa única fase, mas quando o polímero atinge um determinado limite de peso molecular precipita e é recolhido no interior do reator, típico numa reação heterogénea por precipitação. Dependendo da solubilidade do sistema (*template*, monómeros funcionais e reticulante) em scCO₂ podem ainda ser

realizados outros tipos de polimerização, como por exemplo, dispersão e emulsão, em que se utilizam estabilizadores de polimerização apropriados (surfactantes). O estudo do equilíbrio de fases do sistema é importante para a otimização das condições operacionais da síntese. Como na polimerização temos uma mistura multicomponente, efetuam-se normalmente estudos para determinação da curva de ponto de nuvem, os quais são realizados numa célula de volume variável, a composição e temperatura constantes. O sistema é comprimido por redução de volume até ser atingida uma única fase, ou seja, tudo homogéneo, seguido de incrementos de volume até se observar visualmente o início da separação das fases.

Tipicamente, um polímero é sintetizado em scCO₂ dentro de um reator de aço inoxidável equipado com um transdutor de pressão, agitação e janelas de safira para permitir a observação do seu interior (Figura 2a). De salientar que estas reações envolvem normalmente pressões até 340 bar pelo que têm de ser realizadas em equipamento de alta pressão e seguindo regras de segurança apropriadas.



Figura 2 – a) Reação de polimerização a decorrer numa célula de alta pressão; b) Aparência de um MIP; c) Imagem SEM

A polimerização dos monómeros típicos usados até agora na impressão molecular em scCO₂ tem iniciação radicalar, geralmente com AIBN, daí as reações serem realizadas a cerca de 65°C, a temperatura ótima de iniciação.

A tecnologia supercrítica já demonstrou ser uma alternativa viável e com potencial na preparação de MIPs em diversas aplicações. O scCO₂ como solvente no desenvolvimento de MIPs torna o processo mais sustentável mas também traz vantagens a nível da formação dos sítios específicos, já que sendo aprótico e apolar contribui para maximizar as interações M:T e permitir uma melhor estabilização dos complexos. Os polímeros são obtidos com morfologia controlada como pós secos, sem resíduos de solventes, evitando passos de secagem e purificação como nos métodos convencionais. No fim da polimerização a remoção da molécula do *template* da matriz polimérica é feita por extração usando scCO₂. O uso de fluidos supercríticos pode aumentar em dez vezes o coeficiente de difusão do *template* da matriz comparando com outros métodos de extração [36]. No caso da preparação de matrizes para libertação controlada de princípios ativos, o MIP pode ser impregnado com a dose terapêutica também em scCO₂, sem recorrer a solventes orgânicos.

Outra grande vantagem dos MIPs produzidos em scCO₂ é que apresentam uma boa *performance* em soluções aquosas, o que pode constituir uma boa alternativa à água no desenvolvimento de MIPs para aplicações em fluidos biológicos.

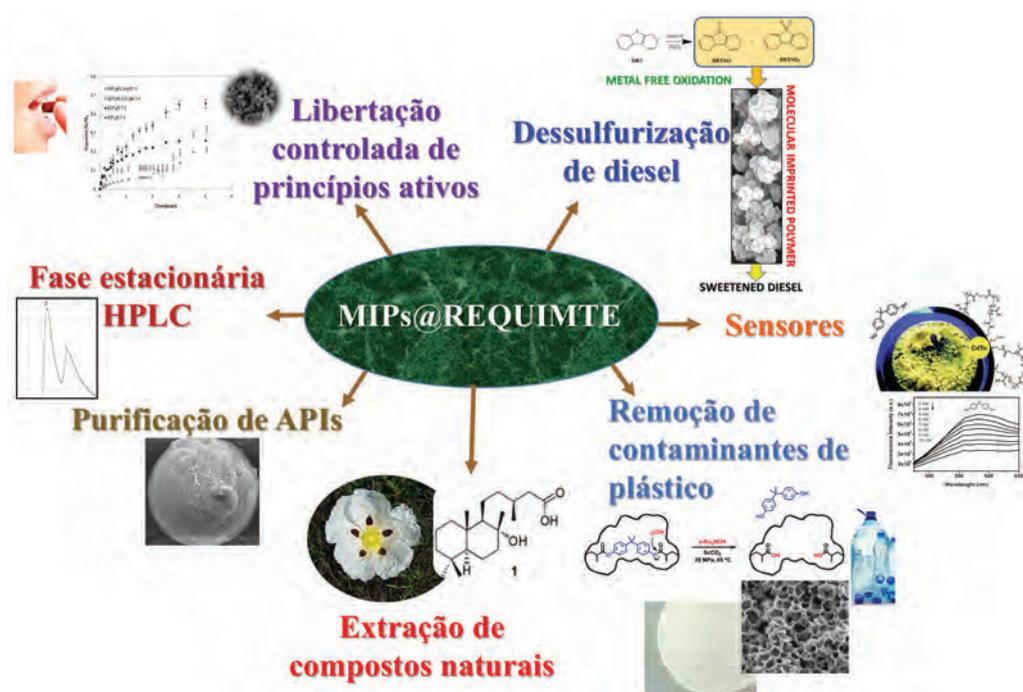


Figura 3 – Exemplos de aplicações dos MIPs sintetizados em $scCO_2$ [37-45]

A Figura 3 dá uma visão do tipo de MIPs já desenvolvidos utilizando tecnologia supercrítica.

Foram sintetizados polímeros com impressão molecular com afinidade para Boc-L-triptofano, que foram compactados em colunas de HPLC e testados na separação quiral. Os polímeros com impressão molecular apresentaram elevada afinidade para o *template*, comparativamente ao Boc-D-triptofano. A separação obtida na injeção da mistura racêmica, embora ainda não completa seria a necessária, por exemplo, para a separação enantiomérica por cromatografia de leito móvel [37].

Diferentes partículas de matrizes biocompatíveis com impressão molecular foram sintetizadas com o objetivo de serem testadas como sistemas de liberação controlada de fármacos. Foram obtidos MIPs com diferentes graus de reticulação, tendo-se conseguido baixar consideravelmente a reticulação do polímero, mantendo no entanto a sua capacidade de reconhecimento molecular. Este é um parâmetro adicional de otimização do processo de impressão molecular e que pode consequentemente permitir um melhor controle dos perfis de liberação de fármacos [38,39].

A abordagem semi-covalente foi testada pela primeira vez em $scCO_2$, em MIPs desenvolvidos para remoção de bisfenol A de ambientes aquosos. O MIP foi produzido utilizando como *template* o bisfenol A-dimetacrilato. O bisfenol A foi posteriormente clivado do polímero por hidrólise, obtendo-se um MIP com uma *performance* muito superior à do polímero sem impressão molecular e com uma seletividade muito superior comparando a sua capacidade de adsorção com moléculas análogas. Também foram preparadas membranas para reconhecimento de bisfenol A imobilizando partículas de MIP numa estrutura de PMMA por inversão de fases em $scCO_2$, demonstrando ser um pro-

cesso simples de conferir reconhecimento molecular a uma membrana com resultados muito promissores, tanto em testes estáticos de afinidade como em experiências dinâmicas de filtração com soluções de bisfenol A [40,41].

Um novo processo integrado de dessulfurização de *diesel* foi proposto, combinando a oxidação de produtos sulfurados existentes no diesel com a sua remoção usando um MIP com afinidade para os produtos oxidados [43].

Em colaboração com a Hovione, têm sido desenvolvidos polímeros para processos de purificação da indústria farmacêutica. Muito recentemente foram desenvolvidas partículas de grandes dimensões com uma camada de MIP à superfície (*core-shell*), para remoção de genotoxinas na produção de APIs em colunas de adsorção por ação da gravidade [44].

Foi também desenvolvido um sensor Quantum dot-MIP com reconhecimento molecular para bisfenol A para detecção de concentrações muito baixas (até 4 nM), em que o estado *off* do sensor (*quenching* da fluorescência) é conseguido quando o *template* se religa aos sítios ativos da matriz [45]. A elevada sensibilidade e seletividade do sensor para o bisfenol A comparativamente a uma molécula análoga, e o baixo limite de detecção obtido, torna-nos confiantes da ampla utilização destes materiais.

CONCLUSÕES

Os contínuos e rápidos avanços observados na área da impressão molecular irão com certeza resolver muitos novos desafios em áreas emergentes como é o caso da sua aplicação, por exemplo, em biossensores ou aplicações *in vivo*. Já demonstrámos a potencialidade da combinação da tec-

nologia supercrítica com a técnica da impressão molecular em diversas aplicações, mas acreditamos que ainda tem muito a oferecer no desenvolvimento de novos materiais de afinidade, em particular para as indústrias farmacêutica e biomédica.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a todos os colaboradores envolvidos no desenvolvimento dos MIPs e aos membros do *Group of Polymer Synthesis and Processing* do LAQV-REQUIMTE, e o apoio financeiro à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através do contrato Investigador FCT, IF/00915/2014 (TC) e projeto PTDC/QEQ-PRS/2757/2012. O LAQV-REQUIMTE é financiado pela FCT (UID/QUI/50006/2013) e cofinanciado pelo FEDER (POCI-01-0145-FEDER-007265). RV agradece a sua bolsa de doutoramento SFRH/BDE/51907/2012, à Fundação para a Ciência e Tecnologia e à HOVIONE FarmaCiencia SA.

REFERÊNCIAS

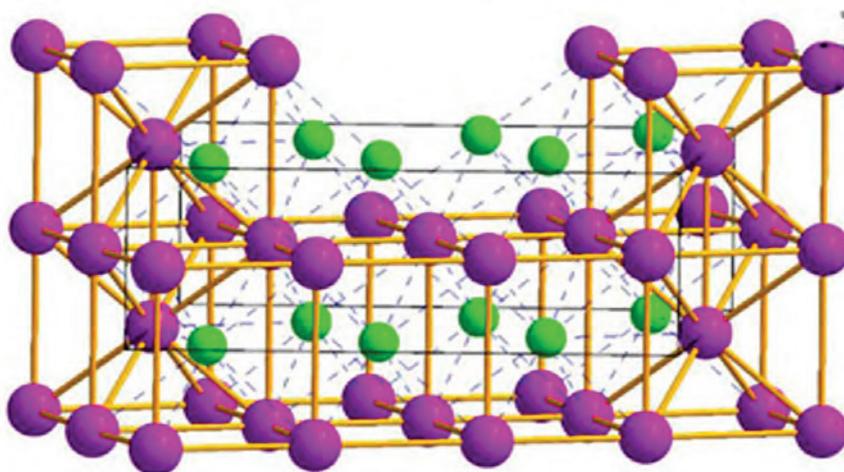
- [1] M.V. Polyakov, *Zh. Fiz. Khim* **2** (1931) 799-805
- [2] C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* **804** (2004) 231-245
- [3] M.J. Whitcombe, N. Kirsch, I. Nicholls, *J. Mol. Recognit.* **27** (2014) 297-401
- [4] C. Alexander, H.S. Andersson, L.I. Andersson, R.J. Ansell, N. Kirsch, I. A. Nicholls, J. O'Mahony, M.J. Whitcombe, *J. Mol. Recognit.* **19** (2003) 106-180
- [5] I. Chianella, M. Lotierzo, S.A. Piletsky, I.E. Tothill, B. Chen, K. Karim, A.P.F. Turner, *Anal. Chem.* **74** (2002) 1288-1293
- [6] Y. Hoshino, K.J. Shea, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3517-3521
- [7] C. Baggiani, G. Giraudi, F. Trotta, C. Giovannoli, A. Vanni, *Talanta* **51** (2000) 71-75
- [8] J. Svenson, I. A. Nicholls, *Anal. Chim. Acta.* **435** (2001) 19-24
- [9] A. Bossi, F. Bonini, A.P.F. Turner, S.A. Piletsky, *Biosens. Bioelectron.* **22** (2007) 1131-1137
- [10] G. Wulff, S. Schauhoff, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 395-400
- [11] M. Siemann, L.I. Andersson, K. Mosbach, *J. Agric. Food Chem.* **44** (1996) 141-145
- [12] N. Kirsch, C. Alexander, S. Davies, M.J. Whitcombe, *Anal. Chim. Acta* **504** (2004) 63-71
- [13] A.G. Mayes, M.J. Whitcombe, *Adv. Drug Del. Rev.* **57** (2005) 1742-1778
- [14] E. Yilmaz, O. Ramström, P. Möller, D. Sanchez, K. Mosbach, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1577-1581
- [15] I.A. Nicholls, K. Adbo, H.S. Andersson, P.O. Andersson, J. Ankarloo, J. Hedin-Dahlstrom, P. Jokela, J.G. Karlsson, L. Olofsson, J. Rosegren, S. Shoravi, J. Svenson, S. Wikman, *Anal. Chim. Acta.* **435** (2001) 9-18
- [16] C. Yu, K. Mosbach, *J. Mol. Recognit.* **11** (1998) 69-74
- [17] Y. Hoshino, H. Koide, T. Urakami, H. Kanazawa, T. Kodama, N. Oku, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 6644-6645
- [18] P.T. Anastas, J.C. Warner, "Green Chemistry: Theory and Practice", Oxford University Press: New York", 1998, p.30
- [19] J. Hou, H. Li, L. Wang, P. Zhang, T. Zhou, H. Ding, L. Ding, *Talanta* **146** (2016) 34-40
- [20] H. Yan, C. Yang, Y. Sun, K.H. Row, *J. Chromatogr. A* **1361** (2014) 53-59
- [21] N. Phutthawong, M. Pattarawarapan, *J. Appl. Polym. Sci.* **128** (2013) 3893-3899
- [22] K. Booker, C.I. Holdsworth, C.M. Doherty, A.J. Hill, M.C. Bowyer, A. McCluskey, *Org. Biomol. Chem.* **12** (2014) 7201-7210
- [23] H. Yan, C. Yang, Y. Sun, K.H. Row, *J. Chromatogr. A* **1361** (2014) 53-59
- [24] A.R.C. Duarte, T. Casimiro, A. Aguiar-Ricardo, A.L. Simplicio, C.M. Duarte, *J. Supercrit. Fluids* **39** (2006) 102-106
- [25] P. Jessop, W. Leitner (Eds) "Chemical Synthesis using supercritical fluids", New York, Wiley-VCH, 1999
- [26] W. Leitner, P.G. Jessop, "Handbook of green chemistry", vol.4: *Supercritical Solvents*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010
- [27] <http://www.fda.gov>
- [28] J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young, J.M. DeSimone, *Chem. Rev.* **99** (1999) 543-563
- [29] J. Jung, M. Perrut, *J. Supercrit. Fluids* **20** (2001) 179-219
- [30] M.R. Giles, R.M.T. Griffiths, A. Aguiar-Ricardo, M.M.C.G. Silva, S.M. Howdle, *Macromolecules* **34** (2001) 20-35
- [31] E. Reverchon, S. Cardea, *J. Supercrit. Fluids.* **40** (2007) 144-152
- [32] M. Temtem, T. Casimiro, A. Aguiar-Ricardo, *J. Membr. Sci.* **283** (2006) 244-252.
- [33] I. Kikic, F. Vecchione, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **7** (2003) 399-405
- [34] E. Reverchon, A. Antonacci, *Ind. Eng. Chem Res.* **45** (2006) 5722-5728
- [35] S.G. Kazarian, *Polym. Sci. C* **42** (2000) 78-101
- [36] A. Ellwanger, C. Berggren, S. Bayouth, C. Crencenzi, L. Karlsson, P.K. Owens, K. Ensing, P. Cormack, D. Sherrington, B. Sellergren, *Analyst.* **126** (2001) 784-792
- [37] M. Soares da Silva, E.R. Vão, M. Temtem, L. Mafra, J. Caldeira, A. Aguiar-Ricardo, T. Casimiro, *Biosens. Bioelectron.* **25** (2010) 1742-1747
- [38] M. Soares da Silva, F.L. Nobrega, A. Aguiar-Ricardo, E.J. Cabrita, T. Casimiro, *J. Supercrit. Fluids.* **58** (2011) 150-157
- [39] M. Soares da Silva, R. Viveiros, P.I. Morgado, A. Aguiar-Ricardo, I.J. Correia, T. Casimiro, *Int. J. Pharm.* **416** (2011) 61-68
- [40] M. Soares da Silva, R. Viveiros, M. Coelho, A. Aguiar-Ricardo, I.J. Correia, T. Casimiro, *Chem. Eng. Sci.* **68** (2012) 94-100
- [41] M. Soares da Silva, R. Viveiros, A. Aguiar-Ricardo, V.D.B. Bonifácio, T. Casimiro, *RSC Adv.* **2** (2012) 5075-5079

- [42] A.N.C. Martins, S.P. Simeonov, L.M.T. Frija, R. Viveiros, A. Lourenço, M. Soares da Silva, T. Casimiro, C.A.M. Afonso, *Ind. Crop. Prod.* **60** (2014) 226-232
- [43] J.P. Ferreira, R. Viveiros, A. Lourenço, M. Soares da Silva, A. Rosatella, T. Casimiro, C.A.M. Afonso, *RSC Adv.* **4** (2014) 54948-54952
- [44] Pedido de patente: PT107208, R. Viveiros, T. Casimiro, W. Heggie (HOVIONE): Micropartículas com afinidade para processos de purificação por ação da gravidade e método para a sua produção (2015)
- [45] A. Lourenço, R. Viveiros, A. Mouro, J.C. Lima, V.D.B. Bonifácio, T. Casimiro, *RSC Adv.* **2** (2014) 63338-63341

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

UM POUCO DE SAL PARA QUEBRAR PRINCÍPIOS BÁSICOS DA QUÍMICA

Continuando o seu trabalho anterior de há cerca de dois anos, em que investigaram o comportamento exótico do cloreto de sódio quando sujeito a pressões elevadas, Gabriele Saleh e Artem Oganov do Instituto de Física e Tecnologia de Moscovo apresentaram um modelo teórico que pode ser usado para prever as propriedades e comportamento dos halogenetos dos metais alcalinos com estequiometrias inesperadas, para além da conhecida estequiometria 1:1. O trabalho levou, nomeadamente, à descoberta de novas fases para o Na_3Cl e à evidência da existência de iões cloreto no estado de oxidação -2.



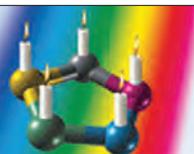
A descontinuidade entre as propriedades dos compostos à pressão normal e a pressões elevadas faz com que a previsão de propriedades a pressão elevada seja desafiante. Como os investigadores mostraram há cerca de dois anos, quando o cloreto de sódio é sujeito a uma pressão extrema, compostos tais como NaCl_7 e Na_3Cl tornam-se mais estáveis, violando a compreensão básica da estequiometria química, que “proíbe” estes compostos. Usando o algoritmo computacional desenvolvido pelo grupo, vários compostos A_3Y ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ e $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$ e Br) foram teoricamente sujeitos a pressões até 350 GPa. Nestas condições podem formar-se novos compostos (por ex. Na_4Cl_3) e alguns (K_3Cl e K_3Br) apresentam estruturas distintas relativamente aos análogos de sódio e lítio. Uma das observações mais incomuns foi o aumento do número de coordenação do cloro de oito para dez ficando, formalmente, com o estado de oxidação -2.

“Quebrar regras clássicas é muito divertido”, referiu Oganov. “Quando eu falei com os experimentalistas sobre as nossas previsões, pensaram que éramos loucos. Agora, eles não duvidam de uma única palavra!”. Parece que os livros didáticos precisam de ser reescritos...

