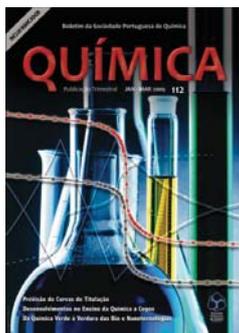


BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



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 112, Janeiro – Março 2009

Redacção e Administração
Av. da República, 45 – 3.º Esq.
1050-187 LISBOA
Tel.: 217 934 637
Fax: 217 952 349
bquimica@ist.utl.pt
www.spq.pt

Editor
Jorge Morgado

Editores-Adjuntos
Palmira Silva
Helder Gomes
Carlos Folhadela

Comissão Editorial
Hugh Burrows
Joaquim L. Faria
Ana Lobo
M. N. Berberan e Santos
A. Nunes dos Santos

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

Grafismo
Paula Martins

Execução Gráfica
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
1850 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 de
"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 nas páginas interiores
deste fascículo.

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

EDITORIAL 2

NOTICIÁRIO SPQ

Fase Regional de Bragança das Olimpíadas
de Química 2009 3

Apurados os 27 finalistas da Edição de 2009 das "Olimpíadas
de Química" 4

EYCN: European Young Chemists Network 4

Relatórios Mostram que a UE está no Caminho Certo, mas o
Investimento em I&D Estagna 5

QUÍMICA E ENSINO

Desenvolvimentos no Ensino da Química a Cegos e a Gran-
des Amblíopes 7

Florbela Pereira, João Aires de Sousa, Paulina Mata, Ana M. Lobo

A Síntese Industrial do Amoníaco: calculadoras gráficas na
resolução de problemas numéricos em equilíbrio químico 17

Mário Valente, Helena Moreira, Joana Noronha Sá

Previsão de Curvas de Titulação: uma abordagem
quantitativa 19

J. L. G. F. S. Costa Pereira

Problemas de Preparação para as Olimpíadas Internacionais
de Química 29

Entidades e Massas de Compostos Iónicos
Uma Proposta 39

Carlos Corrêa

ARTIGOS

Da Química Verde à Verdura das Novas Tecnologias
Biotecnologia e Nanotecnologia 41

Adélio A. S. C. Machado

Porque se Estudam os Componentes Voláteis dos Alimentos
de Origem Vegetal? 49

Sílvia M. Rocha

DESTAQUES 56

AGENDA 60



JORGE MORGADO
 bquimica@ist.utl.pt
 www.spq.pt

Chegou, instalou-se e, tudo o indica, vai ficar durante uns tempos. Refiro-me à crise económica e financeira que varre todas as economias. Teve a sua génese nos EUA e, por força da globalização, rapidamente alastrou aos outros países. Embora a discussão sobre as suas causas ainda decorra, é urgente encontrar soluções, concertadas, para que a recuperação se inicie rapidamente e, acima de tudo, permita construir economias e sistemas de regulação mais sólidos.

Todos nós temos vindo a verificar o efeito das suas consequências. São alarmantes as notícias que nos são diariamente veiculadas pela comunicação social. Em particular, a relevância crescente do papel que as escolas assumem no apoio aos alunos carenciados. É deveras triste constatar o grau de privação dos nossos alunos, de que as notícias recentes nos dão conta.

Em países de economias assentes em indústrias tradicionais, muitas vezes suportadas num uso intensivo de mão-de-obra de baixo custo, os efeitos são ainda mais devastadores e também mais difíceis de combater. É urgente, como se refere neste número, aumentar a formação dos operários, implementar uma maior contribuição da inovação e desenvolvimento na nossa indústria e promover uma maior interligação entre as Universidades e as Empresas. É importante que os nossos licenciados/mestres/doutores adquiram, durante a sua formação, uma perspectiva mais empreendedora do que a, em regra habitual, aquisição de valências que aumentem a sua empregabilidade. É esta mudança de paradigma, emprego→empresa, já notória nalgumas áreas e escolas, que é urgente promover. Ao governo cabe, por falta de tradição e existência de investidores com capital disponível (*venture capitalists*), criar instrumentos que apoiem os jovens na implementação das suas ideias, tecnologias ou processos. São estas Empresas que, trabalhando muitas vezes em áreas de elevado capital científico, permitirão também rentabilizar o investimento feito com as pós-graduações.

Este número do QUÍMICA tem várias contribuições sobre o ensino da química e dois artigos de carácter mais específico. De entre as primeiras, queria salientar um artigo dedicado aos esforços que estão a ser desenvolvidos para tornar acessível o ensino da química a cegos e grandes amblíopes. Com o objectivo de garantir igualdade de oportunidades, esta é, de facto, uma tarefa que merece ser aplaudida, considerando as especificidades/dificuldades do ensino de química. Segue-se uma contribuição que, tomando como exemplo a reacção de formação do amoníaco, ilustra o uso de máquinas de calcular para resolver equações de grau superior a dois. Há também um artigo dedicado à previsão de curvas de titulação de ácidos monopróticos, em que são sistematizadas as várias possibilidades de titulações de ácidos com bases dependendo da sua “força” em solução aquosa. Este bloco é fechado com uma proposta de designação das entidades e massas dos compostos iónicos e dos cristais covalentes.

Das duas contribuições de carácter científico mais específico, a primeira retoma a análise da verduza dos processos da bio e da nanotecnologia, temas muito actuais e a merecerem, por isso, uma interessante análise. A segunda contribuição desenvolve as técnicas usadas para a caracterização dos componentes voláteis dos alimentos, justificando a sua relevância para o controle de qualidade e também para a avaliação da longevidade dos alimentos armazenados.

Espero que apreciem estes temas.

Boa leitura!

FASE REGIONAL DE BRAGANÇA DAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA+ 2009

A edição de 2009 da Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química+ decorreu no passado dia 20 de Janeiro nas instalações da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança com a participação de 25 equipas (75 alunos) de 6 escolas do Distrito (ES/3 Abade de Baçal, ES/3 Emídio Garcia e ES/3 Miguel Torga, de Bragança; EB2,3/S de Macedo de Cavaleiros, Colégio da Torre Dona Chama e EB2,3/S de Vila Flor), o que representa um aumento de participação de alunos superior a 20% face ao ano passado e um novo recorde numa prova que tem verificado um aumento sustentado da participação de alunos e de escolas desde o seu arranque em 2006. A neve, que apareceu mais uma vez este ano pelo Distrito de Bragança, apesar de ter condicionado a deslocação das equipas para o local de realização da prova (impedindo inclusive uma das escolas de se deslocar), não esmoreceu o entusiasmo com que os alunos se apresentaram para participar.

Após a recepção dos participantes, as equipas realizaram uma prova com componentes teórica e prática laboratorial envolvendo questões elaboradas tendo por base o programa de Química até ao 10.º ano. Os alunos das 3 equipas melhor classificadas ganharam o prémio Crédito Agrícola: a abertura de uma conta na Caixa de Crédito Agrícola Mútuo no valor de 100 €, 75 € e 50 €, para os alunos das equipas que ficaram na 1.ª, 2.ª e 3.ª posições, respectivamente.

As equipas que arrebatarem a três primeiras posições foram as seguintes:

Medalha de Ouro

Escola: ES/3 Emídio Garcia, Bragança

Professor acompanhante: Ana Cristina Ferreira

Equipa: Jorge Pedro Martins Nogueiro, Salomão Assis Campo Fernandes e João Pedro Esteves Bragada

Medalha de Prata

Escola: EB2,3/S de Macedo de Cavaleiros

Professor acompanhante: Lília Braz

Equipa: Ana Filipa Gemelgo Correia, Cindy Clarisse Carvalho e Telmo Borges Coelho

Medalha de Bronze

Escola: ES/3 Miguel Torga, Bragança

Professor acompanhante: David Maltez

Equipa: Alberto João Teixeira, Ana Catarina Gonçalves e João Pedro Rodrigues

Estas três equipas foram ainda premiadas com o financiamento da sua participação na Semifinal Nacional das Olimpíadas de Química+, prémio possível devido ao apoio incondicional dos patrocinadores do

evento, a Câmara Municipal de Bragança e a Caixa de Crédito Agrícola Mútuo da Região de Bragança.

A Semifinal das Olimpíadas de Química+ realiza-se no dia 14 de Março, no Porto, Aveiro e Lisboa, sendo aí apurados os finalistas da prova da Final Nacional que se realiza no dia 9 de Maio de 2009 em Aveiro. Esta por sua vez permitirá apurar os alunos que representarão Portugal nas Olimpíadas de Química Internacionais, a realizar no Japão, e nas Olimpíadas de Química Ibero-Americanas, a realizar na Venezuela, ambas em 2010.

Helder Gomes



Equipa vencedora da Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química+ 2009



Participantes, professores acompanhantes e comissão organizadora da Fase Regional de Bragança das Olimpíadas de Química+ 2009

APURADOS OS 27 FINALISTAS DA EDIÇÃO DE 2009 DAS “OLIMPIADAS DE QUÍMICA+”

Já estão apurados os finalistas das “Olimpiadas de Química+ 2009”, após a competição que decorreu em Aveiro, Porto e Lisboa no passado dia 14 de Março.

A edição de 2009 voltou a registar um significativo aumento de escolas participantes, tendo sido a mais participada de sempre.