(adaptado de “Rewriting the textbooks with a pinch of salt”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2016/02/high-pressure-salt-sodium-chloride-defies-chemical-textbook-principles>; G Saleh, A R Oganov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016) DOI: 10.1039/c5cp06026e e de W. Zhang, A.R. Oganov, A.F. Goncharov, Q. Zhu, S.E. Boulfelfel, A.O. Lyakhov, E. Stavrou, M. Somayazulu, V.B. Prakapenka, Z. Konôpková. *Science*, **342** (2013) 1502-1505)

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

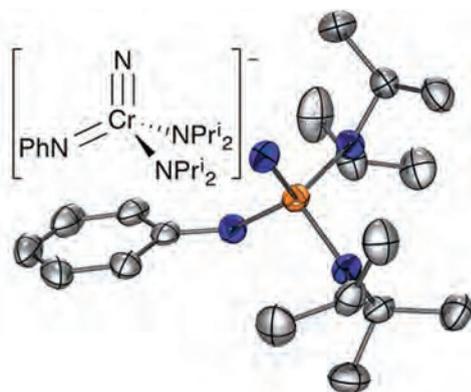
Celebrate **5** years



ChemistryViews

COMPLEXO COM LIGANDOS NITRETO, AMIDO E IMIDO

Uma equipa de investigadores nos EUA sintetizou e caracterizou o primeiro complexo contendo simultaneamente o ligando nitreto, amido e imido ligado ao mesmo centro metálico.



Quase 40 anos depois de Schrock e Clark terem reportado um complexo de tungsténio, $W(CBu^t)(CHBu^t)(CH_2Bu^t)$

(dmpe), com ligandos alquilo, alquilideno e alquilidino ligados ao mesmo centro metálico, foi agora sintetizado um complexo de crómio que, analogamente, contém ligações M-N simples, duplas e triplas envolvendo o mesmo átomo metálico.

O complexo obtido pela equipa liderada por Aaron Odom da Universidade Estadual de Michigan, $[K(cript-2.2.2)][NCr(NPh)(NPr^i_2)_2]$, mostrou ser nucleofílico, tendo exibido reactividade distinta perante vários electrófilos: alguns electrófilos reagiram com o ligando nitreto e outros com o ligando imido.

(adaptado de “First nitrido–imido–amido complex made, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2016/01/shrock-clark-nitrido-imido-amido-chromium-complex> e de E.P. Beaumier, B.S. Billow, A.K. Singh, S.M. Biros, A.L. Odom. *Chem. Sci.* (2016) DOI: 10.1039/C5SC04608D)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

CONFORMAÇÃO EM BARCO PROMOVE A FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES C-C

Investigadores norte-americanos forçaram aminas alicíclicas a adoptarem uma conformação em barco, termodinamicamente desfavorável, para formar ligações C-C num local pouco reactivo das moléculas.

A metodologia utiliza a conformação em barco dos substratos, promovida pela utilização de um catalisador de paládio e sob condições reaccionais adequadas, de forma a activar selectivamente as ligações C-H pretendidas. A equipa



As aminas alicíclicas têm um papel relevante na indústria farmacêutica pois estão presentes em inúmeros fármacos. No entanto, os métodos existentes para a funcionalização da ligação C-H em compostos heterocíclicos de azoto saturados, particularmente em locais distantes do átomo de azoto, permanecem extremamente limitados. Recentemente, uma equipa de investigadores liderada por Melanie Sanford da Universidade de Michigan usou uma abordagem transanular para promover a formação de ligações C-C em locais distantes do átomo de azoto em aminas alicíclicas.

demonstrou que esta abordagem pode ser utilizada para a síntese de novos derivados de várias moléculas bioactivas.

(adaptado de “Boat conformer launches new carbon bond-forming reaction”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2016/02/carbon-bond-forming-palladium-catalyst-amine-boat> e de J.J. Topczewski, P.J. Cabrera, N.I. Saper, M.S. Sanford. *Nature.* (2016) DOI: 10.1038/nature16957)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

Faça-se sócio da SPQ, receba o Boletim QUÍMICA e tenha acesso:

Às últimas notícias do mundo da Química ■ A artigos de relevo sobre a Química ■ A entrevistas com membros ilustres da Química ■ A uma agenda dos mais importantes eventos sobre Química aqui e além fronteiras.

QUE QUÍMICA! ENTRE O FASCÍNIO PELO PESSIMISMO E A HESITAÇÃO PERANTE O OPTIMISMO*

Sérgio P. J. Rodrigues

Centro de Química de Coimbra; Departamento de Química, Universidade de Coimbra

spjrodrigues@ci.uc.pt

What Chemistry! Between the Fascination with Pessimism and the Faltering Before Optimism – In the present work, some aspects of (supposedly) controversial contributions of chemistry to our world, as well as dilemmas raised by this science, are analyzed. From classical Haber and Bosch's synthetic fertilizers to the ozone hole and global warming, passing on the use of pesticides and the presence of plastics and microplastics in the ocean, different (optimistic and pessimistic) perspectives are tackled. Prejudices about natural, synthetic and artificial compounds and materials will also be discussed.

No presente trabalho são analisados alguns dos aspectos (aparentemente) controversos das contribuições da química para o mundo actual e dos dilemas levantados por esta ciência. Dos adubos sintéticos de Haber e Bosch ao *buraco de ozono* e aquecimento global, passando pelo uso de pesticidas e a presença de plásticos e microplásticos nos oceanos, serão abordadas diferentes perspectivas (optimistas e pessimistas) existentes actualmente. Serão ainda discutidos os preconceitos que existem hoje em relação aos compostos e materiais naturais, sintéticos e artificiais.

1. INTRODUÇÃO

No poema *Compost*, cujos versos *Que química!* se tomam emprestados para o título, Walt Whitman apresenta uma visão optimista da química, da natureza e da acção humana sobre a natureza [1]. No entanto, a partir de meados do século XX essa visão foi-se tornando cada vez mais pessimista, e, a partir dos anos 60, associada, por vezes [2], à publicação de “Primavera Silenciosa” de Rachel Carson [3], generalizou-se uma atitude que alguns autores têm classificado como de *quimiofobia* [4]. Mais recentemente, apesar dos grandes avanços na resolução de problemas como o do *buraco do ozono* e das melhorias claras na qualidade de vida das pessoas (veja-se, e.g., [5,6]), tornou-se quase senso comum o empastelamento da química com algumas visões catastrofistas globais do mundo (veja-se, e.g., [1,7]). No entanto, mais recentemente, um estudo da Royal Society of Chemistry [8] revelou uma atitude muito mais favorável do público.

Ao longo da história humana sempre existiram visões catastrofistas e optimistas. E sempre ocorreu o apogeu e o declínio de civilizações, muitas vezes sem qualquer correlação com essas visões. Também, quase sempre os homens sentiram que estavam no fim da história, não conseguindo prever as transições que se seguiram. A ciência, que no final do século XIX parecia acabada, pelo menos através da retórica progressista e positivista (mas também das visões pessimistas) foi enriquecida com um número impressionante de descobertas e invenções inimagináveis à altura. Actualmente, com a omnipresença e desenvolvimento sem precedentes da ciência e da tecnologia não estamos, no en-

tanto, muito melhor do que os nossos antepassados no que concerne a visões catastrofistas e optimistas e à capacidade de previsão do futuro. Temos, claro, modelos científicos cada vez mais sofisticados e rigorosos de previsão, mas como tememos estar, desta vez com muito maior *certeza científica*, mesmo no fim da história, esses modelos parecem ser definitivos, podendo, claro, não o ser. E, na verdade, paradoxalmente, quanto mais respostas encontramos mais perguntas surgem.

Para o habitante do início do século XX, morrer de gripe pneumónica, febre tifóide, difteria, tuberculose, ou de outras doenças comuns, ou até de causas vagas a que se atribuíam nomes como *apoplexia* era uma tragédia pessoal, claro, mas uma inevitabilidade. As deficientes condições de higiene e saneamento e a fome eram causas comuns de morte. No entanto, embora a esperança de vida fosse quase metade da actual, o crescimento da população mundial era já exponencial e começou a ser visto como uma ameaça à sustentabilidade do planeta.

Os problemas da fome e das doenças têm sido resolvidos de forma científica, com grande contribuição da química, embora as soluções existentes não estejam tão bem distribuídas pelo planeta como gostaríamos, ou em alguns casos acabem por criar novos problemas. Em qualquer dos casos, é indubitável que estamos actualmente muito melhor que no início do século XX (veja-se, e.g., [9]). No entanto, é consensual que existem actualmente muitos motivos para estarmos preocupados com o futuro (veja-se, e.g., [10]). Esta preocupação com o futuro do planeta é também um tema central na recente encíclica do Papa Francisco [11].

No presente texto irei referir um conjunto de aspectos, mais ou menos controversos, ligados à química directa ou indirectamente, os quais podem ser vistos de forma pessi-

* Baseado, em parte, na comunicação apresentada no Colóquio “Educação em Ciências” realizado nos dias 3 e 4 de Julho de 2015 no Museu da Ciência da Universidade de Coimbra para uma audiência maioritária de professores de Biologia e Geologia do ensino secundário.

mista ou otimista. Dada a complexidade dos temas abordados, o tratamento seguido é necessariamente resumido, incompleto e passível de conter imprecisões. No entanto, penso que vale a pena correr o risco de abordar estes temas, enfrentando a desinformação e as críticas que muitas vezes são dirigidas de forma injusta à química. Centro-me no descontentamento em relação à componente utilitária da química [2], deixando de fora outras discussões que desvalorizam a química por se apresentar – ou poder ser – uma ciência essencialmente aplicada e utilitária. Na verdade, a química, apesar de algumas dificuldades formais e históricas [2] – e todas as ciências as têm –, é sem dúvida uma ciência fundamental e humanista, enfrentando problemas científicos fundamentais, que não é redutível à física, nem tem como principal objectivo o utilitarismo ou o serviço às outras ciências.

2. DA UTILIDADE À POLUIÇÃO SEM PERDER DE VISTA A SUSTENTABILIDADE

A revolução dos plásticos e compostos sintéticos que ocorreu no século XX foi extremamente importante para o bem-estar da humanidade, e, o que pode parecer paradoxal, tem sido também importante para a sustentabilidade do planeta. De facto, muitos plásticos e compostos sintéticos vieram substituir usos que embora renováveis eram escassos, corriam o risco de se extinguir, ou eram pouco eficientes nos processos de produção. Entre os muitos exemplos [6], podemos referir os tecidos sintéticos que vieram libertar muitos espaços agrícolas para outros fins e o emprego de polímeros que vieram substituir o uso de peles e órgãos de animais, metais e madeiras. Ou ainda o fim da caça às baleias para se obter óleos, marfim e componentes de perfumes, ou da caça aos elefantes de onde se obtinha o marfim para fazer bolas de bilhar. Todos esses produtos foram substituídos por equivalentes sintéticos ou obtidos de outras origens mais sustentáveis, com a ajuda da química. Os plásticos e os aglomerados de madeiras vieram substituir muitos usos de madeiras exóticas e o desperdício insustentável de árvores. Também as quantidades de vanilina, índigo (corante usado nas calças de ganga), ácido ascórbico (vitamina C), e outros compostos que usamos não seriam sustentáveis se fossem obtidas de forma tradicional. Acrescente-se o tendencial uso mais eficiente e menos poluente dos combustíveis. No entanto, embora tendencialmente mais eficientes e, em teoria, mais sustentáveis, estes avanços redundaram no aumento da poluição. Porquê? O principal problema do século XX foi um aumento exagerado das quantidades produzidas e das necessidades, a par com o aumento da população, o que levou inevitavelmente ao aumento da poluição. Para além disso, muitas comodidades e descobertas criaram necessidades discutíveis, abriram o caminho para o consumismo moderno. Esses aspectos estão muito patentes no pessimismo da literatura do século XX (veja-se, e.g., [1,7]).

Um dos mais conhecidos e mediatizados problemas de poluição que enfrentamos são as grandes quantidades de plásticos que flutuam nos mares [12]. E o mais grave não são os plásticos intactos, ou os grandes fragmentos inestéticos

que fazem ilhas artificiais, ou que se acumulam nas praias paradisíacas, como as Maldivas, ou que são ingeridos e se prendem aos animais marinhos – embora todos esses problemas sejam preocupantes. O principal problema são os microplásticos [13], fragmentos minúsculos de plástico que resultam da degradação dos fragmentos maiores ou que foram parar aos oceanos já nessa forma (por exemplo vindos de cremes esfoliantes) e que aumentam a turvação dos oceanos, diminuem a luz das camadas inferiores do oceano, entre outros problemas. Saber como estes plásticos foram lá parar tem uma resposta mais ou menos surpreendente: foram lançados no litoral, ou caíram, ou foram atirados de barcos. Por isso, hoje em dia há um grande controlo sobre os barcos que circulam e uma procura activa de solução para este problema, para o qual a química fará parte da solução com certeza. Para além da redução drástica e da degradação natural tanto biológica como química, podem procurar-se soluções de recolha ou reciclagem local. Paralelamente, a química tem vindo a desenvolver plásticos que são mais sustentáveis e biodegradáveis, através dos conceitos e métodos da Química Verde [14].

Para além da sua importância óbvia para a vida, o mar é, em particular, uma fonte potencial e muito importante de novos compostos e novos medicamentos [15]. É uma trivialidade dizê-lo, mas há fortes razões económicas e científicas para se preservarem os oceanos.

Um material que costuma ser associado à química é o cru-de, ou petróleo em bruto, extraído em boa parte no mar e também transportado por mar. São, assim, tristemente célebres as *marés negras* resultantes de acidentes e fugas de petróleo. No entanto, uma análise das quantidades derramadas (ver Figura 1), mostra que estas têm vindo a diminuir, fruto do maior cuidado dos operadores, maior rigor da legislação internacional e, claro, pressão da opinião pública. Apesar disso, em 2010, ocorreu na Flórida um dos maiores acidentes de que há memória (assinalado a vermelho no gráfico).

A companhia petrolífera envolvida inicialmente recusou ajuda para em seguida reconhecer não ter capacidade para resolver o problema e, posteriormente, ser obrigada a aceitar as responsabilidades. Não sabemos se as coisas poderiam ter ocorrido de outra forma. Muitos dos processos seguidos para conter o petróleo, como o uso de surfactantes, poderão acabar por se revelar ainda mais prejudiciais e ainda vai demorar bastante tempo a normalizar a situação ambiental na região. A pressão da opinião pública foi bastante forte e as companhias sabem que actualmente não podem ter o público contra elas, em especial quando não há dúvidas sobre as suas responsabilidades. A esse propósito vale a pena referir um incidente de 1995 [17] bastante mais complexo, embora muito menos dramático em termos ambientais. Uma companhia que pretendeu afundar uma plataforma petrolífera em fim de vida foi alvo de um boicote generalizado e obrigada a desmantelar essa plataforma em terra. Além de ter ficado muito mais caro (o que não é relevante para o público), a principal questão é que não se ficou a saber se era ou não ambientalmente mais seguro

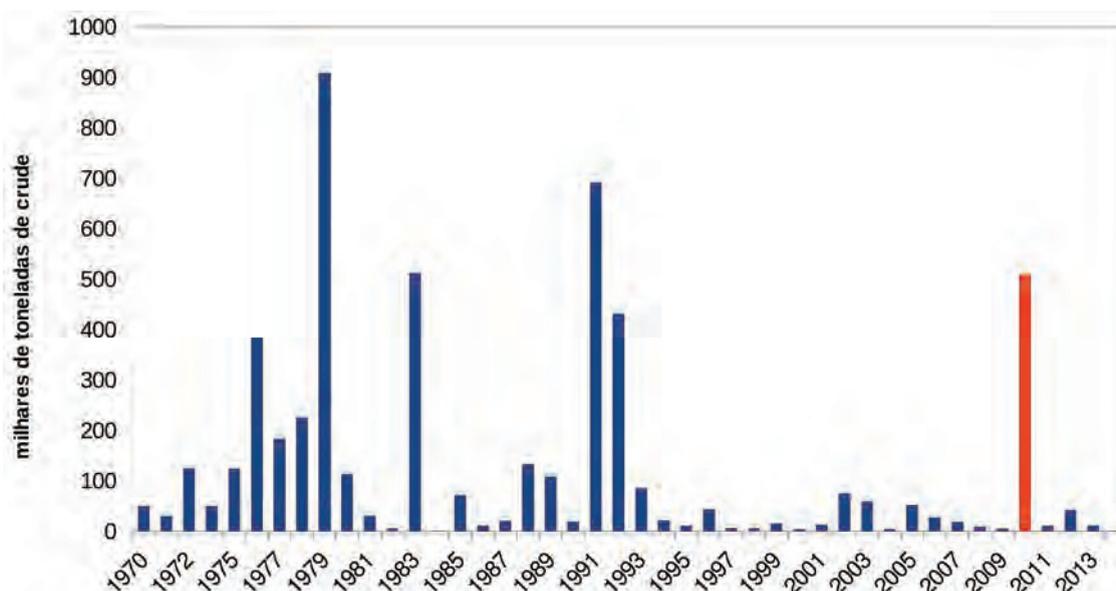


Figura 1 – Derrames de petróleo de 1970 a 2014 em milhares de toneladas de crude [16]

[17]. Entretanto, a União Europeia decidiu em 1998 que todas as instalações petrolíferas colocadas no mar teriam de ser completamente retiradas no final da sua utilização [18]. Mas nem tudo o que é afundado no mar parece ser considerado nocivo; recentemente foram afundados antigos barcos de guerra com o objectivo de servir de abrigo a peixes e atracção para mergulho recreativo [19].

Tentamos minimizar os derrames de petróleo, mas ainda não conseguimos viver sem ele. Todos os dias milhões de automóveis circulam pelas cidades, sendo estes a maior fonte de poluição das cidades. Mesmo com os catalisadores que minimizam os óxidos de nitrogénio e monóxido de carbono, os filtros de partículas e motores mais eficientes e otimizados. O problema é que são muitos carros (em Portugal cerca de dois milhões e seiscentos mil segundo dados do INE) e nem todos estão nas melhores condições; se a combustão fosse perfeita só sairia dos escapes água e dióxido de carbono. O fumo branco que se vê sair dos carros consiste essencialmente em gotículas de água e cada vez se vêem menos carros a libertar fumos negros e azulados, como era comum há décadas atrás. Também as chaminés das fábricas emitem fumos brancos de água em vez de fumos negros como acontecia antigamente. Os filtros, os catalisadores e outros desenvolvimentos estão a tornar as combustões dos derivados do petróleo mais eficientes, libertando quase só dióxido de carbono e água.

Infelizmente, o dióxido de carbono libertado de forma massiva por automóveis e algumas fábricas começa também a

ser prejudicial, contribuindo para o denominado *aumento do efeito de estufa*. Espera-se que os combustíveis fósseis tenham nas próximas décadas uma importância menor em termos energéticos, começando a ser substituídos por fontes renováveis. Uma das grandes esperanças é a chamada *economia do hidrogénio* [20]. No entanto, embora o problema dos motores a hidrogénio esteja resolvido, estão ainda longe de solução eficiente, prática e competitiva o armazenamento e produção de hidrogénio [20].

Em qualquer dos casos, como referido acima, as fábricas e indústrias químicas modernas, assim como os carros actuais mais eficientes, pouco têm que ver com o fumo e poluição de há décadas atrás. Devido aos catalisadores diminuiu drasticamente a *smog* que era causado pelos óxidos de nitrogénio. Os carros deixaram de usar gasolinas com chumbo na forma de tetraetilchumbo (Figura 2, 1), o qual era usado para aumentar o seu poder detonante desde a década de 1920, diminuindo assim drasticamente a exposição a este metal tóxico. Para além disso, a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos e outros compostos cancerígenos é limitada. Sendo assim, como se mantém o poder detonante das gasolinas? Por um lado com motores mais eficientes e por outro com novos aditivos. Em Portugal, as gasolinas têm até 15% de MTBE (éter metil-*terc*-butílico, Figura 2, 2) como aditivo.

Na sequência da apresentação foi colocada a questão dos combustíveis aditivados e simples. Com base nas concentrações anunciadas pelas empresas (nalguns casos com va-

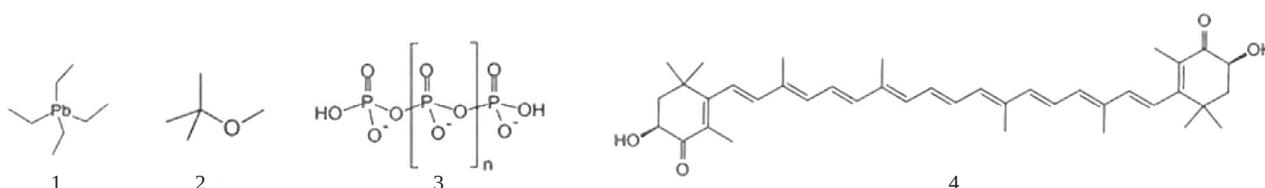


Figura 2 – Estruturas de algumas espécies químicas artificiais (1 tetraetilchumbo e 2 éter metil-*terc*-butílico) e naturais (3 polifosfatos e 4 astaxantina) referidas no texto

lores da ordem de 0,1-1,5 mg/L) indiquei que esses aditivos não poderiam, em princípio, ter grande influência nas propriedades dos combustíveis, mas é necessário ter mais informação. Infelizmente, nenhuma das empresas contactadas respondeu às questões que lhes coloquei.

3. PROBLEMAS E SOLUÇÕES GLOBAIS MAIS OU MENOS CONHECIDOS

Voltando à questão do dióxido de carbono emitido pelos automóveis, a maioria dos investigadores sobre o clima está convencida de que o aumento do efeito de estufa está relacionado com a actividade humana e com a combustão de hidrocarbonetos, mas há ainda 3% que têm dúvidas sobre isso [21]. Há ainda mais consenso sobre a ocorrência de um aquecimento global médio. Este apresenta, no entanto, flutuações. Por exemplo, grandes massas de gelo que estavam em fusão desde 1970 duplicaram de área de 2012 para 2013.

Um outro problema planetário é o do *buraco da camada de ozono* que se relacionou com os CFC (clorofluorocarbonetos) e levou ao abandono destes últimos e à sua substituição por outros compostos. Neste caso foi possível encontrar uma solução relativamente simples, não acontecendo o mesmo com o aquecimento global.

Embora sejam hoje reconhecidos como nocivos para a camada de ozono, os CFC foram uma invenção de grande importância que permitiu levar a refrigeração (o seu uso mais importante era nos frigoríficos) à generalidade da população. Com isso foram com certeza salvas muitas vidas através da diminuição das intoxicações alimentares e outras doenças. Curiosamente, o seu inventor foi o mesmo da gasolina com chumbo, Thomas Midgley, Jr. Este inventor não tinha qualquer possibilidade de suspeitar do problema do buraco do ozono, contrariamente à toxicidade do chumbo que era já bem conhecida.

Os gelos da Antártida revelam efeitos da industrialização humana, mostrando um aumento da presença de chumbo desde 1898 [22]. No entanto, essa descoberta não é por si só um indício de um problema ambiental preocupante. Embora as concentrações tenham aumentado para valores até cerca de 6 pg/g em relação ao valor médio de 2,12 pg/g de referência, os valores medidos são milhares de vezes inferiores ao *threshold limit value* (TLV) na água (0,01mg/L, correspondente a 10000 pg/g) e centenas de vezes inferiores ao do ar (0,5µg/m³). Estes valores contrastam tristemente com uma contaminação recente e muito preocupante das águas de consumo humano, devido a canalizações com chumbo numa localidade dos Estados Unidos [23], a qual atingiu valores milhares de vezes superior ao limite referido acima.

Embora não sejam em geral ameaças globais, os poluentes podem aparecer de onde menos se espera e terem dinâmicas e comportamentos paradoxais que têm de ser encarados de forma global e integrada. Em cidades muito arborizadas, por exemplo, podemos ter poluição devida aos com-

postos orgânicos voláteis emitidos pelas árvores que potenciam o aparecimento de ozono troposférico. O movimento das massas de ar leva poluentes para o topo dos Himalaias [24], local onde estes não são produzidos. Quantidades vestigiais (mas não perigosas para os animais) de diclorodifeniltricloroetano (DDT) mantêm-se ainda constantes nos pinguins do Antártico, embora tenham deixado de aparecer noutros animais, devido provavelmente ao contacto continuado dos pinguins com gelo com DDT acumulado [25]. Vários outros exemplos podem ser analisados. Quando se fala da determinação de quantidades vestigiais – como resultado do aumento do poder das capacidades analíticas da química – devemos verificar se há motivos de preocupação válidos e necessários e não cair no exagero daquilo que se poderia chamar a *falácia do microscópio*: olhar para algo que vemos ampliado como se fosse realmente enorme e não apenas como um objecto ou número que estamos a ver ampliado e em pormenor.

Existem outras ameaças à sustentabilidade do planeta e do nosso modo de vida que são menos conhecidas, mas não menos importantes, como as quantidades limitadas de alguns elementos (ver, *e.g.*, [26]). De entre esses, o mais crítico é o hélio que se escapa para fora da atmosfera e que é necessário num grande número de equipamentos. Outros exemplos são o neodímio, importante para os magnetes das eólicas e carros eléctricos, índio e gálio, para um grande número de utilidades, e o fósforo, tão necessário na agricultura. No entanto, nestes últimos casos uma reciclagem mais eficiente poderá ser a solução.

Uma questão recorrente é a da capacidade que temos para alimentar todas as pessoas no planeta de forma sustentável (ver, *e.g.*, [27]). Esta questão é complexa, mas talvez menos dramática do que é muitas vezes posta. Devemos além disso olhar para o passado, em particular para o início do século xx. A população crescia de forma exponencial e os recursos agrícolas, em especial os adubos, pareciam estar a esgotar-se. A descoberta dos adubos sintéticos por Haber e Bosch veio, segundo estimativas [5], salvar da fome quase três mil milhões de pessoas. Paralelamente ocorreu um grande aumento da esperança de vida média devido, não só às melhores condições de alimentação como ao tratamento de águas, saneamento, higiene, vacinas e novos medicamentos. Na Figura 3 apresentam-se estimativas de vidas salvas devido a avanços científicos. A vermelho indicam-se aqueles que têm maior relação com a química. Note-se como a invenção dos adubos sintéticos, o tratamento das águas ou as vacinas têm muito maior impacto do que a descoberta dos antibióticos.

Voltando à questão do aumento da população, parecem já haver sinais de abrandamento, e não apenas no ocidente, onde nas últimas décadas está em regressão. Para isso tem concorrido a melhoria das condições de vida, maior liberdade das mulheres e cultura média humanas. Em termos químicos, a revolução dos contraceptivos que ocorreu a partir dos anos 1960 [6], terá provavelmente um contributo decisivo para a estabilização da população.

A esse respeito, tem sido levantada a questão dos estrogénios nas águas, os quais nos EUA se demonstrou re-

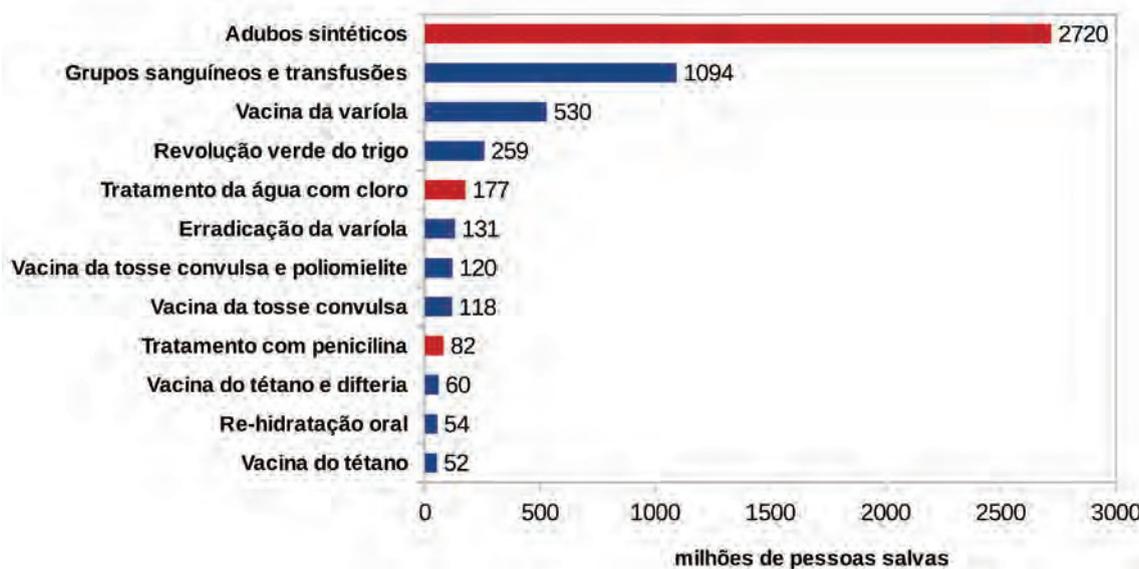


Figura 3 – Estimativa do número de vidas salvas devido a avanços científicos [28]

centemente não terem origem nos contraceptivos orais sintéticos [29]. É preciso notar, como referido acima, que actualmente temos meios de análise muito poderosos que permitem detectar quantidades vestigiais de estrogénios e que, por outro lado, os agregados populacionais grandes acabam por ter uma pressão elevada sobre os cursos de água, através dos sistemas de saneamento. Uma outra revisão recente [30] refere valores inferiores à *predicted no-effect concentration* de 0,1 ng/L em mais 99% das águas analisadas. Fonseca *et al.* [31] analisaram as águas de quatro efluentes de centrais de tratamento de águas residuais portuguesas e detectaram valores da ordem de 0,1-0,7 µg/L para vários tipos de estrogénios sintéticos. Embora dignas de atenção, estas concentrações estão sujeitas a diluições que as aproximarão dos valores referidos acima. É também de notar que actualmente existem muitos estudos e desenvolvimentos tendentes a neutralizar quantidades vestigiais tanto de estrogénios como de antibióticos e pesticidas nas águas residuais.

4. NATURAL OU ARTIFICIAL, BIOLÓGICO, QUÍMICO OU HUMANO?

O escaravelho vermelho é uma praga das palmeiras que as leva à morte. Há um fungo que está a matar as rãs em todo o mundo. O escaravelho longicórneo transporta um nemátodo que mata os pinheiros. O comportamento destes seres naturais mostra-nos que a natureza não é boa nem má. A natureza é como é, e, abandonada a si própria pode seguir caminhos que não nos agradam. Nós humanos, por outro lado, agimos sobre a natureza para a explorar e alterar e também para corrigir situações que identificamos como problemas. Nos casos acima com pesticidas químicos ou tratamentos biológicos.

O desenvolvimento da agricultura moderna com os adubos e pesticidas sintéticos e o melhoramento das espécies permitiu uma muito maior produtividade, de forma a se alimentarem muito mais pessoas, sem que a área cultivada tenha aumentado muito no último século. No entanto, cada

uma das palavras da frase anterior tem sido alvo das mais acesas discussões científicas e ideológicas.

A utilização dos adjectivos *orgânica* ou *biológica* e *química* para a agricultura, assim como o comportamento dos agricultores envolvidos, tem muitos aspectos ideológicos [32]. Essa dicotomia é enganadora por não ser simétrica e penaliza de forma desnecessária a química. De facto, a expressão *agricultura integrada*, que corresponde a um conjunto de (boas) práticas agrícolas obrigatórias por lei, dá actualmente melhor conta da situação. A agricultura biológica tem também um conjunto de práticas e leis associadas e, em alguns casos, é permitido o uso de tratamentos ditos químicos como os do enxofre, caldas de cobre, permanganato, entre outros. Por outro lado a agricultura integrada pode e deve incorporar, sempre que possível (veja-se à frente), as boas práticas biológicas e tem como regra a integração dos tratamentos químicos.

É curioso que a agricultura biológica seja, nos Estados Unidos, cerca de 30% mais rentável do que a agricultura química, embora a sua produtividade seja pelo menos 30% mais baixa [32]. É, no entanto, preciso notar que nos Estados Unidos apenas 1% (e na Europa ainda menos) da agricultura é biológica e que provavelmente um grande aumento desta prática traria problemas de produtividade, aumento dos espaços ocupados, entre outros. Press *et al.* [32] referem, em particular, a questão da lavra dos terrenos que na agricultura química é mínima para preservar os solos, sendo acompanhada pelo uso de herbicidas, enquanto que na agricultura biológica se faz uma lavra mais profunda e há monda de ervas, actividades que, por um lado, envolvem mais mão-de-obra e pelo outro obrigam a rotatividade e outras práticas que diminuem a produtividade. Para complicar ainda mais o debate, estudos recentes parecem mostrar que não há ganhos de biodiversidade com a agricultura biológica [33].

O debate sobre o uso de herbicidas é muito polarizado, em especial quando se estende às colheitas envolvendo OGM

(organismos geneticamente modificados), mais em particular plantas que são modificadas geneticamente para resistir a herbicidas como o glifosato (permitido nos EUA, mas não na UE), com grande focagem dos grupos activistas no *Roundup* da Monsanto. Está fora do âmbito deste texto discutir a problemática complexa dos OGM, embora a consulta da literatura científica pareça mostrar que não existem provas concretas de que os OGM sejam mais nocivos para os humanos do que muitas das plantas naturais que consumimos. No entanto, a partir daí o debate deslocou-se para uma multitude de aspectos: o receio legítimo de contaminações genéticas futuras, dado que muitos microorganismos podem trocar material genético com os OGM ao mesmo tempo que têm uma evolução biológica rápida, o controlo da propriedade intelectual das sementes de OGM e o controlo supostamente exercido sobre os agricultores e colheitas, a hipotética ligação entre o autismo e o glifosato, entre muitos outros aspectos que têm sido alvo de abundante literatura e debate público e científico.

O glifosato foi associado ao autismo (veja-se, *e.g.*, [34]). Mas o autismo tem também sido “associado” a muitas outras coisas (basta consultar a *internet* para encontrar dezenas de possibilidades) como a alimentação com glúten, as ecografias, as vacinas (associação com efeitos sociais catastróficos e, sabe-se agora, incorrecta), o mercúrio e até o uso de perfumes. O problema destas associações é que correlação não significa causalidade e que para piorar as coisas os dados usados são por vezes enviesados de forma consciente ou inconsciente com base nas crenças dos autores. Cory Doctorow [35] mostra, por exemplo, no seu blogue, usando dados públicos, que se pode associar o autismo ao consumo de alimentos de agricultura biológica!

A literatura científica e os relatórios técnicos sobre os OGM e o glifosato são inúmeros, sendo impossível de os resumir neste texto. No entanto, como em todos os assuntos delicados que aqui refiro, é necessário espírito crítico e analisar as fontes originais e verificar a sua credibilidade com o máximo cuidado. A generalidade dos estudos mostra que o glifosato é um pesticida que não apresenta riscos significativos para os humanos [36] e que não apresenta efeitos mensuráveis no sistema reprodutor [37], mas é possível encontrar estudos que afirmam o contrário, ou que levantam essa possibilidade (o que não é o mesmo que confirmá-lo). Há, no entanto, que referir que este assunto levanta alguma preocupação a que a União Europeia tem estado atenta. Um trabalho de Séralini *et al.* [38] que apontava para efeitos tóxicos de longo prazo dos OGM foi retirado pela revista original – embora republicado em 2014 noutra [38] – contra a vontade dos autores, depois de bastante discussão, e com a falta de aprovação da comunidade científica (veja-se *e.g.* Portier *et al.* [39]), por não haver indícios de fraude ou má conduta por parte dos autores.

Muitos dos actuais pesticidas são baseados em compostos naturais. Os neonicotinóides na nicotina do tabaco, os piretróides nas piretrinas dos crisântemos, entre muitos outros.

Mais uma vez é impossível resumir aqui toda a bibliografia e dados técnicos existentes sobre o assunto. Actualmente, os pesticidas são aprovados de forma condicional e só podem ser usados em condições muito específicas e reguladas. E é obrigatório que o seu uso seja realizado em regime de protecção integrada. Para serem aprovados têm de ter tempos de persistência no ambiente limitados e ter toxicidade controlada e conhecida. Os pesticidas que são especialmente tóxicos para os organismos marinhos são proibidos junto de cursos de água. E quando se descobre uma toxicidade particular (*e.g.*, para com as abelhas) são retirados do mercado.

A seguir à fome e má nutrição, a malária é actualmente a maior causa de morte no mundo [40]. E já foi assim no século XX, em que ultrapassou as vítimas das guerras e da febre pneumónica. Até meados do século XX a malária esteve presente nas regiões temperadas junto aos rios em Portugal e Itália, por exemplo. Para combater esta doença recorreu-se a medicamentos e à eliminação do mosquito portador. No que concerne aos medicamentos usou-se inicialmente a quinina e actualmente usam-se misturas de cloroquina e artemisinina. No entanto, o microorganismo tem ganhado resistências e começa a ser urgente encontrar novos medicamentos. No que respeita ao mosquito, a drenagem dos pântanos e especialmente o uso de insecticidas foi fundamental. De entre estes, o famoso DDT foi o principal responsável pelo desaparecimento do mosquito nas regiões temperadas. Entretanto exagerou-se no uso do DDT e outros insecticidas, o que foi denunciado por Rachel Carson em “Primavera Silenciosa” [3]. A indústria química reagiu de forma desproporcionada e as posições extremaram-se, tornando-se difícil avaliar correctamente a situação. Na verdade, não há hoje dúvida de que o uso do DDT e outros insecticidas era de facto até aos anos 1960 exagerado. No entanto, a diabolização e banimento do DDT privou, em parte, o mundo de um insecticida que sabemos hoje não é tão perigoso como apresentado na altura (veja-se, *e.g.*, [6]). E muitos anos depois da publicação do livro ainda encontramos autores que vêm em *Primavera Silenciosa* e na diabolização do DDT uma fraude científica que teve enormes custos humanos [41]. No entanto, nos anos 1960 o mosquito começava já a apresentar resistência ao DDT e por isso a sua utilidade começava a ser limitada. Também a sua elevada persistência (da ordem das dezenas de anos) nos solos, águas e gelo nos faz ter a certeza de que o tempo do DDT passou.

Primavera Silenciosa é um livro ainda muito citado (embora pouco lido) que é apresentado como a obra fundadora do movimento ecologista moderno. Para além da retórica e de algum exagero, ou dados ultrapassados, encontramos em Carson [3] afirmações que poderiam estar num qualquer manual de agricultura e protecção integrada: *Não me proponho afirmar que os insecticidas químicos nunca devem ser usados. Mas afirmo que pusemos produtos químicos de grande potencial venenoso e biológico, de forma indiscriminada, nas mãos de pessoas ignorantes da sua capacidade de causar danos [...]*.