Com 124 Escolas inscritas, esta edição superou largamente os números dos anos anteriores (76 Escolas em 2006, 94 Escolas em 2007, 106 Escolas em 2008).

A acolher estes participantes estiveram as equipas coordenadas pela Prof. Diana Pinto (Semifinal de Aveiro), Prof. Jorge Gonçalves (Semifinal do Porto) e Prof. Jorge Morgado (Semifinal de Lisboa).

A todos os que contribuíram para o sucesso desta iniciativa a Direção da SPQ expressa o seu agradecimento.

Os 27 alunos agora apurados vão disputar a Final nacional, a realizar no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, a 9 de Maio, numa competição individual que inclui uma prova teórica e uma prova prática laboratorial.

*** LISTA DOS VENCEDORES ***

Semifinal de Aveiro (Departamento de Química, Universidade de Aveiro)

Medalhas de Ouro

ES de Homem Cristo
Marta Cristina Neves Aguiar
Daniel Martins
Pedro Jorge Vieira
Professor: Maria Fernanda Quinta e Dulcina Carvalho

Medalhas de Prata

ES/B3 de Peniche
Alexandre Faia Carvalho
Maria de Azevedo António Machado da Silva
Geisa Silva Félix
Professor: Maria Leonor Chagas Marques e Manuel Lopes Martins

Medalhas de Bronze

ES de Francisco Rodrigues Lobo
André Guarda
Gonçalo Filipe Moura Ferreira
João Carlos Marques
Professor: Maria Amélia Moura

Semifinal do Porto (Departamento de Química, Universidade do Porto)

Medalhas de Ouro

Colégio Internato dos Carvalhos
Bruno Tiago Lopes Carneiro Devesa
Bianca Andrada Rosca
Diogo André Gonçalves Domingues
Professor: Maria Manuela Raposo Martins

Medalhas de Prata

ES/B3 Rio Tinto
Sérgio Marcos
Paulo Rúben Gomes Fernandes Rodrigues
Marília dos Santos Lima
Professor: Manuel César Gaspar Fecha

Medalhas de Bronze

ES/B3 Emídio Garcia - Bragança
Jorge Pedro Martins Nogueiro
Liane Canas
Fábio Sousa Cruz
Professor: Inês Madaleno

Semifinal de Lisboa (Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa)

Medalhas de Ouro

ES José Saramago – Mafra
Alexandra Castelo
Bianca Rosca
Gonçalo Bonifácio

Medalhas de Prata

ES Pinheiro e Rosa - Faro
Joana Isabel Afonso
Ana Catarina
Rafael Vieira

Medalhas de Bronze

ES Bocage - Setúbal
Carla Viegas
Delfim Costa
Marta Fidalgo

EYCN: EUROPEAN YOUNG CHEMISTS NETWORK

A *European Young Chemists Network* (EYCN) continua a crescer, contando actualmente com 21 sociedades de química europeias, incluindo o seu associado mais recente, a *Swedish Chemical Society*. Qualquer membro das Sociedades de Química Europeias associadas, incluindo a SPQ, que tenha menos de 35 anos, pertence por direito a esta rede. Poderá informar-se com mais detalhe das suas actividades em: <http://www.eycn.eu/>

Durante a quarta reunião de delegados da EYCN que se realizou em Essen (Alemanha) no dia 11 de Março de 2009, na qual o Grupo de Químicos Jovens (GQJ) da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) se fez representar,

discutiu-se uma série de pontos que queremos partilhar com os restantes químicos jovens portugueses:

ResearchGate: existe uma rede profissional virtual para cientistas desenhada de forma a facilitar o seu encontro (<https://www.researchgate.net/>), onde os seus membros podem comunicar e discutir ideias. Foi criado um grupo dentro desta plataforma para a EYCN: https://www.researchgate.net/group/Friends_of_EYCN

Chemistry Eurobachelor e Chemistry Euromaster: de forma a facilitar a mobilidade de Químicos entre países da União Europeia, têm-se vindo a

conceder “*Chemistry Quality Labels*” a cursos (1º e 2º ciclo de Bolonha) que reconhecem a paridade destes em termos de qualidade da formação oferecida. A lista de cursos em Química abrangidos por estas “Labels” pode ser consultada no seguinte *link*: http://ectn-assoc.cpe.fr/chemistry-eurolabels/srvc/cel_LabelsAwarded_NatlInst.htm

Conferências para Químicos Jovens na Europa

- *JFC Spring Symposium*. O grupo de Jovens Químicos Alemães (*GDCh Younger Chemists' Forum*) organizou a 11ª edição deste evento que decorreu de 11 a 14 de Março de 2009. Dos cerca de 420 participantes, 30% dos

Jovens Químicos não eram alemães. A EYCN colaborou neste encontro, organizando uma sessão satélite sob a temática “*Science meets Business*”, onde se abordaram questões de empregabilidade e mobilidade dos Jovens Químicos (<http://www.jcf-fruehjahrssymposium.de/2009/program.htm>).

- *Austrian Chemical Days* é uma reunião bianual da Sociedade Química Austríaca, GOECH, que irá decorrer de 24 a 27 de Agosto de 2009 em Viena. Este evento tem a organização conjunta das sociedades de química austríaca, checa e eslovaca, e incidirá na temática “*Chemistry for the world of tomorrow*”. Inserido neste evento, vai decorrer uma sessão sob o tema “*Chemistry after university*” organizada pelo grupo de químicos jovens da GOECH. Esta sessão conta com uma conferência plenária do Prof. Dr. Richard Ernst (Prémio Nobel da Química em 1991). Químicos Jovens de todas as nacionalidades são encorajados a participar (www.chemietage.at).

- *EuCheMS, 3rd Chemistry Congress* vai decorrer em Nuremberga, em 2010, sendo uma organização da Sociedade de Química Alemã. A participação da EYCN, incluindo eventos para Jovens Químicos no programa da EuCheMS, está ainda a ser discutida. No entanto, a EYCN em conjunto com a Sociedade de Química Italiana vai promover a entrega do “*III European Young Chemist Award EYCN*”, como é já tradição nos congressos da EuCheMS. Será que é na terceira edição que ganha um Português? Não se esqueçam de concorrer.

Eleição da Direcção da EYCN e próximos passos: Nesta reunião de delegados da EYCN foi eleita a nova direcção para um mandato de dois anos. As responsabilidades dos seus membros foram redefinidas para ir ao encontro das linhas estratégicas discutidas. O novo presidente é Sergej Toews (Alemanha), assistido por Ilya Vorotyntsev (Rússia, *Website*), Dan Dumitrescu (Roménia, *Comunicações*), Helena Laavi (Finlândia, *Secre-*

tária Geral), e Viviana Fluxa (Suíça, *ligações com indústria*). O presidente anterior, Csaba Janáky (Hungria), continuará a apoiar a nova direcção como Conselheiro.

Decidiu-se que neste próximo mandato a Direcção da EYCN iria dar particular atenção (i) à renovação do *Website* como comunicação privilegiada com os Jovens Químicos; (ii) alargar a base de contactos preferenciais com Indústrias de Química Europeia; (iii) continuar a tentar formar uma opinião estruturada participando, quando possível, em órgãos de consulta sobre o futuro da educação da química na Europa; e, (iv) promover a divulgação da química junto da sociedade. Aqui fica o nosso apoio e desejos de um bom trabalho à nova direcção.

Frederico Ferreira



RELATÓRIOS MOSTRAM QUE A UE ESTÁ NO CAMINHO CERTO, MAS O INVESTIMENTO EM I&D ESTAGNA

Os resultados de dois relatórios “*European Innovation Scoreboard 2008*” e “*Science, Technology and Competitiveness key figures report 2008/2009*”, recentemente apresentados em Bruxelas pelo vice-presidente da Comissão Europeia Günter Verheugen e pelo Comissário para a Ciência e a Investigação Janez Potocnik, mostram uma melhoria substancial em certas áreas mas mostram também que o investimento em I&D (investigação e desenvolvimento) na UE27 está a estagnar.

O investimento público e privado em I&D e em inovação é considerado essencial para ajudar as economias a estabilizarem e saírem deste período de crise. Contudo, a intensidade de investimento em investigação (volume investido em I&D comparado com o PIB) não aumentou nos últimos anos, permanecendo em cerca de 1,84%. Segundo o Comissário Potocnik “Em tempo de crise, não é o momento para reduzir os investimentos em investigação e em inovação. Eles são vitais se a Europa quiser sair forte desta crise económica [...] As iniciativas da Comissão para melhorar a eficiência da

investigação na UE, estimular a inovação e desenvolver os mercados de tecnologia de ponta, estão a colocar a UE no caminho certo.”

O Comissário Verheugen concordou, dizendo, “Uma crise é uma coisa terrível para ser desperdiçada. É importante que nos armemos com todas as possibilidades e façamos uma recomendação muito forte às companhias europeias para não cortarem no investimento, nos gastos em investigação, desenvolvimento e inovação, e para não despedirem os empregados altamente qualificados porque precisamos de todos eles.”