5. A QUÍMICA QUE SÓ VEMOS QUANDO ALGO PARECE CORRER MAL

A partir dos anos sessenta a indústria química mundial abandonou o optimismo, sentiu-se como que injustiçada e procurou tornar-se invisível, já que continuava a ser imprescindível. Por exemplo [2], o slogan da Dupont que era *Better things for better living ...through chemistry* perdeu o *...through chemistry*, em 1982, ficando apenas *Better things for better living* e tornou-se, a partir de 1999, *The miracles of science*. A química, como ciência, começou também a sofrer os efeitos dessa invisibilidade e da hostilidade inconsciente do público. Químico tornou-se sinónimo de algo venenoso, que faz mal e que não é natural. A comunicação social e muitos dos *ecologistas de serviço* (alguns deles sociólogos ou da área da literatura) fazem o mesmo. E no entanto as coisas mais venenosas que conhecemos não são artificiais, são naturais, como a toxina do botulismo. Os aditivos alimentares são testados e controlados e, quando se verifica que causam alergias, são banidos ou é incluído no rótulo essa informação.

Há muita informação negativa a circular sobre compostos (químicos) em geral. Mas quando a informação é positiva já não são *químicos*: são vitaminas, hormonas, produtos naturais, antioxidantes; às vezes uma molécula com um adjectivo ou outras formas de evitar a palavra *química*.

As quantidades vestigiais de tudo são rigorosamente controladas e isso leva-nos a uma espécie de *paradoxo da informação* relacionado com a *falácia do microscópio*. Quanto mais sabemos sobre uma coisa mais parecemos temê-la. Saber que um alimento tem isto ou aquilo é melhor que não saber que tem uma bactéria perigosa!

As nossas capacidades analíticas são hoje tão precisas que podemos chegar a resultados incríveis. O que vemos não é a ponta de um *iceberg*, é um cristal de gelo aumentado! Mais de metade das notas americanas apresentavam num estudo vestígios de cocaína! Um outro estudo permitiu associar toxinas ambientais ao estatuto socioeconómico [42]: os ricos têm mais mercúrio devido às ostras e os pobres cádmio e vestígios de plásticos.

Aspectos particulares e relativamente menores são importantes, e não raras vezes elucidativos, para procurarmos entender o nosso mundo e projectar o futuro. Muitos dos debates centram-se em assuntos irrelevantes ou são monopolizados por não-especialistas e por pessoas com demasiadas certezas, quando em geral sabemos muito menos do que acreditamos saber. Um exemplo de uma polémica recente é o dos polifosfatos (Figura 2, 3) na conservação de peixe, em especial de bacalhau, assunto sobre o qual existe razoável bibliografia especializada. Refiro aqui apenas que se trata de um polímero natural que existe nas células [43] e que o problema parece ser mais económico (o peixe demora mais tempo a secar) do que de saúde ou ambiental. A *internet* e os *media* abundam de alarmes exagerados e supostos perigos. A isso juntam-se os nossos preconceitos, crenças e gostos. Por exemplo, o peixe de aquicultura

pode ser menos saboroso do que o peixe selvagem e ser alimentado com comida processada, mas é potencialmente mais sustentável que a pesca de arrasto intensiva. Ainda há pouco tempo circulava mais um aviso sobre os perigos do salmão de aquicultura que era alimentado com *um composto derivado do petróleo, que obviamente só poderia ser cancerígeno*. Analisada a questão verifica-se ser um composto antioxidante natural presente nos camarões e outros animais – a astaxantina (Figura 2, 4) – em nada diferente do natural, senão que é obtido de forma semi-sintética. E se este composto pode ser suspeito de ser cancerígeno ou tóxico, é-o tanto como o de origem natural. Na verdade, a natureza abunda de compostos tóxicos naturais. E quanto à obtenção sintética de compostos que existem na natureza, esse é em geral um caminho sustentável, como referido acima. A maior parte da vitamina C, vanilina (responsável pelo aroma a baunilha) e muitos outros compostos que usamos é de origem sintética.

Na sequência da apresentação foi colocada a questão pertinente de onde encontrar informação fidedigna sobre aditivos, conservantes e compostos químicos que estejam presentes, por exemplo, em formulações, ou que nos tenham dito (em geral em *e-mails* alarmistas sem fundamento) que são nocivos ou até muito bons para qualquer coisa. Primeiro, se o composto é suspeito já foi alvo, com certeza, de um grande número de estudos, artigos científicos ou relatórios e estes aparecem normalmente na internet. Revistas científicas, ou organizações como a FDA e a UE são em geral de confiança, mas é preciso espírito crítico e paciência. Também a Wikipedia, especialmente se acompanhada de citações fidedignas, pode ser uma fonte de informação (a usar com espírito crítico também). Se só aparecem dados em blogues, fóruns de discussão ou até no Facebook, ou outras redes sociais (e com links para páginas sem credibilidade) dificilmente a informação terá algum fundamento. A UE tem um sítio com informações sobre produtos químicos e ambiente, o REACH (http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_en.htm).

6. CONCLUSÕES

Os aspectos químicos complexos e controversos que nos rodeiam podem ser abordados de forma pessimista ou optimista mesmo (e principalmente) se estivermos na presença de dados objectivos e quantitativos. O autor deste texto, acredita que a abordagem optimista (embora realista e crítica) é com certeza a mais sensata. No que concerne ao aspecto particular dos denominados *produtos químicos*, devemos evitar a *falácia do microscópio* atribuindo mais importância aos aspectos qualitativos (por exemplo, ter sido detectada uma determinada toxina) que aos aspectos quantitativos (a concentração da toxina ser tão baixa que não tem qualquer efeito). Em termos gerais, a química continuará a ter um papel importante na resolução de muitos dos problemas que o nosso mundo enfrenta hoje e na criação de novas soluções. Por exemplo, através de modos de obter e armazenar energia de forma mais eficiente e sustentável e da descoberta ou invenção de novos medicamentos e materiais. Para além dos clássicos 3R da *Redução*,

Reutilização e Reciclagem, a química, através da Química Verde, tem ainda para oferecer mais 2R a *Reformulação dos processos* e os *Recursos alternativos*.

AGRADECIMENTOS

Agradeço o financiamento da Fundação para a Ciência e a Tecnologia através do Centro de Química de Coimbra (Unidade 313). Agradeço também às Professoras Celeste Gomes e Isabel Abrantes o convite para o encontro que originou este texto.

REFERÊNCIAS

- [1] S.P.J. Rodrigues, “Jardins de Cristais. Química e Literatura”, Gradiva, Lisboa, 2014
- [2] B. Bensaude-Vincent, J. Simon, “Chemistry: The Impure Science”, 2nd Revised edition, Imperial College Press, London, 2012. Uma parte das problemáticas discutidas no presente texto são abordadas com muito mais pormenor neste livro.
- [3] R. Carson, “Primavera Silenciosa”, Pórtico, Lisboa, 1962
- [4] J. Emsley, “Vanity, Vitality, and Virility: The Science behind the Products You Love to Buy”, Oxford University Press, Oxford, 2004
- [5] B. Woodward, J.N. Shurkin, D. Gordon, “Scientists greater than Einstein: the biggest lifesavers of the twentieth century”, Quill Driver Books, Fresno, 2009. Informação adicional no sítio <http://www.scienceheroes.com> (acedido a 5/1/2016)
- [6] P. Le Couteur, J. Burreson, “Napoleon's buttons – 17 molecules that changed history”, Jeremy Tarcher/Penguin, New York, 2003
- [7] J. Schummer, B. Bensaude-Vincent, B. Van Tiggelen, “The Public Image of Chemistry”, World Scientific Publishing, Singapore, 2007
- [8] Royal Society of Chemistry, “Public attitudes to chemistry”, Relatório disponível no sítio <http://www.rsc.org/campaigning-outreach/campaigning/public-attitudes-chemistry/> (acedido a 2/10/2015)
- [9] B. Lomborg, “*The Skeptical Environmentalist: Measuring the Real State of the World*”, Cambridge University Press, Cambridge, 2001. Pesando todas as críticas e discussões sobre este livro (vejam-se, por exemplo, as referências da Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/-The_Skeptical_Environmentalist, acedido a 5/1/2016, este é um razoável ponto de partida para a análise global do estado real do mundo.
- [10] J. Calado “Limites da Ciência”, Fundação Francisco Manuel dos Santos, Lisboa, 2014
- [11] Francisco, “Encíclica «Laudato si'» - sobre o cuidado da casa comum”, Paulinas Editora, Lisboa, 2015
- [12] M. Eriksen, L.C. Lebreton, H.S. Carson, M. Thiel, C.J. Moore, J.C. Borerro, F. Galgani, P.G. Ryan, J. Reisser, *PLoS ONE* **9** (2014) e111913
- [13] A.L. Andrady, *Marine Pollution Bull.* **62** (2011) 1596-1605
- [14] P.T. Anastas, T.C. Williamson (eds.) “Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Synthesis and Processes”, Oxford University Press, Oxford, 1998
- [15] P.J. Scheuer, *J. Chem. Ed.* **76** (1999) 1075-1079
- [16] Dados da Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_oil_spills (acedido a 5/3/2015)
- [17] R. Hunt, *Chemistry in Britain*, November, 1995, 874
- [18] União Europeia, “Removal and disposal of disused offshore oil and gas installations”, disponível em <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=URISERV:l28053> (acedido a 21/8/2015)
- [19] M. Soares, “Polvos, safios e bogas vivem em paz a bordo de quatro navios de guerra”, *Jornal Público*, 21 de Setembro de 2014, <http://www.publico.pt/local/noticia/polvos-safios-e-bogas-vivem-em-paz-a-bordo-de-quatro-navios-de-guerra-1670247> (acedido 21/8/2015)
- [20] M. Ball, M. Wietschel, “Hydrogen Economy, Opportunities and Challenges”, Cambridge University Press, Cambridge, 2010
- [21] W.R.L. Anderegg, J.W. Prall, J. Harold, S.H. Schneider, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107** (2010) 12107–12109
- [22] J.R. McConnell, O.J. Maselli, M. Sigl, P. Vallelonga, T. Neumann, H. Anschutz, R.C. Bales, M. A.J. Curran, S.B. Das, R. Edwards, S. Kipfstuhl, L. Layman, E.R. Thomas, *Sci. Rep.* **4** (2014) Article 5848
- [23] D.H. Gorski, “How the Michigan state government poisoned the children of Flint”, <http://scienceblogs.com/in-solence/2016/01/08/the-poisoning-of-the-children-of-flint-michigan/> (acedido a 8/1/2016)
- [24] J. Qiu, “Organic pollutants poison the roof of the world”, *Nature News*, 11 April 2013, <http://www.nature.com/news/organic-pollutants-poison-the-roof-of-the-world-1.12776> (acedido a 5/1/2015)
- [25] N. Lubick, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 3909
- [26] E. Davies, *Chemistry World*, January 2011, 50-54
- [27] J. Foley, Can we feed the world & sustain the planet? *Scientific American*, November 2011, 60-65
- [28] Dados do sítio <http://www.scienceheroes.com> (acedido a 24/6/2015)
- [29] A. Wise, K. O'Brien, T. Woodruff, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 51-60
- [30] J.P. Laurenson, R. A. Bloom, S. Page, N. Sadrieh, *AAPS J.* **16** (2014) 299-31
- [31] A.P. Fonseca, S. Massano Cardoso, W.I. Esteves, *Conference Paper at CEF 2013*, Coimbra, 27 November 2013
- [32] M. Press, E.J. Arnould, J.B. Murray, K. Strand, *J. Marketing* **78** (2014) 103-119
- [33] M.K. Schneider, G. Lüscher, P. Jeanneret, M. Arndorfer, Y. Ammari, D. Bailey, K. Balázs, A. Báldi, J.-P. Choisis, P. Dennis, S. Eiter, W. Fjellstad, M.D. Fraser, T. Frank, J.K. Friedel, S. Garchi, I.R. Geijzendorffer, T. Gomiero, G. Gonzalez-Bornay, A. Hector, G. Jerkovich, R.H.G. Jongman, E. Kakudidi, M. Kainz, A. Kovács-Hostyánszki, G. Moreno, C. Nkwiine, J. Opio, M.-L. Oschatz, M.G. Paoletti, P. Pointereau, F.J. Pulido, J.-P. Sarthou, N. Siebrecht, D.

- Sommaggio, L.A. Turnbull, S. Wolfrum, F. Herzog, *Nature Comm.* **5** (2014) 5151
- [34] A. Samsel, S. Seneff, *Interdiscip. Toxicol.* **6** (2013) 159–184
- [35] C. Doctorow, Correlation between autism diagnosis and organic food sales, <http://boingboing.net/2013/01/01/correlation-between-autism-dia.html> (acedido a 30/7/2015)
- [36] G.M. Williams, R. Kroes, I.C. Munro, *Regul. Tox. Pharmacol.* **31** (2000) 117–165
- [37] A.L. Williams, R.E. Watson, J.M. DeSesso, *Health B Crit. Rev.* **15** (2012) 39-96
- [38] G.E. Séralini, E. Clair, R. Mesnage, S. Gress, N. Defarge, M. Malatesta, D. Hennequin, J.S. de Vendômois, *Food Chem. Toxicol.* **50** (2012) 4221-4231. (Retracted by the Editor); Republicado: *Environmental Sciences Europe* **26** (2014) 14-24
- [39] C.J. Portier, L.R. Goldman, B.D. Goldstein, *Environmental Health Perspectives* **122** (2014) A36
- [40] D.J. Krogstad, *Epidem. Rev.* **18** (1996) 77-89
- [41] J.G. Edwards, *J. American Physic. Surg.* **9** (2004) 83-88
- [42] J. Tyrrell, D. Melzer, W. Henley, T.S. Galloway, N. J. Osborne, *Environ. Int.* **59** (2013) 328-35
- [43] A. Kornberg, *J. Bacterology* **177** (1995) 491-496

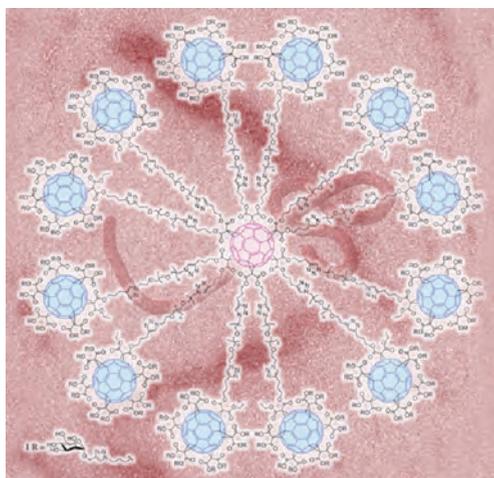
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

DENDRÍMEROS DE GLICOFULERENOS NO COMBATE À INFECCÃO DO VIRUS ÉBOLA

Dendrímeros baseados no fulereno C_{60} , solúveis em água e biocompatíveis, podem impedir a infecção de células pelo vírus Ébola.

O sistema imunitário dos animais pode ser alertado para um ataque por um vírus quando este se liga a receptores de glicoproteína na superfície de algumas células. Isto desencadeia uma resposta imunitária para prevenir a infecção. No entanto, certos vírus como o VIH e Ébola ligam-se ao receptor e usam-no como uma forma de se infiltrar na célula, contornando o sistema imunológico.

É possível evitar que o vírus penetre numa célula ligando o receptor a uma outra molécula com a qual possua maior afinidade. Dendrímeros contendo açúcares têm sido estudados para a ligação a receptores-alvo. Uma equipa de investigadores da qual faz parte Nazario Martín da Universidade Complutense de Madrid sintetizou dendrímeros deste tipo baseados no fulereno C_{60} . As moléculas obtidas possuem uma estrutura molecular globular que imita a forma de muitos vírus e têm uma boa capacidade de ligação aos receptores-alvo. Testes *in vitro* mostraram que as estruturas obtidas, usadas em muito baixa concentração, eram potentes inibidores da infecção pelo vírus Ébola.



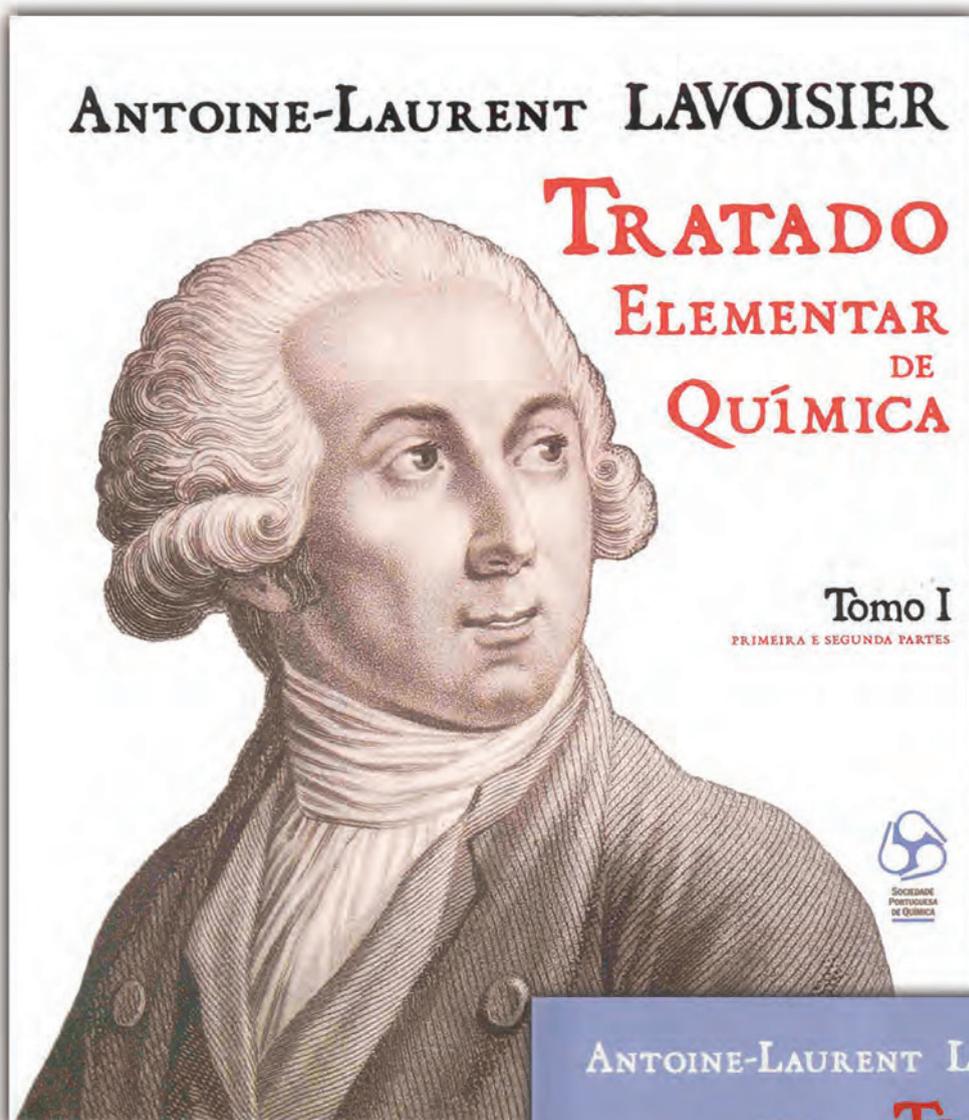
(adaptado de “‘Superballs’ can block infection by Ebola virus”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/11/fullerene-dendrimers-prevent-ebola-virus-infection> e de A. Muñoz, D. Sigwalt, B.M. Illescas, J. Luczkowiak, L. Rodríguez-Pérez, I. Nierenarten, M. Joller, J.S. Remy, K. Buffet, S.P. Vincent, J. Rojo, R. Delgado, J.F. Nierengarten, N. Martín. *Nat. Chem.*, (2015), DOI:10.1038/nchem.2387)