Nenhum dos dois relatórios reflecte ainda o impacto da presente crise económica. Contudo, ambos os relatórios mostram que as universidades europeias formam cada vez mais estudantes graduados. Muitos deles podem ser perdidos para regiões competidoras por falta de oportunidades de emprego. O investimento estrangeiro na UE27 aumentou substancialmente, sendo a Europa responsável por 62% do investimento estrangeiro em I&D nos EUA.

Todos os Estados Membros da UE aumentaram os seus gastos em I&D entre 2000 e 2006, mostrando o seu compromisso com a estratégia de Lisboa de investir 3% do PIB em I&D. Em particular, Portugal e a Grécia fizeram esforços notáveis. Contudo, muitos continuam a investir abaixo da média. O Comissário Verheugen disse, referindo-se à Itália, Espanha e Lituânia, que “é essencial que se faça um esforço concertado para melhorar a situação.”

Em termos de competitividade, Finlândia, Suécia e Suíça tiveram desempenhos excepcionais, mas a intensidade de investimento em I&D não aumentou no Reino Unido, França ou Itália, e aumentou apenas ligeiramente na Alemanha. Este aspecto é importante porque estes são os países com o maior PIB na UE27.

Enquanto a diferença em investimento entre os Estados Membros Europeus tem vindo a diminuir, a estagnação geral está a ter impacto na competitividade global da Europa, especialmente face ao rápido crescimento da

China. É de realçar que 12 Estados Membros têm maior intensidade de investimento do que a China enquanto que 15 gastam muito menos do que a China em investigação. O investimento em I&D no Japão, Coreia do Sul e China tem vindo a aumentar, e enquanto que a intensidade de investimento dos EUA tem vindo a diminuir, esta diminuição ocorre a partir de uma posição muito forte.

De acordo com a Comissão, a UE está ainda longe de atingir o objectivo de Lisboa. “Um continuado baixo nível de investimento em I&D, ligado a uma estrutura industrial Europeia com um sector de alta tecnologia mais pequeno do que os EUA, limita a performance da UE [...] A UE deve mudar a sua estrutura industrial, promover a inovação e assegurar mais e melhor uso da I&D.”

É necessário criar condições favoráveis a SMEs de alta tecnologia e de rápido crescimento, a par de um mercado Europeu mais aberto à inovação e de melhor acesso a um sistema de patentes alargado a toda a UE.

Em termos de inovação, Dinamarca, Alemanha, Finlândia, Suécia e Reino Unido são líderes, “com uma performance de inovação muito acima da média da UE e de todos os outros países. A Alemanha é a que apresenta uma mais rápida melhoria de performance enquanto que a Dinamarca está a estagnar.”

Criatividade e inovação estão intimamente ligados. Os países com bons climas de criatividade tendem a ter níveis mais elevados de I&D e de actividades de design, e ainda uma performance de inovação global forte.

Um número crescente de investigadores de países terceiros está a ser atraído para a Europa e a Europa está a formar mais graduados de investigação do que nunca; contudo, a fracção de investigadores no mercado de trabalho é ainda inferior à dos EUA ou Japão. Os investigadores Europeus publicam mais do que os de qualquer outra região em jornais profissionais, mas os investigadores dos EUA ainda lideram em termos de publicações de impacto elevado. O relatório da competitividade indica ainda que há necessidade de melhorar o número de patentes Europeias.

Ainda em relação à inovação, “O hiato ainda existente em relação quer aos EUA quer ao Japão está concentrado em quatro áreas: patentes internacionais [...], ligações privado-público e número de investigadores (apesar das melhorias registadas nestas duas áreas) e gastos em I&D.”

O Comissário Potocnik concluiu, dizendo: “Os primeiros passos dados para implementar a Área de Investigação Europeia (*European Research Area*), aferida pela primeira vez neste relatório, mostram resultados encora-

jadores. A UE tornou-se mais aberta ao mundo e é cada vez mais atractiva para investimentos, estudantes e investigadores estrangeiros. Há ainda trabalho a fazer para acelerar estas tendências mas as acções tomadas pela Comissão e pelos Estados Membros estão a começar a mostrar resultados.”

O “*European Innovation Scoreboard*” é uma publicação independente e inclui os indicadores de inovação e análises de tendências dos Estados Membros da UE27 e ainda da Croácia, Turquia, Islândia, Noruega e Suíça.

Para mais informação, consultar:

Science, Technology and Competitiveness key figures report 2008/2009:
http://ec.europa.eu/research/era/publication_en.cfm

European Innovation Scoreboard 2008:
<http://www.proinno-europe.eu/EIS2008>

European Research Area:
<http://ec.europa.eu/research/era>

JM

CURIOSIDADE CIENTÍFICA

VINHO MEDICINAL UTILIZADO HÁ 5100 ANOS

A descoberta recente de sais cristalinos provenientes da degradação de ácido tartárico (componente do vinho) juntamente com resinas extraídas de árvores no interior de uma ânfora encontrada na câmara funerária do Rei Escorpião I, em Abydos (Egipto) sugere que o vinho, como prática medicinal, tenha sido introduzido no antigo Egipto há cerca de 5100 anos. A investigação, que fez recuar um capítulo da história da medicina em 1300 anos, fornece pistas para novas terapias aplicadas a doenças actuais,

como por exemplo, fármacos anticancerígenos. Os curandeiros ancestrais utilizavam infusões de ervas com propriedades medicinais em vinho, por estas se preservarem melhor e serem mais eficazes do que infusões em água. Existem mesmo vários registos escritos antigos que referem a utilização e descrição de «receitas» de infusões de vinho medicinal, tendo sido os mais antigos encontrados no Egipto, em papiros datados de 1850 A.C. A descoberta, publicada na revista “*Proceedings of the National Academy of Sciences*” esta semana, por parte de uma equipa de investigadores da Universidade de Pensilvânia

(EUA) liderada por McGovern, indica a presença de vestígios de um conjunto possível de ervas, incluindo sequeleira, erva-cidreira, sene, coentros, menta, salva e tomilho, juntamente com vinho e resinas de árvores, num troço de ânfora cujo fabrico se estima ter ocorrido no ano 3150 A.C. Os autores da descoberta, em colaboração com investigadores na área da terapia para doenças cancerígenas, exploram agora as propriedades medicinais de ervas encontradas em vinhos e cervejas antigas como possíveis novos fármacos.

(Adaptado de *ScienceNOW Daily News* de 14 de Abril)
Ana Charas

DESENVOLVIMENTOS NO ENSINO DA QUÍMICA A CEGOS E A GRANDES AMBLÍOPES

FLORBELA PEREIRA, JOÃO AIRES DE SOUSA,
PAULINA MATA, ANA M. LOBO *

Neste artigo apresenta-se uma metodologia para o ensino de um curso universitário introdutório de Química a cegos e grandes amblíopes, que utiliza preponderantemente as Tecnologias da Informação e Comunicação (TIC). Foram concebidos neste âmbito um protótipo de um editor molecular, uma representação tabular das reacções químicas e a sonificação de espectros de Infravermelho.

INTRODUÇÃO

Porquê ensinar química a cegos?

Em Portugal, os alunos cegos são maioritariamente afastados das ciências e aqueles, poucos, que conseguem prosseguir estudos no ensino superior são encaminhados para as áreas de humanidades ou música. Em 2001, a percentagem de deficientes visuais em Portugal que completava o nível de ensino superior era inferior a 1% (0,9%), mas na população geral este valor subia para 10,8% [1,2]. Na União Europeia a proporção de pessoas de 16-64 anos, sem qualquer incapacidade, que completaram o nível superior de ensino em 1996 foi de 18%, o dobro da percentagem das pessoas com deficiência severa (9%) que terminaram o mesmo nível de ensino [3]. Nos Estados Unidos da América, em 2004, a percentagem de licenciados na área de Matemática/Engenharia/Ciência computacional era de 4,7% para a população deficiente e de 9,3% para a população sem deficiência [4]. Em 2005, 99% dos indivíduos com a atribuição do grau de doutor não apresentavam qualquer deficiência e apenas 1% com este grau apresentavam uma ou mais deficiências. Dos indivíduos com deficiência a quem foi atribuído o grau de doutor em 2005, 8,8% eram cegos ou amblíopes [5]. Estes valores demonstram que Portugal tem ainda um longo caminho a percorrer para se aproximar destes padrões.

O conhecimento químico, e em particular da Química Orgânica, abre novos horizontes ao indivíduo, permite que este possa ter uma maior consciência do mundo em que vive e uma melhor compreensão dos diferentes fenómenos do quotidiano. O conhecimento científico é fundamental no mundo actual e o deficiente visual não pode ser excluído desse conhecimento. Contudo, hoje como ontem, as maiores barreiras não são físicas mas sim de atitude e mentalidade. Existe uma percepção errada e amplamente difundida de que indivíduos com deficiência visual têm dificuldades praticamente inultrapassáveis no prosseguimento de carreiras científicas. A melhoria do acesso dos alunos com deficiência ao ensino superior, e em particular dos cegos e grandes amblíopes, terá de futuro enormes repercussões na melhoria das suas condições de vida e na sua realização pessoal. Estas pessoas poderão ainda servir como “modelo de comportamento” para todos os outros alunos cegos que se resignam com a sua condição, demonstrando que é possível realizar os seus sonhos e aspirações. Existem de facto já muitas pessoas cegas ou amblíopes nos Estados Unidos da América que são licenciadas, mestres e doutores na área das ciências [6,7]. Aos alunos que pretendem frequentar um curso superior de ciências, mesmo que não de Química, são exigidos conhecimentos de Química do Ensino Secundário. Para além disso, os *currículos* dos cursos universitários em áreas científicas como a Engenharia, a Biologia e a Física incluem cursos de Química, frequentemente com conte-

údos de Química Orgânica. A Química Orgânica utiliza representações da informação numa linguagem muito específica, de forte pendor gráfico, que criam obstáculos de acessibilidade por parte de invisuais. São exemplos destas dificuldades a interpretação e produção de estruturas moleculares, ou a análise de espectros e cromatogramas. O desenvolvimento de metodologias para o ensino de conteúdos de Química a cegos e grandes amblíopes é assim um contributo para o seu acesso a uma variedade de possíveis percursos educacionais em ciências.