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

QUÍMICA

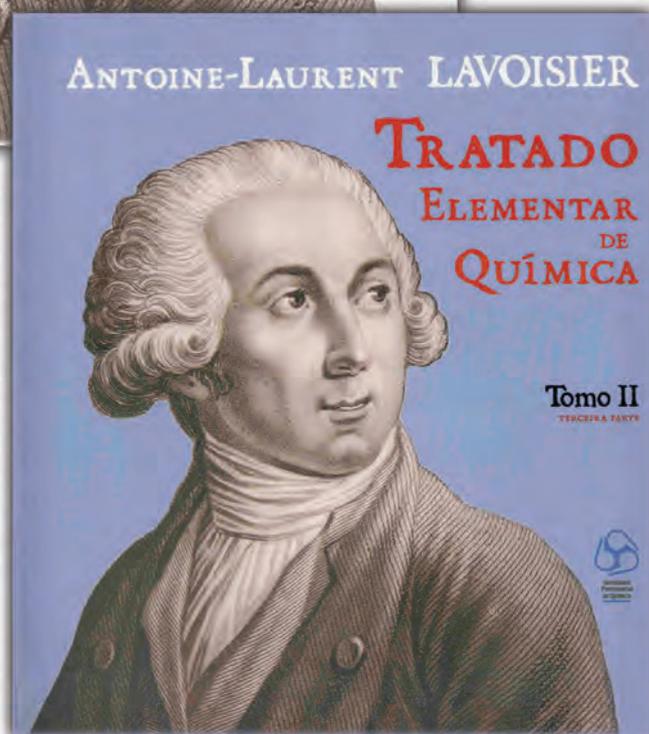
o Boletim trimestral que apresenta a VISÃO
dos QUÍMICOS PORTUGUESES





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

CONCEITOS BÁSICOS DE REOLOGIA

SUA APLICAÇÃO A ALIMENTOS, COSMÉTICOS E EXCIPIENTES FARMACÊUTICOS

Célia Faustino, Ana F. Bettencourt, António Alfaia, Lídia Pinheiro*

Research Institute for Medicines (iMed.U LISBOA), Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa
lpinheiro@ff.ulisboa.pt

Introducing Students to Rheological Classification of Foods, Cosmetics, and Pharmaceutical Excipients Using Common Viscous Materials – *Rheological measurements are very important tools for the characterization of the flow and deformation of a material, as well as for optimization of the rheological parameters. The application and acceptance of pharmaceutical formulations, cosmetics, and foodstuffs depends upon their rheological characteristics, such as texture, consistency, or viscosity, which also influences their stability and bioavailability. This article describes a simple two hours laboratory procedure for the rheological characterization of some foods, cosmetics, and pharmaceutical excipients using a digital Brookfield viscometer. The experiment was designed to introduce basic rheological concepts to undergraduate Health Science students, such as Pharmacy and Biochemistry students, allowing them to perform viscosity measurements of ideal and nonideal fluids and to classify the flow behavior based on the experimental flow curves of common viscous materials.*

As medições reológicas constituem ferramentas valiosas, quer na caracterização do fluxo e deformação de um material, quer na otimização dos parâmetros reológicos. A aplicação e a aceitação das formulações farmacêuticas, cosméticos e produtos alimentares dependem das suas características reológicas, tais como a textura, a consistência, ou a viscosidade, as quais influenciam a estabilidade e a biodisponibilidade dos produtos referidos. Neste artigo, é descrito um procedimento laboratorial simples com a duração de duas horas para a caracterização reológica de alguns alimentos, cosméticos e excipientes farmacêuticos, recorrendo a um viscosímetro digital de Brookfield.

O procedimento experimental foi planeado no sentido de apresentar os conceitos básicos de reologia a estudantes universitários da área das Ciências da Saúde (1.º ciclo), tais como os estudantes de Farmácia e Bioquímica. Desta forma, são permitidas aos alunos a execução de medições viscosimétricas de fluidos ideais e não-ideais, e a classificação do fluxo com base nas curvas de fluxo de materiais viscosos de uso quotidiano.

INTRODUÇÃO

A reologia estuda o escoamento e a deformação da matéria [1-6]. O comportamento do fluxo encontra-se intrinsecamente associado à viscosidade do fluido, a qual descreve a sua resistência em escoar sob uma tensão aplicada. A viscosidade resulta da fricção interna entre camadas adjacen-

tes de fluido que se movimentam a diferentes velocidades. Num escoamento laminar, o gradiente de velocidade denomina-se velocidade de deformação em corte, e a força por unidade de área, criada ou produzida pelo fluxo, denomina-se tensão de corte. Na Tabela 1 são apresentados valores de referência de velocidades de deformação para alguns materiais e processos.

Tabela 1 – Níveis de velocidade de deformação em corte atingidas em alguns processos [3,4]

Processo	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	Aplicações
Sedimentação	$10^{-6} - 10^{-3}$	Medicamentos, tintas, especiarias em molhos para saladas
Extrusão	$10^0 - 10^2$	Polímeros, alimentos, sólidos deformáveis
Vazar um frasco	$10^1 - 10^2$	Alimentos, cosméticos, artigos de higiene pessoal
Mastigação e deglutição	$10^1 - 10^2$	Alimentos
Revestimentos por imersão	$10^1 - 10^2$	Tintas, confeitaria
Mistura e agitação	$10^1 - 10^3$	Processamento alimentar, produção de líquidos
Escoamento em tubos	$10^0 - 10^3$	Processamento alimentar, fluxo sanguíneo
Escovar	$10^3 - 10^4$	Escovas de pintura, polidor de unhas, batom
Pulverização	$10^3 - 10^5$	Secagem por atomização
Fricção	$10^4 - 10^5$	Crems e loções para a pele
Lubrificação (motores)	$10^3 - 10^7$	Óleos minerais, gorduras

A razão entre a tensão de corte e a velocidade de deformação em corte corresponde à viscosidade do fluido. A tensão de corte vem expressa em unidades de pressão (pascal, Pa) e a velocidade de deformação na unidade recíproca do tempo (s^{-1}), de tal modo que a unidade SI da viscosidade é o pascal-segundo, Pa.s ($1 \text{ Pa.s} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$). A correspondente unidade da viscosidade no sistema cgs (centímetro-grama-segundo) é o poise ($1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa.s}$), sendo no entanto mais usado o seu submúltiplo centipoise ($1 \text{ cP} = 0,01 \text{ P} = 1 \text{ mPa.s}$) atendendo a que 1 cP é a viscosidade da água a 20°C .

No modelo de escoamento mais simples, a tensão de corte (σ) é diretamente proporcional à velocidade de deformação ($\dot{\gamma}$) e a constante de proporcionalidade representa a viscosidade (η) do fluido, de acordo com a lei de Newton para o fluxo [1-3].

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

Os fluidos são classificados como newtonianos ou não newtonianos, consoante obedecem ou não, respetivamente, à lei de Newton para o escoamento (equação 1). A viscosidade dos fluidos newtonianos é constante a uma dada temperatura (Tabela 2), sendo independente quer da tensão de corte aplicada, quer da velocidade de deformação em corte.

Tabela 2 – Viscosidades de alguns fluidos newtonianos comuns a 20°C [3,4]

Fluido	η/cP
Ar	0,018
Clorofórmio	0,58
Gasolina	0,7
Água	1,002
Etanol	1,200
Mercurio	1,554
Natas de café	10
Azeite	84
Óleo de rícino	986
Glicerol	1490
Mel	10000

A viscosidade dos fluidos não newtonianos (tensão de corte/velocidade de deformação) varia com a velocidade de deformação, sendo por isso referida como viscosidade aparente do fluido [1-3]. Estes fluidos podem ser classificados como reofluidificantes ou como reoessantes, se a viscosidade aparente diminuir ou aumentar com o aumento da velocidade de deformação, respetivamente. O comportamento reológico deste tipo de fluidos pode ser quantitativamente descrito pelo modelo de Ostwald-de-Waele, vulgarmente conhecido por Lei da Potência (equação 2), num intervalo alargado de velocidades de deformação [1-3,7-12]:

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

onde K é o índice de consistência (em Pa.s^n) e n (adimensional) o índice de escoamento; para os fluidos reofluidificantes $n < 1$ e para os fluidos reoessantes $n > 1$. No caso dos fluidos newtonianos, $n = 1$ e $K = \eta$. No limite das velocidades de deformação muito baixas e muito elevadas, a viscosidade dos fluidos não newtonianos é constante, designando-se esses dois valores limites como viscosidade limite para velocidade de deformação em corte nula (η_0) e viscosidade limite para velocidade de deformação em corte infinita (η_∞), respetivamente. Os valores típicos para os índices n e K para alguns materiais comuns encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros da Lei da Potência (n , K) para alguns materiais comuns [3,4]

Material	n	$K/\text{Pa.s}^n$
Concentrado de fruta	0,7	2
Amaciadores de tecidos	0,6	10
Polímero fundido	0,6	10000
Chocolate fundido	0,5	50
Fluido sinovial	0,4	0,5
Puré de maçã	0,3	10
Protetor solar	0,3	75
Pasta de dentes	0,3	300
Pasta de tomate	0,2	70
Creme para a pele	0,1	250
Lubrificante	0,1	1000

A classificação reológica baseia-se na curva de fluxo do fluido, isto é, na representação gráfica da tensão de corte em função da velocidade de deformação (Figura 1). Os fluidos newtonianos exibem uma relação linear entre a tensão de corte e a velocidade de deformação, enquanto que nos fluidos reofluidificantes e nos fluidos reoessantes se observam, respetivamente, desvios negativos e desvios positivos.



Figura 1 – Curvas de fluxo para fluidos reologicamente dependentes do tempo de deformação

As curvas de fluxo que não interseam a origem dos eixos, são características dos fluidos plásticos como o *ketchup*, o qual requer uma tensão de corte mínima denominada tensão

crítica ou tensão de cedência (σ_0) fundamental para o início do fluxo. Os valores típicos para a tensão de cedência determinados no *ketchup*, mostarda e maionese situam-se ao redor de 15, 60 e 90 Pa, respetivamente [3]. No caso dos fluidos não newtonianos, e para além da dependência da viscosidade em relação à velocidade de deformação, há ainda a considerar a dependência relativamente ao tempo. Neste último caso, há que distinguir dois tipos de comportamento: a tixotropia e a antitixotropia. A tixotropia descreve os fluidos cuja viscosidade diminui ao longo do tempo (para velocidade de deformação constante), e recuperam a sua viscosidade inicial após a supressão da tensão de corte aplicada [13]. A curva de fluxo de um fluido tixotrópico é caracterizada por uma ansa de histerese, uma vez que as curvas referentes à série de velocidades crescentes e à série de velocidades decrescentes não coincidem. O comportamento oposto e menos comum é denominado de antitixotropia ou tixotropia negativa. A classificação reológica do escoamento dos fluidos não newtonianos encontra-se resumida na Tabela 4.

viscosímetro rotacional de Brookfield aqui usado mede a resistência oferecida pelo fluido à rotação de uma agulha imersa, a qual é proporcional à viscosidade do fluido. As medições de viscosidade obtidas através dos viscosímetros de Brookfield são valores relativos, e dependem da geometria da agulha, velocidade rotacional, temperatura, tempo de medição e volume da amostra. O procedimento experimental tem a duração de cerca de 2 h, sendo efetuado por estudantes agrupados em pares e que selecionam três fluidos de um conjunto disponível de nove. Os estudantes são incentivados a escolher diferentes fluidos, possibilitando a análise de todos os fluidos e a comparação dos resultados obtidos no final da aula laboratorial. Pretende-se assim que os estudantes efetuem as medições viscosimétricas recorrendo ao viscosímetro de Brookfield, procedam à classificação reológica dos fluidos em estudo, e calculem os parâmetros reológicos a partir das curvas de fluxo obtidas.

Tabela 4 – Classificação reológica dos fluidos não newtonianos

Independentes do tempo de deformação	<p>Reofluidificante: a viscosidade aparente diminui com o aumento da velocidade de deformação em corte; exemplos: sangue, sumos concentrados de fruta, cremes e loções para a pele, champô.</p> <p>Reoessante: a viscosidade aumenta com a velocidade de deformação em corte; exemplos: suspensões concentradas de amido de milho, misturas areia/água.</p> <p>Plástico: exibem uma tensão crítica ou tensão de cedência; exemplos: <i>ketchup</i>, pasta de dentes, creme para as mãos.</p>
Dependentes do tempo de deformação	<p>Tixotrópico: a viscosidade diminui com o tempo de deformação; exemplos: suspensões de argila, sangue, cremes.</p> <p>Antitixotrópico: a viscosidade aumenta com o tempo de deformação; exemplos: gesso, dispersões concentradas de látex.</p>

A análise reológica é uma ferramenta importante a nível das indústrias alimentar, farmacêutica e cosmética, entre outras, sendo utilizada no controlo de qualidade de matérias-primas, produtos intermédios, produtos finais e processos de produção tais como a mistura, bombeamento, embalagem e preenchimento. A aceitação dos produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos por parte do consumidor depende igualmente das propriedades de fluxo do produto final, as quais são determinantes para o seu desempenho, incluindo a biodisponibilidade, estabilidade da formulação e tempo de prateleira [9–12].

DESCRIÇÃO GLOBAL DA EXPERIÊNCIA

O procedimento laboratorial que aqui se apresenta, foi projetado para iniciar os estudantes universitários da área das Ciências da Saúde (1.º ciclo) nos conceitos básicos de reologia, utilizando como materiais de estudo alimentos, cosméticos e excipientes farmacêuticos de uso quotidiano. Neste contexto, poderá recorrer-se a um viscosímetro digital de Brookfield [14], o qual pode ser substituído por uma versão mais económica de funcionamento analógico. O

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais

Concentrado de sumo de fruta, iogurte líquido, iogurte sólido, champô, condicionador capilar, glicerol 85% m/m, carboximetilcelulose (CMC) 2% m/m, suspensão aquosa de bentonite 8% m/m, e suspensão concentrada de amido de milho 55% m/m em glicerol.

Equipamento

Viscosímetro digital de Brookfield (modelo LV DV-II+) e agulhas Brookfield LV1, LV2, LV3 e LV4.

Procedimento

Relativamente a cada material estudado, foram transferidos cuidadosamente 200 mL de amostra para um copo de vidro de 250 mL, de modo a evitar a formação de bolhas de ar. A agulha adequada foi escolhida com base nos valo-

res de viscosidade do fluido (previamente determinados), efectuando-se as medições viscosimétricas à temperatura ambiente (25 °C), a cada 60 s, para dez velocidades de corte seleccionadas no intervalo 0,5–100 rpm. Para cada fluido, procederam-se a medições em duplicado, considerando uma série de velocidades crescentes e outra série de velocidades decrescentes, de forma a avaliar a dependência do comportamento reológico em relação ao tempo. Os resultados experimentais foram registados pelos alunos, na forma de tabelas velocidade de corte/viscosidade numa folha de cálculo Excel.

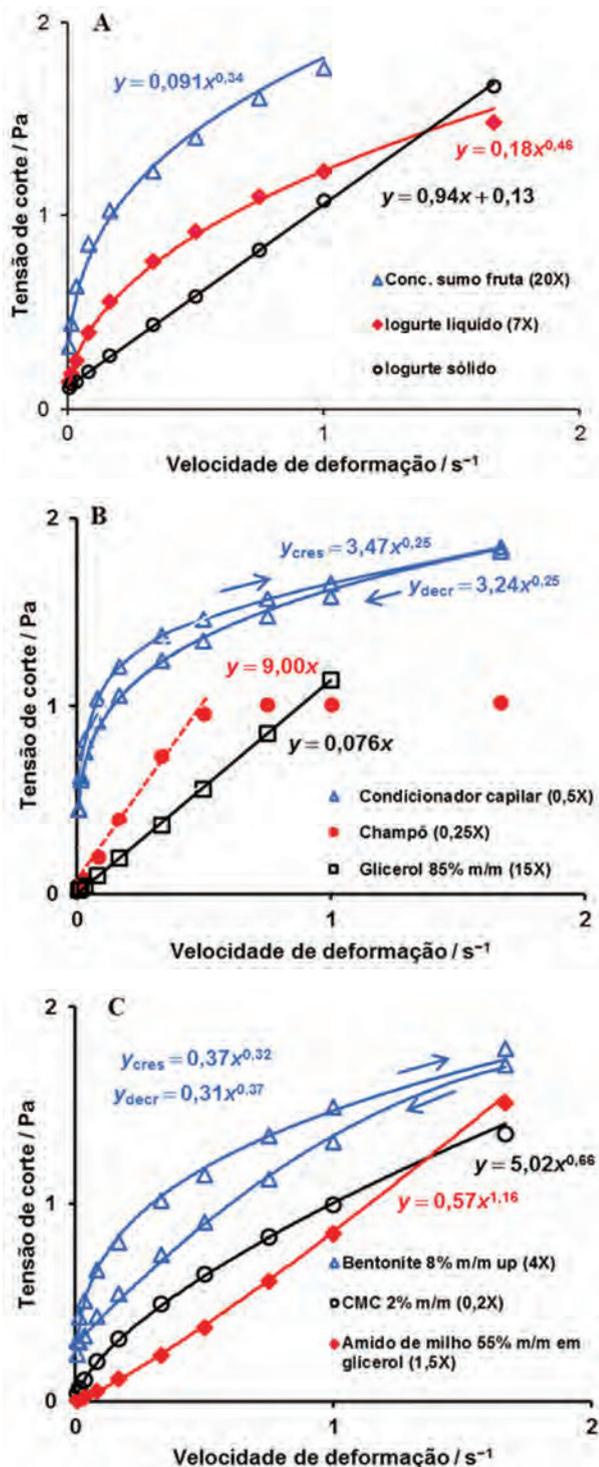


Figura 2 – Curvas de fluxo representativas dos fluidos estudados: alimentos (A), cosméticos (B) e excipientes farmacêuticos (C). As curvas exprimem os ajustes ao modelo da Lei da Potência

RISCOS E MEDIDAS DE SEGURANÇA

Todos os produtos alimentares, cosméticos e excipientes farmacêuticos utilizados no procedimento laboratorial descrito são substâncias não perigosas; contudo, os cosméticos podem ser irritantes para os olhos, e os excipientes farmacêuticos (em soluções ou em suspensões) podem ser irritantes para a pele e olhos. Os estudantes deverão assim usar bata, luvas e óculos e evitar o contato das amostras com a pele e olhos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 apresentam-se as curvas de fluxo (representação da tensão de corte em função da velocidade de deformação em corte) obtidas numa experiência laboratorial representativa. As correspondentes curvas da viscosidade em função da velocidade de deformação em corte podem ser consultadas na literatura [17]. A partir das curvas de fluxo experimentais, os estudantes determinam os parâmetros da Lei da Potência, n e K (dados mostrados na Figura 2), mediante aplicação da análise de regressão por ajuste da lei da potência (folha de cálculo do Excel), discutindo os valores obtidos.

Produtos alimentares (Figura 2A)

O sumo concentrado de fruta e o iogurte líquido exibem um comportamento reofluidificante ($n < 1$), o qual tem sido referido na literatura para a maioria dos sumos concentrados de fruta [4]. O aumento da velocidade de deformação promove o alinhamento das partículas na direção do cisalhamento, conduzindo a uma menor resistência ao fluxo, e consequentemente, a uma diminuição da viscosidade.

No caso do iogurte sólido, a existência de uma tensão de cedência poderá ser devida à destruição da sua estrutura (necessária à ocorrência de fluxo); uma vez atingida a tensão de cedência, a tensão de corte aumenta linearmente com a velocidade de deformação, um comportamento típico dos fluidos plásticos ideais. Com efeito, a representação gráfica de σ contra $\dot{\gamma}$ permite a obtenção de uma correlação linear, onde o declive e a ordenada na origem correspondem, respetivamente, à viscosidade plástica ($\eta_p = 0,94$ Pa.s) e à tensão de cedência ($\sigma_0 = 0,13$ Pa).