Limitações do Braille e das figuras em relevo

O sistema Braille é constituído por 63 sinais que resultam da combinação de 6 pontos em relevo, agrupados em duas filas verticais e paralelas de três pontos cada uma, cujo conjunto é denominado sinal fundamental. O espaço por ele ocupado chama-se célula Braille [8]. Estes 6 pontos, são numerados de cima para baixo e da esquerda para a direita como indicado na Fig. 1.

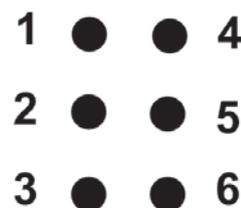


Figura 1 Célula Braille

Assim, a escrita Braille é estritamente linear, não existindo índices, nem expoentes ou acentos por cima das letras. Desta forma ao passar da escrita

* REQUIMTE/CQFB, Grupo de Trabalho ECEGAM, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa 2829 Monte de Caparica, Portugal www.dq.fct.unl.pt/qoa/ecegam.htm

vulgar para a escrita Braille é necessário adoptar regras de transição mais ou menos complexas consoante o caso.

Para transcrever em Braille a simbologia química pode recorrer-se aos símbolos que correspondem a certas letras acentuadas ou a certos sinais de pontuação, alguns destes com significado matemático, mas que nunca serão usados como tal no contexto da química. Pode ainda recorrer-se a algumas letras do alfabeto que não correspondem a nenhum elemento químico. Estas letras e outros sinais não são numerosos, contudo combinando-os em sinais compostos permitem resolver a maioria dos problemas de transição química [9-11].

Alguns problemas surgem na representação da fórmula de estrutura de compostos cíclicos, tais como o benzeno, molécula planar de fórmula molecular C_6H_6 . O benzeno representa-se graficamente por um hexágono regular com um átomo de carbono em cada um dos vértices representado pelo símbolo C. A cada um dos vértices liga-se um átomo de hidrogénio, representado pelo símbolo H (Fig. 2A). O benzeno pode ser representado na teoria de valência pelos dois híbridos de ressonância com 3 ligações duplas conjugadas alternadas com ligações simples (Fig. 2A, I e II). Os híbridos de ressonância são estruturas que, por si só, não representam a molécula, sendo esta representada pelo seu conjunto. Habitualmente usam-se representações simplificadas (de acordo com um conjunto de convenções) como as representadas na Fig. 2B, I e II.

Pode representar-se graficamente o benzeno ainda de forma mais simplificada com um círculo no meio de um hexágono regular, indicando o sistema π conjugado (Fig. 2C). O benzeno representa-se em Braille pelos seis pontos da célula (1,2,3,4,5,6) [9-11], (Fig. 2D). Nesta representação a informação sobre o sistema π conjugado encontra-se de forma implícita, ao contrário do que acontece em qualquer das representações gráficas (Fig. 2A, B e C), em que esta é apresentada explicitamente.

Em alternativa à representação referida, poderão ser usadas fórmulas de

estrutura impressas em relevo para uso de alunos cegos. Contudo, estas impressões são ainda bastante dispendiosas e apresentam a dificuldade do tacto não permitir a percepção mental em perspectiva de modo fácil.

(que converte texto em voz) e a linha Braille (dispositivo electromecânico que reproduz caracteres Braille, usualmente pela elevação de pequenas barras através dos buracos existentes numa superfície plana). Uma meto-

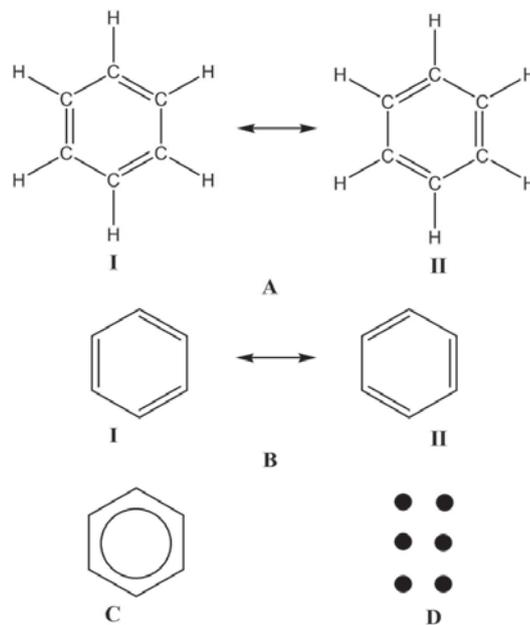


Figura 2 Diferentes representações do benzeno

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A *Educação para Todos*, enunciada pela primeira vez na Conferência de Salamanca, organizada pela UNESCO em 1994 [12], mudou drasticamente a concepção da educação dos indivíduos com necessidades educativas especiais. Foi aí preconizada a *Escola Inclusiva*, que necessita do desenvolvimento de metodologias que disponibilizem à população cega e grande amblíope as mesmas oportunidades educativas da população em geral. De forma a promover o ensino superior das ciências a indivíduos cegos ou com dificuldades visuais graves, pretende-se tornar acessível a percepção das estruturas moleculares dos compostos orgânicos, bem como dos conteúdos e conceitos de Química Orgânica, utilizando para tal as Tecnologias da Informação e Comunicação (TIC). Estas tecnologias são hoje um auxiliar precioso amplamente utilizado em inúmeras actividades de invisuais. Existem várias interfaces não visuais para computadores e outros aparelhos electrónicos, sendo as mais importantes o *software* texto-voz

dologia para o ensino de Química a cegos e grandes amblíopes tem forçosamente de incorporar estas ferramentas. Brown desenvolveu o programa *Kekulé* [13] para a navegação de estruturas moleculares por cegos, usando uma interface de voz, sendo que as estruturas moleculares encontram-se no formato CML. No âmbito do projecto em que este trabalho se enquadra, encontra-se em fase de desenvolvimento o programa *Brailchem* [14]. O *Brailchem* é uma aplicação orientada para a *Internet*, constituído por duas sub-aplicações: o editor molecular e a tabela periódica. Este editor molecular permite a navegação de estruturas moleculares usando uma interface de texto e uma base de dados de compostos orgânicos.

Metodologia desenvolvida

A metodologia concebida para o ensino da Química Orgânica baseia-se numa forte relação entre os fenómenos químicos e o quotidiano do aluno cego ou grande amblíope. Desta forma, os princípios e fenómenos químicos são ilustrados com temas de interesse ge-

ral familiares aos alunos. Por exemplo, relacionam-se os princípios e os fenómenos estudados em Química Orgânica com o organismo humano. Nomeadamente, a importância das ligações de hidrogénio na formação da hélice dupla do ADN e na transmissão da informação genética, ou a energia das ligações entre os átomos de carbono e o armazenamento de energia na forma de gordura no corpo humano. Relacionam-se também os princípios e os fenómenos estudados em Química Orgânica com as actividades do dia-a-dia. Por exemplo, na cozinha verifica-se que “igual dissolve igual”, isto é, compostos iónicos, como o sal de cozinha, ou com a possibilidade de estabelecer pontes de hidrogénio múltiplas, como o açúcar, são solúveis em água, mas verifica-se que a manteiga, formada por compostos lipídicos não polares, não o é. Na área da higiene/limpeza, os sais de ácido carboxílico de cadeia longa são utilizados como sabões e detergentes. Por exemplo, o conhecido sabonete *Palmolive* tem como componentes principais os sais de sódio do ácido palmítico e oleico. Na área dos combustíveis relacionam-se os alcanos e compostos aromáticos com o petróleo e seus derivados (gasolina e gasóleo) e o número de octanas da gasolina com a percentagem de iso-octano. Alguns compostos orgânicos têm um cheiro característico, como por exemplo o acetato de octilo que cheira a laranja. Vários pares de enantiómeros podem ser identificados pela sua diferente interacção com os centros olfactivos também eles assimétricos. Os dois enantiómeros da carvona têm cheiros bastante diferentes, pois a *L*-carvona (isómero *R*) cheira a mentol e a *D*-carvona (isómero *S*) cheira a alcarávia, utilizada na culinária como especiaria. Realça-se a relação entre o efeito de estufa e a absorção de radiação de infravermelho por alguns gases atmosféricos com carbono, como por exemplo o dióxido de carbono, o metano e os clorofluorocarbonetos (CFCs), estes últimos com origem na indústria química e responsáveis pela destruição do ozono estratosférico.

A metodologia de ensino desenvolvida permite versatilidade no estudo da Química Orgânica, pois o aluno poderá escolher o seu próprio percurso de

estudo dependendo dos seus conhecimentos anteriores, dos seus interesses e necessidades. Na metodologia de ensino desenvolvida foi dada importância à nomenclatura dos compostos orgânicos, uma vez que esta pode ser usada por todos (normovisuais e deficientes visuais), é fácil de transmitir e pode ser automaticamente convertida em estruturas moleculares através de *software* disponível.

Considera-se que a nomenclatura pode representar um papel importante no ensino da Química Orgânica a cegos no contexto de um ensino inclusivo. Um dos aspectos mais importantes no desenvolvimento da metodologia de ensino da Química Orgânica a cegos é a definição e explicitação de conceitos de uma forma desligada da experiência visual, apoiando-se preferencialmente na experiência táctil, olfactiva e sonora. Por exemplo, na definição de um composto quiral como aquele que possui a propriedade da quiralidade, deu-se ênfase à não sobreponibilidade das mãos esquerda e direita.

Sugere-se que o aluno coloque as suas mãos lado a lado, em seguida coloque a palma da mão esquerda sobre as costas da mão direita e que desta forma verifique que a mão esquerda não é sobreponível com a mão direita. Só depois disto se diz que a mão direita representa a imagem num espelho plano da mão esquerda e vice-versa. O aluno cego pode então concluir que um composto quiral não é sobreponível com a sua imagem num espelho plano.

Módulos web

A acessibilidade da informação é um dos maiores problemas que os indivíduos cegos enfrentam. De forma a ultrapassar estes condicionamentos elaboraram-se de forma modular os conceitos, exemplos, curiosidades, exercícios e actividades no âmbito de uma disciplina introdutória de Química Orgânica de 1º ano do 1º ciclo do ensino superior.

Os módulos que poderão ficar acessíveis na *web* foram escritos com base em livros de Química Orgânica de referência [15-20]. Os dados espectroscópicos foram compilados também em livros de referência [21,22].

O editor molecular NavMol

De forma a tornar também acessíveis as fórmulas e as estruturas dos compostos orgânicos aos cegos foi concebido um novo protótipo de editor molecular, *NavMol*¹. Com este programa é possível navegar a estrutura molecular, saltando de átomo para átomo e recebendo informação na forma de texto. Em cada momento, o utilizador recebe informação acerca do átomo em que está localizado - o elemento, a carga, o número de vizinhos, os elementos dos átomos vizinhos e o tipo de ligação a átomos vizinhos. Desta forma, o programa permite a construção mental da estrutura química de moléculas simples.

Para além disto, o *NavMol* tem funções para construir e alterar a estrutura de um composto orgânico através de comandos dados no teclado. O acesso a estruturas para interpretação, assim como a exportação de estruturas construídas, são realizados através do formato MDL.mol que é utilizado por praticamente todos os editores moleculares existentes. Assim, é possível a um cego interpretar estruturas desenhadas por um normovisual e construir estruturas que podem ser facilmente visualizadas ou interpretadas.

Na versão actual, o *NavMol* funciona na linha de comando do MS-DOS ou na *shell* do Linux. Apesar de estas parecerem hoje interfaces arcaicas, elas tornam o programa imediatamente compatível com os programas de texto-voz habitualmente usados pelos indivíduos cegos para ler o ecrã do computador (ex. *Windows-Eyes* [23] e *Jaws* [24]) e também com a linha Braille. O *NavMol* é também compatível com os programas usados para ler e ampliar o ecrã do computador pelos amblíopes (ex. *ZoomText* [25] e *Supernova* [26]), Fig. 3. Dada a sua compatibilidade com os programas usados para ler e ampliar o ecrã do computador, o *NavMol* tem uma excelente acessibilidade para cegos e amblíopes. O âmbito de aplicação de um editor molecular para cegos é mais vasto do que o ensino. É uma ferramenta também útil a profissionais químicos que perderam a visão posteriormente à sua formação académica, permitindo-



Figura 3 Interfaces texto-voz e linha Braille são usadas pelo programa *NavMol* para a criação e interpretação de estruturas moleculares

-lhes o manuseamento de estruturas moleculares necessário à sua actividade profissional.

Representação de estruturas com materiais comuns

Para facilitar a percepção de estruturas moleculares e em particular para ultrapassar a limitação actual do programa *NavMol* na representação de estereoisómeros, propôs-se a utilização de materiais de uso corrente para desenhar fórmulas de estrutura dos

compostos (Fig. 4A–H). Os elementos químicos poderão ser escritos em Braille com uma máquina DIMO e fita Dim (máquina e fita habitualmente usadas para etiquetar em Braille), Fig. 4B, e as ligações feitas com palhinhas de beber cortadas que são fixas com gomas adesivas reutilizáveis.

Representação das reacções químicas

Normalmente, as reacções químicas são representadas na forma de equa-

ções químicas, sendo estas representações visuais esquemáticas. Uma seta separa os dois lados da equação. Do lado esquerdo da seta são representados os compostos químicos presentes antes da reacção ter lugar – os reagentes. Do lado direito da seta são representados os compostos químicos obtidos na reacção – os produtos. Em reacções irreversíveis usa-se uma seta apontando para a direita, representando que a reacção se dá no sentido da transformação dos reagentes nos produtos. Em reacções reversíveis usam-se duas setas uma em cada sentido, indicando assim que a reacção se dá nos dois sentidos e que se encontra limitada por um equilíbrio. Se uma seta é mais longa do que a outra, tal indica que a reacção de equilíbrio está deslocada no sentido correspondente. Muitas vezes sobre a seta são descritas as condições reaccionais, tais como temperatura, pressão ou o solvente usado. A leitura das reacções químicas na forma de equações representa obviamente uma dificuldade para os alunos cegos. Optou-se assim pela representação das equações químicas na forma de uma tabela de três ou mais colunas, uma representação acessível e bastante familiar para os indivíduos cegos. Na coluna da esquerda representam-se os reagentes, na coluna do meio o tipo de reacção e as condições reaccionais, na coluna da direita os produtos. Sempre que aplicável, representa-se o rendimento da reacção numa quarta coluna. O acesso à respectiva fórmula química é feita igualmente através do editor molecular, *NavMol*. No caso das fórmulas estereoquímicas e conformacionais, o acesso, nesta fase, é efectuado através de impressões em relevo.

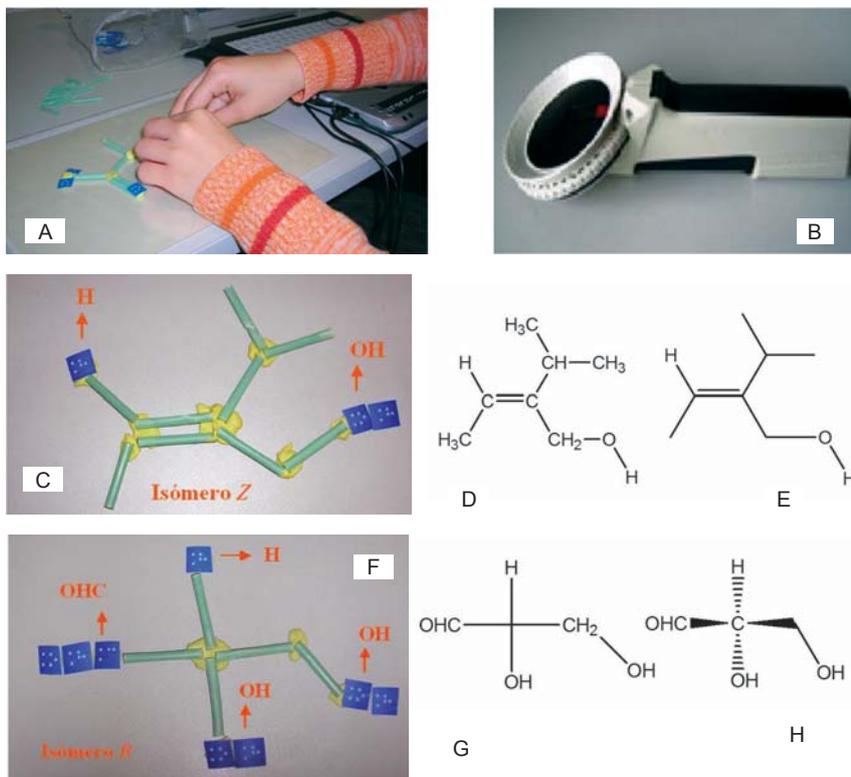


Figura 4 Construção de fórmulas de estrutura por utilizadores com dificuldades visuais:

- A- Aluna cega a construir a estrutura química de um composto orgânico;
- B- Máquina DIMO usada para etiquetar em Braille;
- C- Construção da estrutura do isómero geométrico, Z-isopropil-but-2-en-1-ol;
- D- Fórmula de estrutura do isómero geométrico Z-isopropil-but-2-en-1-ol;
- E- Fórmula estrutural reduzida do isómero geométrico Z-isopropil-but-2-en-1-ol;
- F- Modelo molecular da projecção de Fischer do enantiómero R-2,3-di-hidroxiopropanal;
- G- Projecção de Fischer do enantiómero R-2,3-di-hidroxiopropanal;
- H- Representação em 3D do enantiómero R-2,3-di-hidroxiopropanal

No que diz respeito às fórmulas estabeleceram-se quatro níveis de complexidade que serão usados de acordo com as necessidades e se encontram explicitados nas Figuras 5B a 8B: nível I—fórmulas moleculares, nível II—fórmulas de estrutura, nível III—fórmulas estereoquímicas e nível IV—fórmulas conformacionais. Desta forma, no que diz respeito às fórmulas,

podemos escolher diferentes níveis de pormenor e consequentemente de informação.