Cosméticos (Figura 2B)

O glicerol é um fluido newtoniano frequentemente presente nos cosméticos e produtos de higiene pessoal [12]. A viscosidade da solução aquosa de glicerol 85% m/m, correspondente ao declive da regressão linear de σ versus $\dot{\gamma}$ é igual a 0,076 Pa.s, em concordância com valores referidos na literatura [15,16].

Para o champô estudado, observaram-se duas regiões distintas na curva obtida, as quais correspondem a comportamentos estruturais bem diferenciados. A baixas velocidades de deformação ($< 0,5$ s⁻¹), o fluido comporta-se como

newtoniano, exibindo um comportamento reofluidificante para valores mais elevados da velocidade de deformação. A viscosidade limite para velocidade de deformação em corte nula ($\eta_0 = 9,00$ Pa.s) foi determinada a partir do declive da região linear da curva de fluxo a baixas velocidades de deformação.

O condicionador capilar apresentou um comportamento reofluidificante tixotrópico, resultante da rutura da estrutura, cuja velocidade é superior à da sua recuperação com o aumento da velocidade de deformação. Consequentemente, os valores das viscosidades na série de velocidades de deformação decrescentes são inferiores aos valores obtidos na série de velocidades de deformação crescentes, dando origem a uma ansa de histerese na curva de fluxo.

Excipientes farmacêuticos (Figura 2C)

A bentonite é utilizada como uma argila medicinal e como um agente de suspensão [12] em várias preparações farmacêuticas. A curva de fluxo relativa à suspensão aquosa de bentonite 8% m/m, evidencia uma histerese característica dos fluidos reofluidificantes tixotrópicos, em que a viscosidade decresce com o tempo e com o aumento da velocidade de deformação.

A carboximetilcelulose (CMC) é um polímero aniônico solúvel em água, geralmente usado como um agente espessante em formulações farmacêuticas [12]. As soluções de CMC apresentam valores elevados de viscosidade mesmo a baixas concentrações, e o sistema estudado exibiu um comportamento reofluidificante independente do tempo.

O amido de milho é igualmente utilizado como agente espessante [12], e a suspensão concentrada de amido de milho 55% m/m em glicerol revelou-se um fluido reoespessante ($n > 1$) onde a viscosidade e a tensão de corte aumentam com a velocidade de deformação em corte. O solvente presente nos espaços interpartículas evita a sedimentação do amido e atua como um lubrificante entre as partículas suspensas. Quando se aumenta a velocidade de deformação, as partículas colidem no seu movimento, aumentando a resistência ao escoamento e, consequentemente, aumentando a viscosidade.

CONCLUSÕES

A experiência laboratorial descrita é simples e desprovida de perigosidade, permitindo a caracterização reológica de excipientes farmacêuticos, cosméticos e produtos alimentares através de um viscosímetro digital de Brookfield fácil de operar. A experiência oferece a possibilidade de se utilizar uma vasta gama de amostras relevantes no domínio das indústrias farmacêutica, cosmética e alimentar. Por outro

lado, a sua flexibilidade permite ser dirigida apenas a um tipo de amostra, de acordo com o âmbito do curso ou com restrições de tempo. Os estudantes familiarizam-se assim com os conceitos básicos e medição da viscosidade, e ainda com o comportamento dos fluidos não ideais, a partir de materiais viscosos encontrados no quotidiano.

AGRADECIMENTOS

Os autores dedicam este artigo ao Professor Joaquim Cotta do Amaral, anterior responsável pela unidade curricular de Física na Licenciatura de Ciências Farmacêuticas da FFULisboa.

REFERÊNCIAS

- [1] J.W. Goodwin, R.W. Hughes, "Rheology for Chemists: An Introduction", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008
- [2] S. Blair, "Elementary Rheology", Academic Press, London, 1990
- [3] H. Barnes, J. Hutton, K. Waters, "An Introduction to Rheology", Elsevier, Amsterdam, 1989
- [4] J.F. Steffe, "Rheological Methods in Food Processing Engineering", Freeman Press, East Lansing, 1996
- [5] V.Z. Bermudez, P.P. Almeida, J.F. Seita, *J. Chem. Educ.* **75** (1998) 1410–1418.
- [6] D. Doraiswamy, *Rheol. Bull.* **71** (2002) 7
- [7] J.E. Perrin, G.C. Martin, *J. Chem. Educ.* **60** (1983) 516–518
- [8] G.L. Wilkes, *J. Chem. Educ.* **58** (1981) 880–892
- [9] M.I. Briceño, *Rheology of Suspensions and Emulsions*, in F.Nielloud, G. Marti-Mestres (ed), "Pharmaceutical Emulsions and Suspensions", Marcel Dekker, New York, 2000, Vol. 105, p. 557
- [10] H.A. Barnes, *Colloids Surf.*, **A91** (1994) 89–95
- [11] A.L. Motyka, *J. Chem. Educ.* **73** (1996) 374–380
- [12] T.F. Tadros, "Rheology of Dispersions – Principles and Applications", Wiley-VCH, Weinheim, 2010
- [13] H.A. Barnes, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **70** (1997) 1–33
- [14] Brookfield Engineering Laboratories. Web: <http://www.brookfieldengineering.com/products/viscometers/index.asp> (acedido a 05-09-2013)
- [15] N.S. Cheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 3285–3288
- [16] J.B. Segur, H.E. Oberstar, *Ind. Eng. Chem.* **43** (1951) 2117–2120
- [17] C. Faustino, A.F. Bettencourt, A. Alfaia, L. Pinheiro, *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 936–939





ChemistryViews

**Alerts
& Events**

Videos & Blogs

**News
& Articles**

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:

ChemistryViews.org



**ChemPubSoc
Europe**



WILEY-VCH

A LUZ, A MATÉRIA-PRIMA DA VIDA?

A.M. Amorim da Costa

Departamento de Química - Universidade de Coimbra
acosta@ci.uc.pt

Could Light be the «prima materia» of Life? – In 1744, the Irish Bishop and Philosopher George Berkeley (1685-1753), in his work *Siris: a Chain of Philosophical Reflexions and Inquiries...* [1], has provided a series of digressions, or “chain of reflexions” on the metaphysical nature of physical world, accepting the Stoic notion that the world “is an organic unity”, modelled on the Great Chain of Being, in a process of “condensation of light”. Like George Berkeley, other natural philosophers, and, in particular some mystical alchemists, believe it is “ontologically possible” that light can be converted in all kinds of matter and vice versa, including life. Here we consider such a possibility from a pure speculative point of view.

Em 1744, o Bispo e Filósofo irlandês George Berkeley (1685-1753), no seu tratado *Siris: a Chain of Philosophical Reflexions and Inquiries* [1], discorrendo sobre a natureza metafísica do universo físico, entendia que este mais não é que “uma unidade orgânica” resultante da “condensação da luz”; e defendia ser possível fabricar ouro através dessa condensação por penetração da luz «nos poros da prata viva, o mercúrio». Como ele, muitos outros filósofos, místicos e alquimistas trabalharam com base na premissa de que a luz podia ser convertida em matéria e vice-versa, posto que a matéria mais não seria que luz condensada. Especulativamente, tendo como base que no Cosmos tudo é feito de energia que se apresenta de diferentes formas nos diversos e variados fenómenos que nele ocorrem, aqui analisamos a possibilidade de a própria vida ter a sua origem na luz que perpassa através de todos os níveis da natureza, visíveis uns, invisíveis, outros.

1. INTRODUÇÃO

Não terminou ainda a celebração oficial do *Ano Internacional da Luz*; um pouco por todo o mundo, muitas e variadas Instituições decidiram prolongá-la por mais seis meses para além do fim de 2015. A Ciência não precisa, todavia, de qualquer celebração oficial para que possa investigar aturadamente sobre qualquer fenómeno. Se o fez com especial intensidade, em relação à Luz, durante 2015, instada pelas muitas celebrações, em todo o mundo, de um ano a ela especialmente dedicado, não terminou, nem terminará dentro de seis meses, de forma alguma, o tempo para se continuar a pensar e meditar no que ela seja e qual o seu lugar e função na vida quotidiana do Universo e, em particular, na vida quotidiana de todos nós seres vivos.

2. A ALMA DO UNIVERSO

No domínio da Física, a essência da Luz é ser uma radiação electromagnética, cujo comprimento de onda se situa na região do visível do espectro electromagnético da radiação, a chamada “luz visível”, e também nas regiões do infravermelho e do ultravioleta do mesmo espectro para a assim chamada “luz invisível” [2]. Mas qual é a relação desta radiação electromagnética com a vida? A Ciência não tem ainda uma resposta cabal para esta questão, e continuará a não tê-la enquanto não souber precisar com toda a clareza o que seja a Vida.

Fora do estrito domínio científico, encontramos, ao longo de todos os tempos, no corpo das mais diversas filosofias espiritualistas e mítico-religiosas, a afirmação da Luz como

sendo o «princípio» vivificante de tudo quanto é vivo. Ela é a *Alma do Universo*, como escreveu, repetindo e sintetizando, Vicente Coelho Seabra (1764-1804), o químico português autor dos *Elementos de Chimica* [3], em 1788, na sua *Dissertação sobre o Calor*, ao tratar da natureza do Calor, do Fogo e da Luz, seguindo Macquer, Fourcroy e Lavoisier, no âmbito da Filosofia Natural, numa nota introdutória: “a observação mostra a grande influência da luz em todos os Reinos da Natureza: de sorte que chego a pensar que os Reinos organizados não poderiam existir, faltando-lhes a luz. O Reino mineral seria muito limitado (...) e ninguém ignora a espécie de sensibilidade, ou atracção, que as plantas têm com ela; procurando-a com suas folhas, extremidades e flores. Todos sabem que as plantas sem o contacto da luz não vegetam, nem produzem, e todas morrem: sem ela, elas não produzem substância alguma combustível, não dão óleo, nem resinas, não são odoríferas. O contrário sucede àquelas que são expostas à acção da luz, e fazem-se tanto mais fructíferas, odoríferas e balsâmicas, quanto mais expostas nascem aos ardores do Sol” [4].

A crença e filosofia do vitalismo é isso mesmo: os seres vivos são dotados de um princípio espiritual responsável pela vida que os informa, a alma; quando esta se separa do corpo material, este morre. Esta foi e é ao longo dos séculos, a crença e filosofia de grande número de religiões e de grande número das mais influentes correntes de misticismo. Em particular, esta é a crença e filosofia das religiões de matriz judaico-cristã e do misticismo alquimista.

De acordo com a Bíblia, o Homem foi formado por Deus do pó da terra, insuflando-lhe pelas narinas o sopro da Vida

[5], criando-o à Sua imagem [6]. Assim formado, é também ele, na sua essência, feito de luz, com um mecanismo que a transforma, em cada instante, em vida. Como o diz a mesma Bíblia, agora pela boca do evangelista S. João, no princípio existia o Verbo; por Ele é que tudo começou a existir, e sem Ele nada foi criado. N'Ele estava a Vida e a Vida era a luz dos homens [7]. Quando a luz se apaga, a vida acaba; o homem morre.

Para místicos e alquimistas, “a matéria é luz condensada”. O óvulo feminino e o espermatozoide masculino de cuja fusão resulta a vida, outra coisa não são que sementes de luz. Muitos deles procuraram fabricar ouro através da condensação da luz. Todos eles criam que só seria possível entrar na “Casa do Tesouro da Sabedoria” depois de serem abertos, simultaneamente, os portões dos quatro elementos da Natureza, para que a luz tornada vida, a inundasse por completo. O próprio Newton trabalhou com base na premissa de que a luz podia ser convertida em matéria e vice-versa.

Na sua crença mais profunda, os alquimistas dedicavam-se à sua Arte como sendo *trabalhadores da Luz*, encarando a sua obra como uma caminhada da sombra para a luz perfeita. Num primeiro estágio, pela chamada operação negra, o *Nigredo*, a matéria prima dissolvida e putrefacta, tratada pelo calor e pelo fogo, numa operação tida por operação branca, o *albedo*, purificada por ablução com a *aqua vitae*, tornava-se na luz da lua, associada à prata e ao poder feminino. Depois, através da chamada operação amarela, a *Citrinitas*, os metais transmutar-se-iam em prata e ouro, ou da luz da lua, passiva, tornavam-se em luz solar e activa. Num último estágio, a operação vermelha, a *Rubedo*, produzia-se a *Pedra Filosofal*, o culminar da Obra, ou do Casamento Alquímico [8], onde a luz seria plena, um estado de total auto-conhecimento e pura transcendência. Em cada etapa, o operador da obra resgatava uma parte da sua sombra, que nele habitava inconsciente e oculta.

Neste processo, ao culminar da Obra, o homem e a mulher atingiam todo o seu esplendor. Em total auto-conhecimento, a luz jorra de um e de outro, por graça de Lúcifer, o mais poderoso, belo e sábio ser criado por Deus logo no primeiro dia da criação, mas que renegou o seu Criador, a quem tentou usurpar o trono, tendo sido por Ele exilado para as entranhas e os abismos das trevas. Dele fala Isaiás referindo-o como a estrela da manhã, filha da alva, que debilitava as nações até ter sido lançada por Deus para as profundezas da terra [9]. Reabilitado, retornou à sua pristina natureza de Anjo da sabedoria e portador de luz, como o seu próprio nome o diz. Ele é a própria regeneração do homem caído no Jardim Terreal.

3. A PROCURA DOS ALQUIMISTAS

Num plano geral, toda a criação era, para o alquimista, valorizada em termos da Vida, com um destino antropocósmico. Como o Homem, toda a Natureza nasce, vive e morre. Toda ela é, também, sexuada e fecunda. Nela, por toda a parte, está presente o elemento masculino e o ele-

mento feminino de cuja união resulta a continuação permanente da Vida. Nascer, crescer e morrer, em renovação contínua da Vida, o Homem, as plantas e os animais, como nascem, crescem e morrem, no seio da Terra-mãe, como o feto no útero materno, resultado duma união fecunda do masculino com o feminino, os minerais, as pedras, os metais; e de igual modo, os vegetais. Interessados, em particular, na preparação do ouro e da prata, os alquimistas preocupavam-se, muito especialmente, com a sua possível intervenção no processo generativo e evolutivo de tudo quanto nasce, vive e morre.

Em particular, a concepção embriológica dos minerais e sua descrição em termos gineco-morfológicos informa claramente a maioria dos tratados clássicos da alquimia que se conhecem. Do ponto de vista místico-religioso, uma tal concepção não é sequer um elemento estritamente característico e próprio da filosofia alquímica. Encontrámo-la, de um modo ou de outro, no elemento religioso das mais variadas civilizações, em áreas geográficas inteiramente diferentes, com tradições eruditas também muito diversas, como é o caso das civilizações Inca e Maia da América Central, as primitivas civilizações da América do Sul, dos Gregos e dos Semitas, como as mais antigas civilizações da Europa Setentrional, e as civilizações da África e da Oceânia [10].

Com diferenças de pormenor mais ou menos acentuadas, é-lhes comum a crença fundamental de que os minerais se geram no seio da Terra-mãe e aí crescem e amadurecem. O diferente grau de amadurecimento em que se encontram, traduz-se em diferente grau de perfeição que, por sua vez, corresponde a diferentes minérios, na utilização do dia-a-dia.

Concepção muito arcaica por remontar a civilizações muito antigas, esta concepção embriológica dos minerais resistiu bem a séculos de experiências técnicas e de pensamento racional [11]. Plínio, na sua *História Natural* [12], afirmava claramente que as minas precisavam ser deixadas em repouso, durante longos períodos, para que nelas os minerais se regenerassem novamente. Outro tanto referia Estrabão na sua *Geografia* [13]. E, já no século XVII, o autor espanhol Barba referia que uma mina esgotada é capaz de refazer os seus filões, contanto seja devidamente selada e deixada em repouso por cerca de dez a quinze anos. E expressamente afirma: "enganam-se grosseiramente aqueles que pensam que os metais foram criados, no começo do mundo, tal e qual existem; não, os metais nascem e crescem nas minas" [14]. O mesmo afirmava explicitamente Glauber: "a natureza opera sobre os metais um ciclo de nascimento e morte igual àquele que opera sobre os vegetais e animais"[15].

Embriões formados no seio da Terra, os metais nela crescem lentamente, com seu ritmo temporal de gestação próprio, num processo em tudo idêntico ao ritmo temporal da gestação dos organismos vegetais e animais. À medida que crescem, vão atingindo a sua maturidade própria. O seu ritmo geológico temporal de maturação é diferente de metal para metal, como, entre os animais ou entre os vegetais,

também difere de animal para animal ou de vegetal para vegetal. Se um dado metal for extraído do seio da Terra-mãe, arrancado prematuramente das trevas telúricas em que se verificavam as condições adequadas ao seu amadurecimento correcto, será um metal imperfeito. E assim como o embrião animal ou vegetal tirado do seio "materno" antes de cumprido o ciclo de amadurecimento próprio, não sobrevive como ser normal porque não atingiu ainda a formação mínima que lhe permita existir por si, também o metal que seja extraído do seio da Terra-mãe antes de cumprido o seu ciclo de maturação não é aquilo que devia ser. É um aborto de metal que é o que são os metais vis, cujo desenvolvimento embrionário está ainda muito longe de ter atingido o grau de amadurecimento que lhe confere total perfeição e vida, a perfeição do ouro vivo.

Neste ponto, a crença de quase todos os alquimistas ia muito mais longe: se o ciclo de crescimento e maturação de qualquer embrião mineral no seio da Terra não fosse interrompido, por extracção extra-temporânea, num entrave forçado do processo natural de gestação, todos os minerais resultariam, com o tempo, em ouro. A "nobreza" do ouro seria o resultado da sua "maturidade"; os outros metais são metais "comuns" porque "crus", não amadurecidos [16].

O alquimista acreditava, todavia, que seria possível intervir no processo natural de gestação dos minerais sem prejudicar o seu correcto crescimento e devida maturação. Mais: acreditava que o homem poderia intervir nesse processo, modificando o seu ritmo temporal, no sentido de o apressar. E este era o sentido de muito da sua actuação: colaborar com a natureza, ajudando-a no processo de formação, crescimento e maturação dos metais que se efectuava no seio da Terra, substituindo-se ao tempo que ela precisava para o realizar. Aquilo que a Natureza levava centenas ou milhares de anos a realizar, pretendia o alquimista realizá-lo no decurso de sua vida, de algumas dezenas de anos, mercê da Pedra-Filosofal que em si encerraria as condições necessárias para alterar por completo o ritmo geológico natural.

De facto, a Natureza tem mecanismos eficazes de transmutar uns elementos noutros. Hoje, a Ciência sabe bem em que consiste essa transmutação: retirando ou acrescentando protões ao núcleo de um qualquer elemento este é convertido num outro diferente. De facto, conhecida a natureza do núcleo atómico em termos de partículas estáveis de que é constituído, protões e neutrões, sabe-se hoje que os núcleos dos elementos naturais não radioactivos mais leves que o cálcio-40 possuem igual número de neutrões e de protões; os elementos com massa superior à do cálcio-40 possuem, na generalidade, mais neutrões que protões, verificando-se que os núcleos muito mais ricos em neutrões que protões adquirem estabilidade pela emissão de partículas beta-negativas, isto é, electrões. Este processo pode ser imaginado como a transformação de um neutrão do núcleo em um protão e um electrão, resultando um novo núcleo com um protão a mais e um neutrão a menos que aquele que lhe deu origem. Considerando a estabilidade, pode também dizer-se que núcleos com um número excessivo de protões em relação ao número de neutrões

poderão adquirir estabilidade por perda de protões, o que teoricamente poderá acontecer por captura de electrões que levem à transformação de um protão em um neutrão ou, alternativamente, por emissão pelo núcleo de um positrão (partícula idêntica ao electrão, mas com carga unitária positiva); por um processo ou outro, obtêm-se núcleos com um número diferente de protões do núcleo a partir do qual se formaram, correspondendo a um elemento diferente, já que o que caracteriza qualquer elemento químico é o número específico de protões de que é formado o seu núcleo atómico. Esta é a situação concreta de qualquer transmutação de um elemento noutro.