Assim na Fig. 5A temos a representação da reacção de equilíbrio entre o ácido clorídrico e o ião acetato para originar ácido acético e ião cloreto. A representação tabular na Fig.5B utiliza fórmulas moleculares.

Na reacção de nitração do benzeno, indicada na Fig.6A, as fórmulas do benzeno e do nitrobenzeno são fórmulas de estrutura.

Na reacção de bromação do ciclo-hexeno, indicada na Fig. 7A, apresentada na página seguinte, as fórmulas dos produtos da reacção são fórmulas estereoquímicas.



Equação Química 1: Reacção Ácido-Base do Ácido clorídrico com o Ião acetato, Nível I

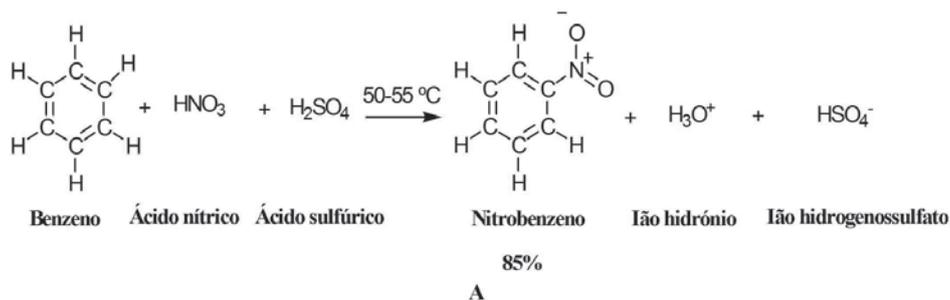
Reagentes	Tipo / Condições	Produtos
Ácido clorídrico (HCl)	Reacção reversível.	Ácido acético (CH ₃ COOH)
Ião acetato (CH ₃ COO ⁻)	A seta direita é maior que a seta esquerda.	Ião cloreto (Cl ⁻)

B

Figura 5 Reacção ácido-base do ácido clorídrico com o ião acetato:

A—Representação normal da reacção química;

B—Representação para estudantes invisuais da reacção química, nível de complexidade I



Equação Química 2: Reacção de Nitração do Benzeno, Nível II

Reagentes	Tipo / Condições	Produtos	Rendimento (%)
Benzeno ^a	Reacção irreversível.	Nitrobenzeno ^a	85
Ácido nítrico (HNO ₃)	50-55 °C.	Ião hidrónio (H ₃ O ⁺)	
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)		Ião hidrogenossulfato (HSO ₄ ⁻)	

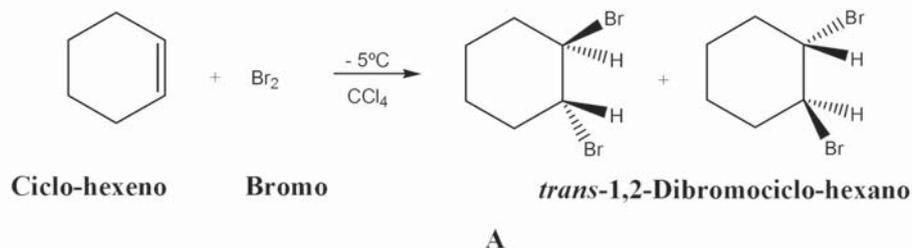
^aÉ colocado o nome do ficheiro no formato .mol e o acesso à respectiva fórmula de estrutura é efectuado através do editor molecular, NavMol.

B

Figura 6 Reacção de nitração do benzeno:

A—Representação normal da reacção química;

B—Representação para estudantes invisuais da reacção química, nível de complexidade II



Equação Química 3: Reacção de Bromação do Ciclo-hexeno, Nível III

Reagentes	Tipo / Condições	Produtos
Ciclo-hexeno ^a Bromo (Br ₂)	Reacção irreversível. - 5 °C. Tetracloroeto de carbono (CCl ₄).	(1R,2R)-1,2-Dibromociclo-hexano ^b (1S,2S)-1,2-Dibromociclo-hexano ^b

^aÉ colocado o nome do ficheiro no formato .mol e o acesso à respectiva fórmula de estrutura é efectuado através do editor molecular. NavMol.

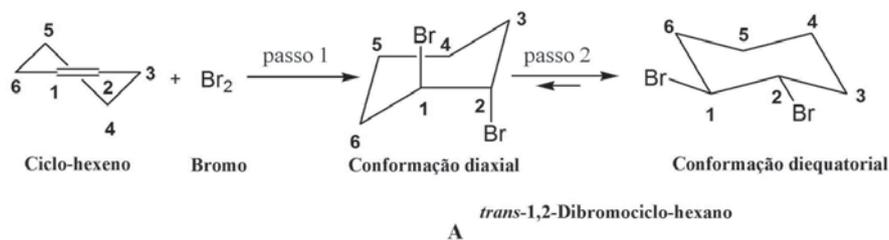
^bÉ colocado o número do esquema táctil e o acesso à respectiva fórmula estereoquímica é efectuado através de impressão em relevo.

B

Figura 7 Reacção de bromação do ciclo-hexeno, com informação sobre a estereoquímica dos produtos:

A–Representação normal da reacção química;

B–Representação para estudantes invisuais da reacção química, nível de complexidade **III**



Equação Química 4: Reacção de Bromação do Ciclo-hexeno, Passo 1 – Nível IV

Reagentes	Tipo / Condições	Produtos
Ciclo-hexeno ^a Bromo (Br ₂)	Reacção irreversível.	<i>trans</i> -1,2-Dibromociclo-hexano ^b – conformação em cadeira diaxial

Equação Química 4: Reacção de Bromação do Ciclo-hexeno, Passo 2 – Nível IV

Reagentes	Tipo / Condições	Produtos
<i>trans</i> -1,2-Dibromociclo-hexano ^b – conformação em cadeira diaxial	Reacção reversível. A seta direita é maior que a seta esquerda.	<i>trans</i> -1,2-Dibromociclo-hexano ^b – conformação em cadeira diequatorial

^aÉ colocado o nome do ficheiro no formato .mol e o acesso à respectiva fórmula de estrutura é efectuado através do editor molecular. NavMol.

^bÉ colocado o número do esquema táctil e o acesso à respectiva fórmula conformacional é efectuado através de impressão em relevo.

B

Figura 8 Reacção de bromação do ciclo-hexeno, com informação sobre a conformação em cadeira dos produtos:

A– Representação normal da reacção química;

B– Representação para estudantes invisuais da reacção química, nível de complexidade **IV**

Por outro lado, na Fig. 8A, indica-se novamente a reacção de bromação do ciclo-hexeno. Contudo, as fórmulas dos produtos da reacção são agora fórmulas conformacionais.

Representação dos dados espectroscópicos

No âmbito dos conhecimentos de Química Orgânica a ministrar, pretende-se que os alunos com dificuldades visuais sejam capazes de identificar a estrutura de um composto orgânico com base em quatro técnicas espectroscópicas: Espectroscopia de Visível/Ultravioleta (Vis/UV), Espectroscopia de Infravermelho (IV), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão e Carbono-13 (RMN ^1H e ^{13}C) e Espectrometria de massa (EM).

Todos eles dão origem a registos que são normalmente representações visuais, como a representação na Fig. 9. De forma a permitir que os alunos cegos possam apreender a informação espectral de um dado composto orgânico, fez-se uma listagem dos dados espectrais sob a forma de tabela (Tabela 1).

Os dados espectrais foram retirados da *Spectral Database for Organic Compounds SDBS* [27].

Em termos práticos, os alunos cegos não perdem informação com a transformação de um dado espectro em dados espectrais tabulares, mas carecem de um perfil geral do espectro. Por exemplo, no caso dos espectros de IV, o perfil visual do espectro pode imediatamente identificar a presença de um grupo funcional no composto orgânico. De forma a poder transmitir o perfil dos espectros de IV procurou atribuir-se às frequências espectrais frequências auditivas, de modo a que um cego pudesse por exemplo identificar facilmente na gama de sons ouvidos, a frequência de, por exemplo, um grupo carbonilo.

Os dados espectrais de IV de um dado composto são listados numa folha de cálculo (de uma forma semelhante à Tabela 1), seguidamente os dados são convertidos num documento de formato CSV e por último as frequências espectrais são transformadas em frequências auditivas pelo programa *Sonification Sandbox version 4.2.1*

[28,29]. Os resultados revelaram-se promissores, mas o trabalho está ainda numa fase preliminar (Fig. 10).