Porém, se são fortes as forças que mantêm a coesão do núcleo, impedindo a repulsão efectiva das cargas do mesmo sinal inerentes aos protões nele existentes, não são menores as forças que impedem a captura de electrões por parte do núcleo, ou a transformação de um protão num neutrão por emissão de um positrão. Basta recordar que a esperança da vida média de um protão está calculada em 10^{31} anos, isto é, muitos milhões de anos superior à idade actual do Universo, o que significa que se conseguíssemos juntar num pequeno invólucro a imensa quantidade de 10^{31} protões, no espaço de um ano não conseguiríamos, em valores médios, a desintegração de mais que um dos protões presentes. Quer dizer, olhada ao natural, a transmutação dos elementos aparece-nos como um processo possível e até, fácil de caracterizar e compreender. Toda a dificuldade está em realizá-lo tendo em conta a energia e o tempo necessários para o fazer. Teoricamente, o ponto de partida pode ser qualquer um dos elementos conhecidos, e o ponto de chegada é também ele facilmente preciso, conforme o elemento que quisermos preparar. Este poderá ser o ouro, a prata ou qualquer outro metal que consideramos um metal mais nobre; aquele poderá ser o mercúrio metálico ou qualquer outro metal da lista dos metais considerados "vis", ou mesmo qualquer outro elemento não-metálico. A transmutação dos metais, um dos grandes objectivos dos Alquimistas deixou de ser puro mito; a dificuldade está em como fazê-lo em tempo útil da vida de qualquer ser humano e com os meios dos recursos energéticos para o fazer. Na Natureza, não há dúvidas de que ele se realiza no quadro da evolução natural dos seres vivos e não-vivos. Falta-nos saber o como fazê-lo e qual seja o mecanismo do seu processamento, o segredo que os alquimistas criam estar contido e encerrado na Pedra Filosofal que procuravam [17].

Mas, não era só a Pedra Filosofal que os alquimistas procuravam; era também o Elixir da Longa Vida ou Elixir da Imortalidade, uma mezinha capaz de curar todas as doenças e prolongar a vida por longos períodos até ao ponto de poder assegurar ao Homem a vida eterna, a vida própria de Deus. Este elixir, assim o criam os alquimistas, poderia ser sintetizado por meio da Pedra Filosofal. Para o fazer, os alquimistas que nisso se empenhavam buscavam de todos os modos e afinadamente compreender e determinar a *natureza da própria vida*. Nunca chegaram a uma conclusão que a todos convencesse e em que todos concordassem. Nem os mais argutos fautores da Ciência, numa busca pausada pelos mais rigorosos métodos e critérios científicos o

conseguiram ainda. E aqui está a grande diferença entre a actual posição da Ciência e a procura global perseguida pelos alquimistas.

No quanto se refere à transmutação dos metais “vis” em metais “nobres”, os alquimistas continuam sem saber ao certo donde partir e como operar para chegarem ao que desejam; mas, a Ciência actual está em condições de lhes dizer com clareza quais possam ser os muitos pontos de partida (= qualquer elemento, inequivocamente caracterizado pela composição do seu núcleo atómico, em termos de protões), e qual deva ser o processo a seguir (= a alteração do número de protões dos núcleos dos elementos tomados para ponto de partida para o número de protões que caracteriza o núcleo dos elementos que se querem obter, sejam eles os de ouro, os de prata, ou outros quaisquer). Só não consegue dizer-lhes qual seja o método eficaz de fazê-lo, seja a nível de economia de custos, seja a nível de economia de tempo útil.

O mesmo não acontece com a preparação do Elixir da Longa Vida: a Ciência dos nossos dias não está ainda em condições de dizer apoditicamente qual seja a essência física da vida. Não está pois, em condições de caracterizar com toda a precisão o objecto sobre que há-de actuar para conseguir o seu prolongamento até qualquer meta que se proponha como objectivo. E não conhecendo com a objectividade necessária o sistema final almejado, não está também, em condições de dizer qual seja o sistema inicial a tomar para ponto de partida.

Muitas têm sido, de facto, as tentativas da Ciência no sentido de caracterizar a natureza físico-química da vida, mas até hoje nenhuma delas com o sucesso que se deseja. O desafio continua e o mistério subsiste. As questões sem resposta são tantas que dizer, hoje, que a vida na sua origem e natureza última é redutível a uma explicação cabal no quadro das leis físicas e dos processos químicos é muito mais um acto que se escuda nas maravilhas com que o progresso científico nos brinda dia a dia, do que uma attitude científica alicerçada em factos comprovados [18].

Admitimos que os primeiros seres vivos terão surgido de uma sopa química e que a vida se afirmou quando certas moléculas orgânicas formadas a partir de outras mais simples se replicaram e organizaram de forma autónoma, atingindo um nível elevado de complexidade tal que lhes permitiu incorporar uma vastíssima quantidade de informação genética de forma estável, viabilizando o armazenamento da cópia para replicação e os meios necessários para a efectivar [19,20]; todavia, não sabemos como terá sido transposto o limiar desse nível de complexidade por processos físicos e químicos comuns.

Em 1943, numa série de Conferências que proferiu no Trinity College de Dublin, publicadas no ano seguinte, Erwin Schrödinger, interrogando-se sobre o que seja a vida [21], afirmava que a ordem que se nos depara no desenrolar da vida dimana de uma fonte muito diversa daquela que se nos depara no desenrolar do evoluir natural da matéria

inanimada, posto que, ao contrário do que se verifica na evolução natural desta, “o organismo vivo alimenta-se de entropia negativa” [22].

Na sua evolução natural, qualquer organismo vivo produz entropia positiva, aproximando-se, dia a dia, como o universo em geral, dum estado perigoso de entropia máxima que significa morte; todavia, graças ao metabolismo que o mantém vivo, contraria, também dia a dia, o evoluir natural, extraindo continuamente do seu ambiente entropia negativa. Esta é a sua “*maravilhosa faculdade*” que adia, no dia-a-dia, a sua queda no equilíbrio termodinâmico em que se aniquila o que faz dele um ser vivo. Enquanto a entropia negativa que extrai do meio ambiente equilibra a entropia positiva que se liberta no seu evoluir natural, mantém-se num nível de entropia estacionário e relativamente baixo.

Não sabemos, porém, com rigor e precisão, qual terá sido o ponto de partida deste evoluir natural e qual a essência verdadeira do metabolismo que o mantém vivo.

Os átomos que constituem um organismo vivo não são em nada diferentes dos átomos da mesma espécie que existem fora dele. E uma das principais funções metabólicas de que o organismo vivo dispõe consiste em adquirir novas substâncias do meio que lhe é exterior e expelir as substâncias degeneradas ou indesejáveis, também elas em tudo iguais às substâncias da mesma espécie com outra proveniência. É, todavia, óbvio que a vida não é um fenómeno cumulativo; não pode ser reduzida, pura e simplesmente, a uma propriedade do conjunto de átomos que se encontram agregados formando o organismo vivo.

A braços com o paradoxo, quem defende ser impossível construir a vida a partir do que não é vivo, necessariamente defende a existência dentro de todos os seres vivos, de um “ingrediente adicional”, não material, uma força vital, a “chama vital” de tudo quanto é vivo. Na sequência da narração bíblica do Génesis, a origem dessa chama seria, em última instância, Deus. Aceitando de bom grado a natureza alegórica dessa descrição, sem foros de narração de facto histórico inquestionável, e muito menos científico, os defensores dessa “chama vital” aceitam-na como a afirmação clara de que a vida não pode ser considerada como o resultado de qualquer actividade física e química puramente natural, nem como o produto final de um longo e complexo desenvolvimento evolutivo [23].

O comportamento teleológico dos seres vivos foi sempre o grande apoio dos defensores das mais devotadas correntes vitalistas. Sem entrar em considerações sobre o carácter hilozoísta da filosofia da Antiguidade Clássica que dominou a Europa cultural até à Renascença, a filosofia paracelsiana da prática química dos séculos XVI-XVIII, mais do que nenhuma outra, fez da “força vital”, ora tida como uma “chama”, ora como um “espírito”, a pedra de toque da sua interpretação dos fenómenos relacionados com a vida. Às tentativas para isolar essa força dedicou R. Fludd (1574-1637) a maior parte do seu tratado *A Philosophical Key* [24]. Igualmente, João Baptista van Helmont (1759-1644)

dedicou grande parte da sua vida à destilação contínua do sangue arterial, procurando isolar as suas componentes, entre as quais acreditava encontrar o "arqueu universal", "espírito da vida" ou "aura vital" [25]. Por acreditar que o "espírito vital" era uma das componentes do sangue, J.B. van Helmont bateu-se arduamente pela abolição de todas as práticas médicas que recorriam à sangria dos doentes, práticas essas ao tempo muito em voga [26,27].

Admitindo a existência de um fosso profundo entre os seres vivos (dotados de uma alma espiritual) e o mundo inorgânico, Stahl rejeitou a existência do "arqueu universal" afirmado por J. B. van Helmont, substituindo-o por um princípio imaterial, incorporeal, uno e indivisível, cuja acção se manifesta pelo movimento que confere aos seres que informa, os seres vivos [28-31].

Nesta linha de pensamento e crença, para muitos vitalistas esse princípio cuja acção se manifesta pelo movimento que confere aos seres que informa, os seres vivos, outro não seria que a própria luz. Esta deverá ser a realidade física a tomar como o sistema inicial e ponto de partida sobre que operar para a formação e obtenção da vida. A luz é vida; na luz está a vida. Daí se poder dizer que a Luz é a alma do Universo. Daí se poder dizer também que sem luz não há vida e que quando a luz se apaga a vida acaba. Enquanto não soubermos caracterizar, com o mínimo de precisão, qual seja a natureza física da vida, não conseguiremos dizer se de facto, o estado inicial de partida para a sua "criação em laboratório" poderá ser este ou não, nem poderemos precisar qual o caminho ou qual o mecanismo através dos quais se deva proceder.

REFERÊNCIAS

- [1] *Works of George Berkeley* (Clarendon Press, Oxford, 1901), vol.v
- [2] L.de Broglie, *Une nouvelle théorie de la Lumière*, Tom. I; *La Lumière dans le vide, Pt I - La théorie électromagnétique de la Lumière*, (Paris, Hermann et C.^{ie} Editeurs,1940), pp. 7-33
- [3] V. Coelho Seabra, *Elementos de Chimica* (Coimbra, Real Officina da Universidade, Pt.I, 1788; Pt. II, 1790)
- [4] V. Coelho Seabra, *Dissertação sobre o Calor* (Coimbra, Imprensa Real da Universidade, 1788), §5, p.9
- [5] Gen. II, 7
- [6] Gen.I, 27
- [7] Jo.I, 1-4
- [8] C. H. Josten *An unpublished Alchemical Treatise of Robert Fludd in Ambix*, **3** (1948), 91–150
- [9] Isaías, XIV, 12-15
- [10] M. Eliade, *Forgerons et Alchimistes*, Flammarion Ed., Paris, 1956, capítulos 3-4
- [11] *Idem*, p.48
- [12] Plínio, *Historia Natural*, XXXIV, 49
- [13] Estrabão, *Geografia*, V. 2
- [14] Citado por P. Sébillot, *Les Travaux Publics et les Mines dans les Traditions et les Superstitions de Tous les Peuples*, (Paris, 1894), p.398
- [15] Citado por G. Bachelard, *La Terre et les Rêveries de la Volonté*, (Paris, 1948), p.247
- [16] Mircea Eliade, *O. Cit.*, p.55
- [17] A.M Amorim da Costa, *Etapas do Incognito:a Procura dos Alquimistas* in *Química*, **73** (1999), pp.13-16
- [18] A.M. Amorim da Costa, "Da Vida e suas Explicações" in *Ciência no Singular* (Imprensa da Universidade, Coimbra,2014), pp.103-134
- [19] F. Crick, *Vida, o mistério da sua origem e natureza* (Ed. Gradiva, Lisboa, 1988, col. Ciência Aberta, nº23)
- [20] *Semanas de Estudos Teológicos, As Origens da Vida: diálogo entre Ciência e teologia* (Ed. Rei dos Livros, Lisboa, 1997)
- [21] E. Schrödinger, *What is Life? The Physical aspect of the Living Cell* (Cambridge University Press, 1944). Em português: E. Schrödinger, *Vida, Espírito e matéria* (Europa-América, Lisboa, 1963); e E. Schrödinger, *O que é a vida? Espírito e matéria* (Ed. Fragmentos, Lisboa, 1989)
- [22] E. Schrödinger, *Vida, Espírito e matéria* (Europa-América, Lisboa, 1963), pp.113-114
- [23] P. Davies, *Deus e a Nova Física* (Edições 70, Lisboa, 1986, Col. Universo da Ciência, nº 1), cp.V
- [24] R. Fludd, *A Philosophical Key* (Trinity College, Cambridge, 1619, Ms. 1150)
- [25] A.G. Debus, *The Chemical Philosophy – Paracelsian Science and Medicine in the Sixteenth and Seventeenth Centuries* (Science History Publications, New York, 2. Vols, 1977), vol.II, pp.205-293
- [26] J.B. van Helmont, *Ortus Medicinae* (Ludovicus Elzevir, Amesterdão, 1648), sect.12, pp.197-199; vid. A. G. Debus, *O. cit.*, vol.II, pp.366-368
- [27] J.B. van Helmont, *De Febribus in Opuscula Medica Inaudita* (Ludovicus Elzevir, Amesterdão, 1648) cp. IV, vid. A. G. Debus, *O.Cit.* vol.II, p.367
- [28] A.G. Debus, *O. Cit.*, vol.II pp.464-469
- [29] D. Oldroyd, *An Examination of G. E. Stahl's Principles of Universal Chemistry* in *Ambix* **20** (1973) 36-52
- [30] L.S. King, *Stahl, a study of Eighteenth Century Animis* in *J. H. of Medicine and Allied Sciences*, **19** (1964) 118-130
- [31] A. Lemoine, *Le Vitalisme et l'Animisme de Stahl* (Paris, G. Baillièrre, 1864)

Highly attractive 2015 Rates*

for members of
ChemPubSoc Europe societies

*(without local VAT)



ChemPubSoc
Europe



IF 2013: 5.696



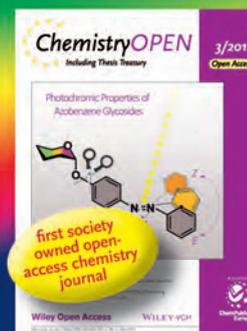
IF 2013: 3.154



IF 2013: 2.965



IF 2013: 3.242



IF 2013: 2.938



IF 2013: 3.060



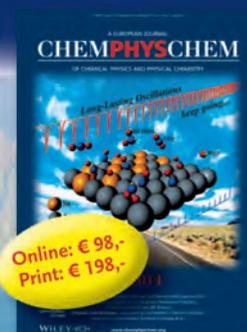
IF 2013: 3.046



IF 2013: 7.117



IF 2013: 5.044



IF 2013: 3.360

Online ordering:

Simply visit the journal's homepage at

www.onlinelibrary.wiley.com

GET ACCESS
Subscribe / Renew

Choose on the left-hand menu and complete your order.



NEW to the family

KNCV



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



Société Chimique de France



SCS
Swiss Chemical
Society



GESELLSCHAFT
ÖSTERREICHISCHER
CHEMIKER



NKE



Real Sociedad Española de Química
El Sitio de la Química en España

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

www.chempubsoc.eu



PSY 14 08238 A 01

Química para os mais novos

Marta C. Corvo

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



Introdução

A proposta desta edição é um verdadeiro teste à paciência! Tentaremos reproduzir algo que na natureza acontece muito lentamente - a formação de geodos. Os ovos irão simular a cavidade rochosa e será simplesmente uma questão de tempo até que os nossos esforços produzam as formações cristalinas tão desejadas.

Os ovo-geodos

Atenção: O bórax poderá ser irritante para as mucosas nasais e olhos, o seu manuseamento deverá ser supervisionado por um adulto, numa zona ventilada. O aquecimento da água deverá ser feito por um adulto.

Material:

- 3 Copos de plástico transparentes
- 3 Ovos
- Açúcar
- Cloreto de sódio (sal de cozinha)
- Borato de sódio (bórax)*
- Corantes alimentares
- Água
- 3 Colheres de sopa
- Marcador
- Papel absorvente
- Forma de queques



* Encontra-se em farmácias

Procedimento:

1. Esvaziar os ovos depois de os partir ao meio. Lavar com água e limpar muito bem o interior com papel absorvente. Retirar a membrana com cuidado para não danificar a casca.
2. Colocar os ovos na forma de queques, se necessário colocar papel absorvente a envolver para que não se desloquem.



3. Com o auxílio do marcador, identificar 3 copos com **açúcar**, **sal** e **borato de sódio**.
4. Aquecer cerca de meio litro de água até entrar em ebulição.
5. Adicionar 50 mL de água a cada copo.
6. Adicionar uma a duas colheres de sopa do produto respectivo aos copos identificados anteriormente. Misturar com o auxílio da colher até não observar mais dissolução. Efectuar esta operação com a água bem quente – pretende-se que a solução fique saturada, ou seja queremos solubilizar a maior quantidade possível de cada substância (ver QUÍMICA nº 123, pág. 77-79). Poderá ficar algum sólido por dissolver no fundo.
7. Adicionar uma gota de corante alimentar a cada solução.



8. Transferir cada uma das soluções para uma das cascas de ovo até que fiquem cheias (não deixar passar nenhum sólido por dissolver).



9. Deixar em repouso e observar periodicamente.
10. Aguardar alguns dias (no mínimo 5). Após este tempo retirar cuidadosamente a solução sobrenadante e deixar secar. A solução de açúcar demorará mais tempo do que as restantes até que se observem cristais (pode demorar mais do que uma semana; uma possibilidade será colocar uma fina camada de cola no interior da casca de ovo e revestir com alguns cristais de açúcar- irão funcionar como pontos de nucleação extra). Aqui observam-se os cristais resultantes do borato de sódio (esquerda) e do cloreto de sódio (direita).



Explicação:

Um cristal é uma substância sólida constituída por moléculas que se organizam de acordo com padrões específicos e formas, com superfícies planas e arestas. O formato dos cristais depende das moléculas que lhe deram origem - diferentes substâncias podem organizar-se de maneiras distintas como se pode observar no caso do sal, do borato de sódio e do açúcar.

Na actividade proposta dissolvemos vários sólidos em água aquecida. Deste modo foi possível solubilizar uma maior quantidade de cada um. Quando arrefeceram, as soluções ficaram sobressaturadas e começaram a formar-se cristais. No caso do borato de sódio, acumularam-se pequenos cristais na superfície da casca de ovo, os cristais começaram a surgir em muitos locais – chamam-se pontos de nucleação - e obtivemos cristais menores. Com o cloreto de sódio, verificou-se um menor número de pontos de nucleação e os cristais obtidos foram de maiores dimensões. Uma observação mais atenta permite mesmo verificar que em ambos os casos os cristais começam a formar-se lentamente na superfície da solução e só mais tarde é que precipitam, “caem” no fundo. Uma vez aí podem continuar a crescer. O açúcar demora mais tempo até se observar a cristalização porque se obtém uma solução muito viscosa. Se utilizarmos a casca de ovo revestida com alguns cristais de açúcar é mais fácil o aparecimento de novos cristais na solução posterior.

Os geodes, ou geodos, são formações rochosas que ocorrem nalguns tipos de rochas. Nestas formações, que acontecem em rochas por baixo do solo, o exterior é constituído por calcário e o interior apresenta conjuntos de cristais. Quando as rochas se formam podem existir cavidades no seu interior. Com o passar do tempo, a parede exterior da cavidade fica endurecida e no interior começam a formar-se muito lentamente cristais com minerais trazidos por águas subterrâneas. Este processo pode demorar muitos, muitos anos a acontecer. No nosso caso os *ovo-geodos* são bem mais rápidos e só levam *alguns* dias.



Bibliografia

[1] Adaptado de *How to make a crystal geode*, acedido a 28 de Outubro de 2015 em <http://chemistry.about.com/od/crystalrecipes/a/crystalgeode.htm>

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

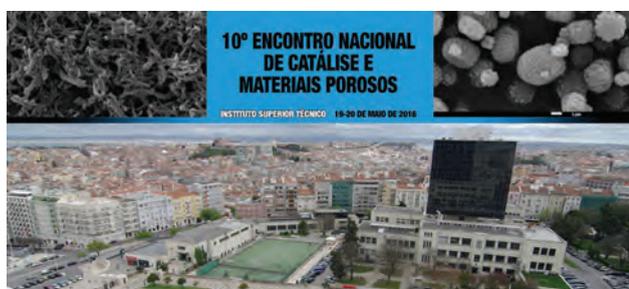


24th IUPAC International Conference on Chemistry Education (ICCE 2016)

A 24th IUPAC International Conference on Chemistry Education é uma conferência da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) realizada bienalmente. A ICCE 2016 terá lugar em Kuching, Malásia entre 15 e 20 de Agosto de 2016.

O ICCE 2016 é um evento internacional sobre a educação em Química subordinado ao tema *Chemistry Education sustaining socio-economic transformation*. No programa estão previstas lições plenárias e *keynotes* sob convite, comunicações orais e na forma de painel e realização de seminários/*workshops/fóruns*. Os temas a abordar na conferência serão: Ensino e aprendizagem de Química no ensino secundário; Pedagogia e outras técnicas e metodologias de ensino e de aprendizagem; Formação de professores de Química; Novas tecnologias e inovações no ensino de Química, incluindo os baseados na *web*, multimédia e *e-learning*; As aulas laboratoriais no ensino de Química, incluindo Química à microescala; Análise crítica dos currículos de Química e livros didáticos; Ensino de Química no ensino superior e formação ao longo da vida; Pesquisa em Educação em Química; Ética e códigos profissionais de Prática em Química; Educação em Química verde e ambiental; A sensibilização do público e apreciação da química; Carreira e desenvolvimento profissional em Química; Olimpíada Internacional de Química (IChO)

icce2016@icce2016.org.my
<http://www.icce2016.org.my>



10.º Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos (10ENCMP)

O 10º Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos (10ENCMP) terá lugar a 19 e 20 de Maio de 2016, com uma organização conjunta do Instituto Superior Técnico e da Divisão de Catálise e Materiais Porosos (DCMP).

A presença de peritos nacionais, industriais e académicos, incentivará a apresentação e discussão de ideias que poderão conduzir à criação de plataformas de colaboração para submissão de projectos conjuntos nos concursos que se avizinham.

No Encontro será também eleita a nova direcção da DCMP e decidir-se á quais as representações nacionais na FISO-

CAT (responsável pela realização do Simpósio Ibero Americano de Catálise), na EFCATS (responsável pela realização do EUROPACAT e das Summer Schools in Catalysis) e na FEZA. Outro ponto de interesse será a discussão sobre a candidatura de Portugal para a organização do XXVI Congresso Ibero-americano de Catálise em 2018.

Para esta edição do Encontro está a ser preparado um programa atractivo que inclui várias conferências plenárias e convidadas. De entre os oradores estão já confirmados o Prof. João Rocha (CICECO-Universidade de Aveiro) e o Prof. Avelino Corma (ITQ-CSIC, Universidade Politécnica de Valencia), vencedor do Prémio Luso-Espanhol de Química 2015 (a cerimónia de entrega do prémio decorrerá durante o Encontro). O Encontro contará também com um largo conjunto de orais seleccionadas dos resumos submetidos.

10encmp@chemistry.pt
<http://10encmp.eventos.chemistry.pt/>



XXIV EFMC International Symposium on Medicinal Chemistry (EFMC-ISMIC 2016)

O XXIV EFMC International Symposium on Medicinal Chemistry será organizado pelo Sector de Química Biológica e Medicinal (BMCS) da Royal Society of Chemistry, em nome da Federação Europeia de Química Medicinal (EFMC). A EFMC-ISMIC é um simpósio bienal chave em Química Medicinal e atrai tradicionalmente participantes da indústria e da academia. As reuniões mais recentes tiveram lugar na Alemanha (Berlim, 2012) e em Portugal (Lisboa, 2014). Em 2016 o simpósio será realizado em Manchester entre 28 de Agosto e 1 de Setembro.

A edição de 2016 vai continuar a tradição de cobrir os avanços na descoberta de fármacos nas grandes áreas terapêuticas, incluindo o tratamento da dor, distúrbios do sistema nervoso central, agentes anti-infecciosos, oftalmologia, doenças cardiovasculares e oncologia. O EFMC-ISMIC 2016 irá apresentar os avanços mais recentes na identificação de fármacos e estratégias de otimização, *design* de drogas e *profiling technologies*. Destaque para o impacto dos biomarcadores e da imagiologia nas interfaces entre a química, a biologia e a medicina experimental e para a ênfase que será dada às primeiras apresentações e destaques recentes em química medicinal, bem como às novas sínteses orgânicas para a descoberta de fármacos.

info@LDOrganisation.com
http://www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&cле_menus=1238915829&cле_data=1360153405



6th European Association of Chemical and Materials Societies (6th EuCheMS)

O 6th EuCheMS é organizado em parceria com a ANQUE (Associação Nacional de Químicos de Espanha) e terá lugar em Sevilha de 11 a 15 de Setembro de 2016.

Do programa destacam-se as conferências plenárias a serem proferidas por cinco laureados com o prêmio Nobel de Química (Jean-Marie Pierre Lehn, 1987; Harold Walter Kroto, 1996; Aaron Ciechanover, 2004; Richard R. Schrock, 2005; Ada Yonath, 2009).

No congresso serão abordados os temas: Educação e Sociedade (Educação em Química; Química, sociedade e reconhecimento público; Benefícios: Criação de riqueza e sociedade); O Ambiente, Energia e Sustentabilidade (Energia sustentável e qualidade do ar; Gestão do ambiente e dos recursos naturais; Química sustentável; Química Alimentar); Novos compostos químicos: Sínteses, métodos, e processos industriais (Síntese e reactividade de compostos com metais; Síntese e reactividade de compostos de carbono; Métodos e mecanismos; Catálise em solução); Catálise, Indústria e Aplicações (Química na indústria, Processos Industriais para o século XXI, Catálise em interfaces); Materiais, Dispositivos e Nanoquímica (Química dos Materiais; Nanomateriais, dispositivos, tecnologia e aplicações; Técnicas analíticas, caracterização e propriedades; Nanoquímica baseada em carbono); Propriedades da Matéria (Estados da matéria; Propriedades de materiais; Polímeros; Ambientes computacionais Inovadores para a ciência molecular); Métodos Físicos, Analíticos e Experimentais em Química: (Métodos analíticos e físicos; Determinação de estrutura e propriedades físicas; Dinâmica química); Química nas Ciências da Vida (Descoberta de fármacos e Biologia Química; Biomacromoléculas; Métodos e aplicações; Métodos *in-silico* nas ciências da vida).

organizing.committee@euchems-seville2016.eu
<http://euchems-seville2016.eu>



The 29th International Symposium on the Chemistry of Natural Products (ISCP-29) and The 9th International Conference on Biodiversity (ICOB-9)

O ISCP-29 & ICOB-9 terá lugar em Izmir, na Turquia, entre 24 e 27 de Setembro de 2016. A série de Simpósios da IUPAC sobre Química dos Produtos Naturais decorre bianualmente em conjunto com a série de conferências sobre biodiversidade desde 2004.

O programa incluirá conferências plenárias, palestras convidadas e apresentação de *posters*, sobre os seguintes temas-chave: Base química da Biodiversidade; Química dos produtos naturais; Biossíntese e Química biológica;

Desafio em Química verde e sustentável; Novos compostos naturais bioativos; Modo molecular de acção de produtos naturais e fármacos; Descoberta e desenvolvimento de fármacos; Síntese de produtos naturais e metodologias sintéticas relacionadas; Química Bio-Inorgânica / Bio-Orgânica; Plantas medicinais; Fitoterápicos; Engenharia genética em produtos naturais; Aspectos biomoleculares da biodiversidade; Conservação e utilização sustentável da biodiversidade.

icob9@serenas.com.tr
<http://www.iscnp29-icob9.org>



XXII Encontro Luso-Galego de Química

Na sequência dos encontros realizados desde 1985, alternadamente em Portugal e Espanha, decorrentes da estreita relação existente entre a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) e o Colégio Oficial de Químicos (COLQUIGA), o Instituto Politécnico de Bragança vai organizar e receber o XXII Encontro Luso-Galego de Química, que irá decorrer entre os dias 9 e 11 de novembro de 2016.

Os Encontros Luso-Galegos de Química têm por objetivo o intercâmbio científico e tecnológico entre Portugal e a Galiza, visando fomentar a troca de conhecimentos e de experiências entre investigadores e profissionais dos meios académico e industrial, a trabalhar em química e engenharia química, por forma a estimular a criação de novas colaborações em áreas de interesse comum.

À semelhança dos encontros anteriores, o programa do XXII Encontro Luso-Galego de Química integrará 5 sessões plenárias sobre temas atuais, proferidas por investigadores de renome internacional, incluindo ainda diversas comunicações orais e em painel, pretendendo desta forma a divulgação científica dos trabalhos apresentados e a realização de um encontro com elevada qualidade científica.

O Encontro incluirá as seguintes áreas científicas: Bioquímica e Biotecnologia; Catálise; Educação e Ensino da Química; Nanoquímica e Nanotecnologia; Química Agro-Mar-Alimentar; Química Analítica; Química dos Polímeros; Química e Ambiente; Química e Saúde; Química-Física; Química Industrial e Engenharia; Química Inorgânica; Química Orgânica; Química Verde.

xxiilgq@chemistry.pt
<http://xxiilgq.eventos.chemistry.pt>

de Química | Sociedade Portuguesa de Química | Sociedade Portuguesa de Química | Sociedade Portuguesa de Química | S ociedade Portuguesa

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

Visite-nos em
www.spq.pt



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

AREA DE SOCIO
email password ENTRAR
NOVO USUÁRIO RECLAMAR PASSWORD

4 – 6 Abril 2016 em Berlim, Alemanha

Green and Sustainable Chemistry Conference
conferenceinfo@elsevier.com
www.greensuschemconf.com

6 – 8 Abril 2016 em Roma, Itália

Solid Urban Waste Management – XXI IUPAC
CHEMRAWN Conference
info@iupac-rome2016.it
www.iupac-rome2016.it

19 – 23 Abril 2016 em Lisboa

1.º Encontro Luso-Francês de Ressonância Magnética Nuclear
rmn2016@chemistry.pt
rmn2016.eventos.chemistry.pt

26 – 29 Abril 2016 em Guimarães

5.º Encontro Português de Jovens Químicos (PYCheM)/
1.º Encontro Europeu de Jovens Químicos (EYCheM)
europychem@gmail.com
www.5pychem.eventos.chemistry.pt

19 – 20 Maio 2016 em Lisboa

10.º Encontro da Divisão de Catálise e Materiais Porosos
10encmp@chemistry.pt
10encmp.eventos.chemistry.pt/

23 – 27 Maio 2016 em Fréjus, França

French Conference on Catalysis (FCCAT 1)
fccat@sciencesconf.org
www.fccat.sciencesconf.org

6 – 7 Junho 2016 em Lisboa

8.º Encontro da Divisão de Química Analítica (ANALÍTICA – 2016)
analitica2016@chemistry.pt
analitica2016.eventos.chemistry.pt/

6 – 10 Junho 2016 em Winnipeg, Canadá

9th Conference of the World Mycotoxin Forum® / XIVth
IUPAC International Symposium on Mycotoxins (WMF-meetsIUPAC)
WMF@bastiaanse-communication.com
www.wmfmeetsiupac.org

13 – 17 Junho 2016 em Estrasburgo, França

9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA)
spea9-contact@unistra.fr
www.spea9.unistra.fr

22 – 24 Junho 2016 em Évora

12.º Encontro Nacional de Química-Física / 1.º Simpósio de Química Computacional
12enqf.eventos.chemistry.pt/

3 – 6 Julho 2016 em Amsterdão, Holanda

27th European Colloquium on Heterocyclic Chemistry (EHC 2016)
info@LDOrganisation.com
www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&clic_menu=1238916009

3 – 8 Julho 2016 em Sydney, Austrália

23rd IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry

(ICPOC23)

j.harper@unsw.edu.au
www.icpoc23.unsw.edu.au

4 – 7 Julho 2016 em Barcelona, Espanha

Formula VIII
formula8bcn@pacificworld.com
formula8bcn.com

17 – 21 Julho 2016 em Istambul, Turquia

46th IUPAC World Polymer Congress (MACRO2016)
y.yagci@macro2016.org
www.macro2016.org

20 – 22 Julho 2016 em Alicante, Espanha

XXV Reunión Nacional de Espectroscopia / IX Congreso Ibérico de Espectroscopia
rne-cie2016@ua.es
web.csidiomas.ua.es/congresos/espectroscopia/index.html

24 – 29 Julho 2016 em Jena, Alemanha

27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS 27)
felix.angermueller@conventus.de
www.isocs-27.org

15 – 20 Agosto 2016 em Kuching, Malásia

4th IUPAC International Conference on Chemistry Education (ICCE 2016)
icce2016@icce2016.org.my
www.icce2016.org.my

20 – 26 Agosto 2016 em Toronto, Canadá

21st International Mass Spectrometry Conference (IMSC 2016)
contact@imsc2016.ca
www.imsc2016.ca

28 Agosto – 1 Setembro 2016 em Manchester, Reino Unido

XXIV EFMC International Symposium on Medicinal Chemistry (EFMC-ISM 2016)
info@LDOrganisation.com
www.ldorganisation.com/v2/produits.php?langue=english&clic_menu=1238915829&clic_data=1360153405

4 – 7 Setembro 2016 em Minsk, Bielorrússia

23rd Conference on Isoprenoids
conf@isoprenoids-23.basnet.by
www.isoprenoids-23.basnet.by

5 – 7 Setembro 2016 em Évora

40.^a Reunión Ibérica de Adsorção (40^a RIA)
40ria@uevora.pt
www.40ria.uevora.pt/index.php?/event

11 – 15 Setembro 2016 em Sevilha, Espanha

6th European Association of Chemical and Materials Societies (6th EuCheMS)
organizing.committee@euchems-seville2016.eu
euchems-seville2016.eu

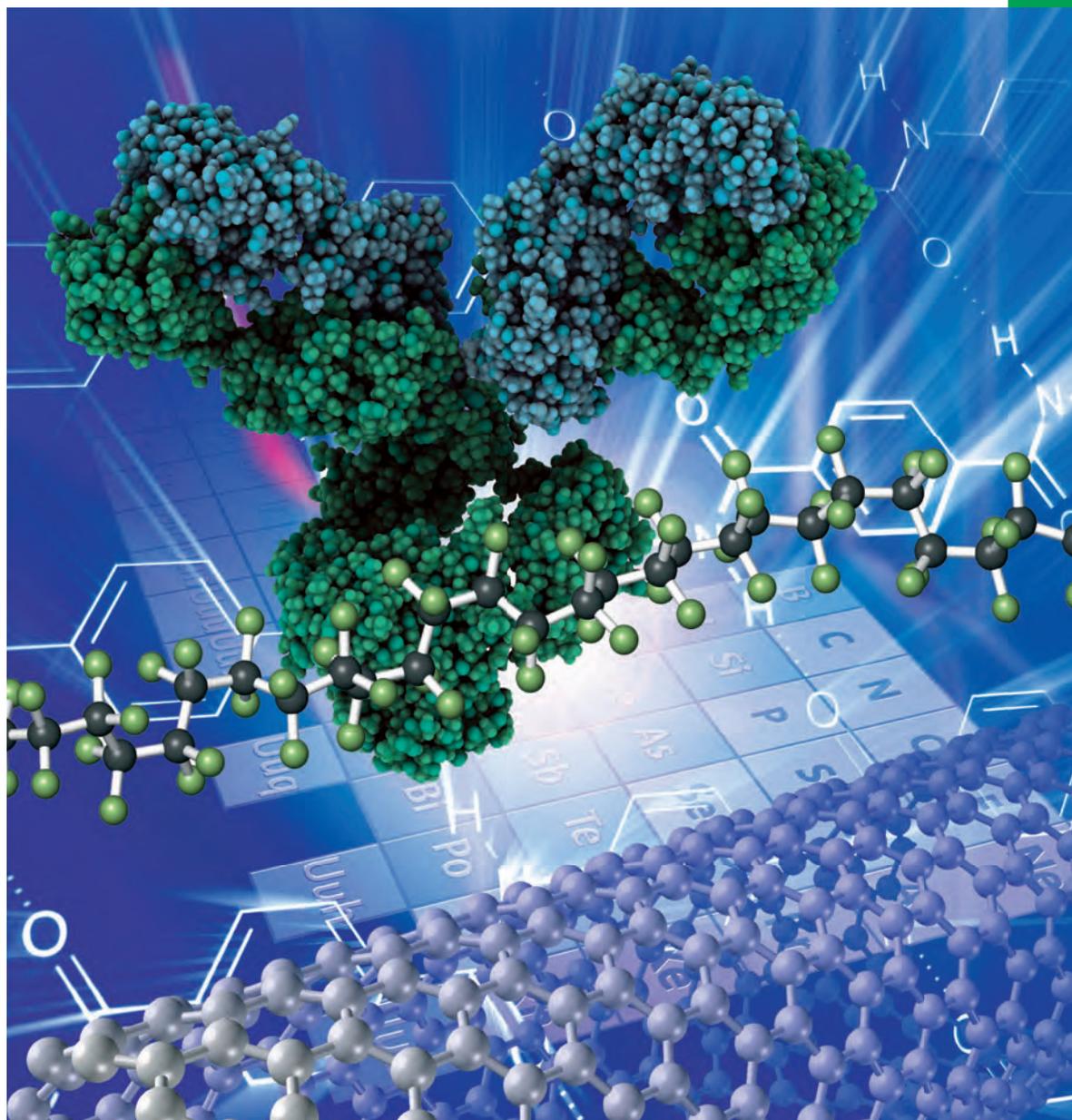
9 – 11 Novembro 2016 em Bragança

XXII Encontro Luso-Galego de Química
xxiilgq@chemistry.pt
xxiilgq.eventos.chemistry.pt

Chemistry **SELECT** ✓

www.chemistryselect.org

A journal of



2016-01/01