Tabela 1 Dados espectrais de IV da guanina em KBr [23]

Posição do pico (cm^{-1})	% Transmissão	% Absorvância
3322	32	68
3116	33	67
2991	52	48
2909	43	57
2851	50	50
2698	52	48
1699	4	96
1676	7	93
1637	58	42
1565	55	45
1552	62	38
1477	42	58
1463	60	40
1418	66	34
1376	38	62
1263	58	42
1216	70	30
1174	62	38
1120	66	34
950	88	12
884	66	34
861	66	34
840	77	23
788	70	30
780	66	34
703	70	30
690	72	28
646	79	21
606	66	34
593	79	21
559	70	30
542	77	23
537	81	19
508	79	21
502	79	21

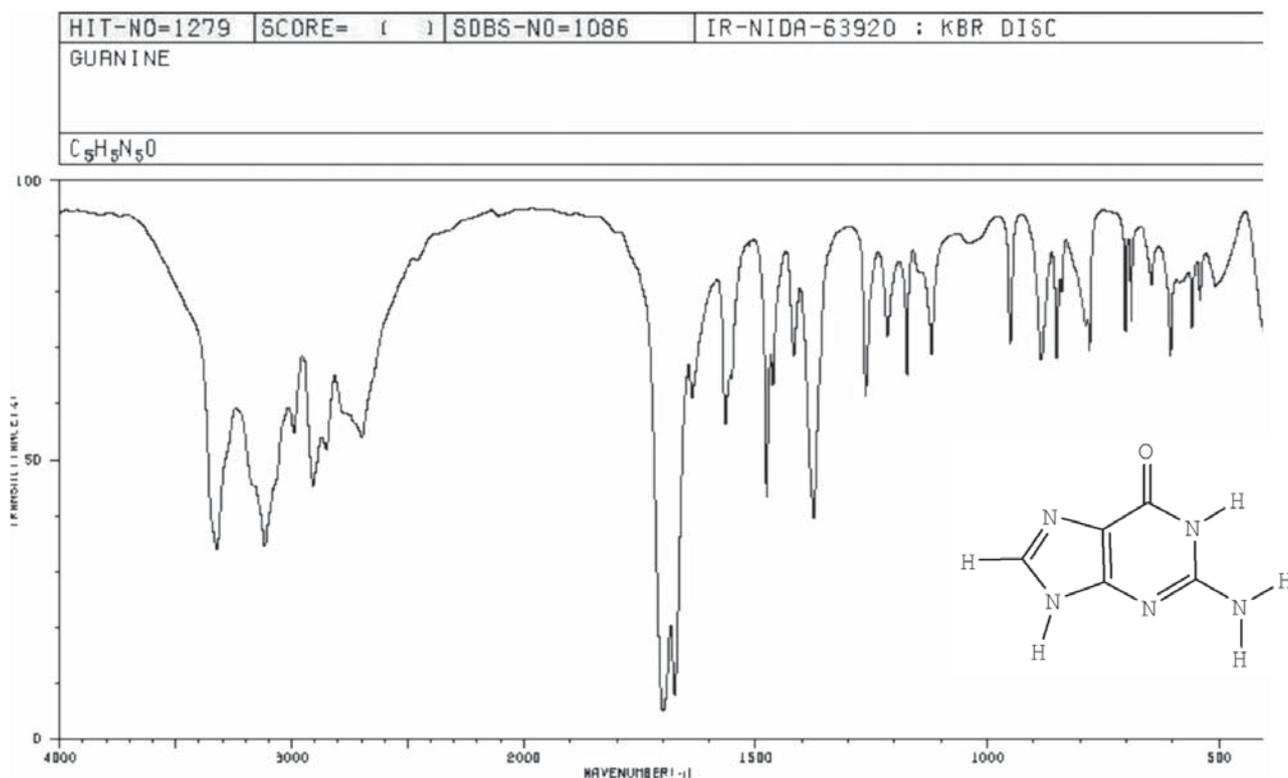


Figura 9 Espectro de IV da guanina em KBr [23] e fórmula de estrutura da guanina

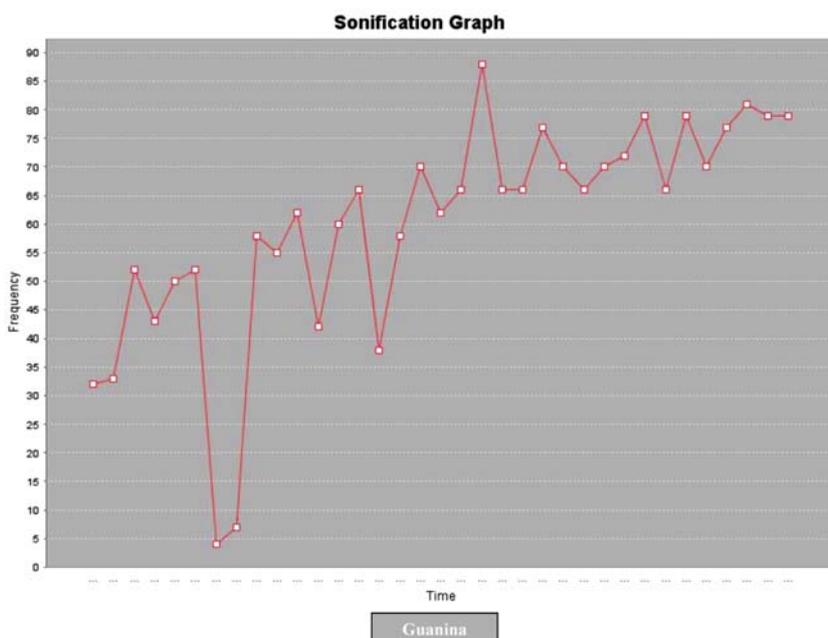


Figura 10 Representação gráfica do espectro de IV sonificado da guanina

CONCLUSÕES

Um projecto que visa facilitar o ensino da Química Orgânica a cegos e grandes amblíopes constitui um desafio simultaneamente aliciante e complexo. As maiores dificuldades encontradas prendem-se com:

- i) a transmissão de conceitos fortemente ligados a visualização a alunos cegos tais como geometria tetraédrica, quiralidade e estereoisomerismo;
- ii) a necessidade de um esforço adicional pelo aluno cego para conseguir mentalmente conceber a informação 2D e 3D sobre uma molécula orgânica e estabelecer a ligação entre a respectiva estrutura e reactividade química.

As estratégias usadas para ultrapassar estas dificuldades incluem:

- i) a pesquisa e uso de experiências não visuais que possam facilitar a transmissão de conceitos normalmente ancorados em dados visuais;
- ii) o desenvolvimento de um protótipo de editor molecular para utilizadores com dificuldades visuais, o *NavMol*;
- iii) o desenvolvimento de actividades que permitam que o aluno cego possa adquirir e reter mentalmente a estrutura molecular e o mecanismo da reacção, relacionando estas noções com a conectividade e tridimensionalidade de uma dada estrutura química [6, 30].

AGRADECIMENTOS

Agradece-se aos colaboradores Ana Sofia Antunes, Eduardo Sanca e Sofia Santos pela participação nas actividades propostas, nos testes da metodologia desenvolvida, dos módulos *web* e do *software NavMol*. Agradecemos ao Projecto n.º 168025 LEONARDO DA VINCI da UE e à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa pelo suporte financeiro. Um de nós (F. P.) agradece também à UE pela concessão de uma bolsa de pós-doutoramento [14].

NOTA

¹ O editor molecular, *NavMol*, foi desenvolvido no contexto do projecto europeu "ICT as a Gateway to Scientific Education of Blind and People with Visual Disabilities". Em breve será disponibilizada uma versão do *NavMol* livremente em *website*.

REFERÊNCIAS

- [1] SNR (1996) *Inquérito Nacional às Incapacidades, Deficiências e Desvantagens – Resultados Globais, Secretariado Nacional de Reabilitação*, Caderno n.º 8. <http://www.inr.pt/content/1/1117/infor->

macao-estatistica (acedido em 24-09-2008).

- [2] INE (2002) *Resultados Definitivos Censos 2001 – Portugal, Instituto Nacional de Estatística*, Lisboa, 3 e 402–424.
- [3] Comissão Europeia (2002) *Health Statistics – Key Data on Health 2002 – Data 1970–2001, Theme 3 – Population Social Conditions*, 149–152.
- [4] U.S. Department of Education, National Center for Education Statistics, *National Postsecondary Student Aid Study*, 2004, Table D–9.
- [5] National Science Foundation, Division of Science Resources Statistics, *Survey of Earned Doctorates, 1997–2005*, Table F–13 e F–14.
- [6] C. Supalo, *Future Reflections* **21** (2002) 26–29. <http://www.nfb.org/images/nfb/publications/fr/fr8/frsf0210.htm> (acedido em 24-09-2008).
- [7] C. Holden, *Science* **282** (1998) 37.
- [8] *Apontamentos de Grafia Braille da Língua Portuguesa* – Direcção Regional de Educação de Lisboa: Centro de Recursos da Deficiência Visual de Lisboa. Ano lectivo 2003/2004. <http://www.gesta.org/braille.htm> (acedido em 24-09-2008).
- [9] R. G. Carpentier, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* (1981) 3–7.
- [10] Comissão Braille (1993) *Grafia Química Braille*, Porto, 1–15.
- [11] The Royal National Institute for the Blind (1989) *Braille Science Notation* – Braille Authority of the United Kingdom Science Committee, 15–35.
- [12] UNESCO (1994) – *Declaração de Salamanca e enquadramento da acção na área das necessidades educativas especiais* – Adaptado pela Conferência Mundial da UNESCO sobre necessidades educativas especiais. Edição do Instituto de Inovação Educacional, Lisboa, 1–49.
- [13] A Brown, S. Pettifer, R. Stevens, Proceedings of The 6th International ACM SIGCAPH conference on assistive technologies (2004) 40–47.
- [14] ICT Web: <https://ict.brailcom.org/index> (Página do projecto europeu ICT, acedido em 24-09-2008).
- [15] J. McMurry, *Organic Chemistry*, 5th ed.; Brooks/Cole, 2000.
- [16] T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, *Organic Chemistry*, 8th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2004.
- [17] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1992.

- [18] G. Burton, J. Holman, G. Pilling, D. Waddington, *Salter's Advanced Chemistry: Chemical Storylines*, 1st ed.; Oxford: Heinemann, 1994.
- [19] G. Burton, J. Holman, G. Pilling, D. Waddington, *Salter's Advanced Chemistry: Chemical Ideas*, 1st ed.; Oxford: Heinemann, 1994.
- [20] G. Burton, J. Holman, G. Pilling, D. Waddington, *Salter's Advanced Chemistry: Activity Sheets*, 1st ed.; Oxford: Heinemann, 1994.
- [21] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1991.
- [22] D.H. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 4th ed., rev.; MacGraw-Hill: London, 1989.
- [23] *Windows-Eyes*. Disponibilizado pela Windows. GW Micro, Inc., Fort Wayne, Indiana, U.S.A., 1995–2008.
- [24] *Jaws*. Disponibilizado pela Freedom Scientific. Freedom Scientific, Inc., St. Petersburg, Florida, U.S.A., 1995–2008.
- [25] *ZoomText*. Disponibilizado pela Synapse Adaptive. Synapse Adaptive, San Rafael, Califórnia, U.S.A., 2005–2008.
- [26] *Supernova*. Disponibilizado pela Dolphin. Dolphin Computer Access, Ltd., Worcester, U.K., 1996–2008.
- [27] SDBS Web: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, acessado em 24-09-2008).
- [28] Sandbox Web: <http://sonify.psych.gatech.edu/research> (Sonification Sandbox version 4.2.1, acessado em 24-09-2008).
- [29] T. Delatour, *Computer Music Journal* **24** (2000) 48–68.
- [30] C. Supalo, *Journal of Chemical Education* **82** (2005) 1513–1518. <http://jchemed.chem.wisc.edu/Journal/Issues/2005/Oct/PlusSub/V82N10/p1513.pdf> (acessado em 24-09-2008).

ACTUALIDADE CIENTÍFICA

NANOROBOTS DE DOIS BRAÇOS

Químicos da Universidade de Nova Iorque (NYU) e da Universidade de Nanjing, China, desenvolveram um dispositivo nanorobótico munido com dois braços, capaz de manipular e construir moléculas a partir de blocos estruturais constituintes de macromoléculas de ADN. Este dispositivo foi descrito recentemente num artigo publicado na revista *Nature Nanotechnology* (doi:10.1038/nnano.2009.5).

O professor de Química da NYU, Nadrian Seeman, um dos co-autores, afirma que “o objectivo da nanotecnologia consiste em colocar espécies específicas, atómicas e moleculares, no local onde as queremos e quando as queremos nesse local. Este aparelho é uma unidade programável que possibilita aos investigadores a captura e manipulação de estruturas a uma escala sem precedentes.”.

As dimensões do dispositivo são aproximadamente 150x50x8 nanómetros. Esta criação consiste num aperfeiçoamento do trabalho anterior de Seeman – um nanorobot de um braço apresentado em 2006, que possibilitou pela primeira vez aos investigadores a aplicação de um aparelho nanotecnológico funcional em estruturas de ADN. O novo dispositivo aplica técnicas de modelação molecular de ADN (também designada

por ADN origami), um método desenvolvido em 2006, que usa algumas centenas de cadeias curtas de ADN para formar uma única cadeia muito longa, manipulada de modo a adoptar qualquer forma desejada. Estas formas de aproximadamente 100 nm de diâmetro, são 8 vezes maiores e 3 vezes mais complexas do que qualquer forma passível de ser criada a partir de simples estruturas cristalinas de ADN.

Tal como na anterior criação de Seeman, o dispositivo robótico possibilita a construção de novas estruturas de ADN, tornando-se, deste modo, um recurso potencial para a montagem de blocos estruturais de novos materiais. A aplicação destas capacidades poderá conduzir a avanços em áreas tão diversas como o desenvolvimento de novas fibras sintéticas e a encriptação de informação, entre outras.

O aparelho nanorobótico possui dois braços que se justapõem, e que possibilitam a captura de moléculas para a formação de uma sequência de ADN.

Os investigadores verificaram que o dispositivo permite uma eficiência de desempenho de 100%.

Testes anteriores revelaram uma capacidade de captura das moléculas pretendidas em apenas 60 a 80 % das tentativas. No entanto, a alteração das

condições operatórias, nomeadamente, o aquecimento do dispositivo na presença de compostos adequados possibilitou um aumento da sua eficiência para 100% de tentativas bem sucedidas.

A confirmação dos resultados foi realizada por microscopia de força atómica, que permite visualização à escala de alguns nanómetros.

Os restantes co-autores do trabalho são Hongzhou Gu, um estudante de pós-graduação no Departamento de Química da NYU, Jie Chao e o Professor Shou-Jun Xiao, ambos da Universidade de Nanjing.

(adaptado de *ScienceDaily* www.sciencedaily.com/releases/2009/02/090215151807.htm, acessado em 15/02/2009)

Paulo Brito

Most accessed articles 9/2006 – 8/2007

Cu^I-Catalyzed Alkyne–Azide “Click” Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective

V. D. Bock, H. Hiemstra,
J. H. van Maarseveen

Eur. J. Org. Chem. 2006, pp. 51–68

Recent Advances in Asymmetric Organocatalytic 1,4-Conjugate Additions

S. B. Tsogoeva

Eur. J. Org. Chem. 2007, pp. 1701–1716

Asymmetric Ring-Opening of Epoxides and Aziridines with Carbon Nucleophiles

M. Pineschi

Eur. J. Org. Chem. 2006, pp. 4979–4988

Gold-Catalyzed Hydroamination of C–C Multiple Bonds

R. A. Widenhoefer, X. Han

Eur. J. Org. Chem. 2006, pp. 4555–4563

Organocatalytic Synthesis of Drugs and Bioactive Natural Products

R. M. de Figueiredo, M. Christmann

Eur. J. Org. Chem. 2007, pp. 2575–2600

Articles were downloaded ca. 500,000 times in the last 12 months by scientists in over 120 countries. *EurJOC* is among the top ten most frequently visited journals in Wiley InterScience.

For more information please visit:

www.eurjoc.org

Subscribe now!

Please send an e-mail to:

cs-journals@wiley.com
(North and South America)

service@wiley-vch.de

(Germany/Austria/Switzerland)

cs-journals@wiley.co.uk

(all other areas)

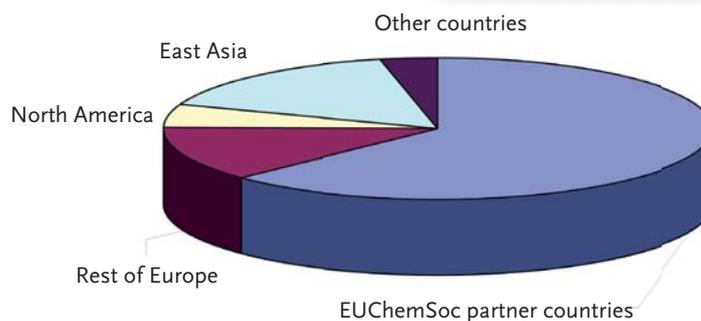


WILEY-VCH

Made in Europe for the World

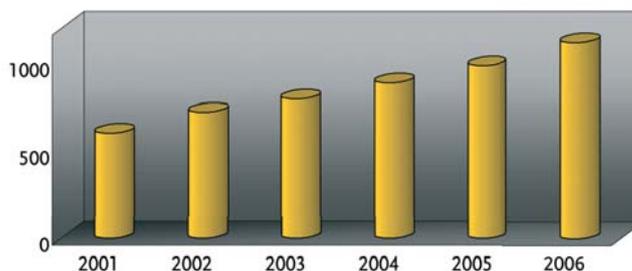


Geographical distribution of published articles 2006



Manuscripts received 2001–2006

Since 2002, *EurJOC* has seen an average yearly increase of 11 % in manuscripts submitted.



EurJOC Facts

- ISI Impact Factor (2006): 2.769
EurJOC ranks 18th of 56 journals included in the category “Chemistry, Organic” in the Journal Citation Reports® (ISI Web of KnowledgeSM). The Median Impact Factor in this category is 1.894 and the Aggregate Impact Factor is 2.564.
- Increased frequency in 2007: 36 Issues
- Owned and supported by the 13 national chemical societies of EUChemSoc (Editorial Union of Chemical Societies)



EurJOC offers:

- **RSS Feeds:** be automatically informed of new articles as soon as they are published online in EarlyView
- Citation tracking
- **Backfiles (Liebigs Annalen 1832-1997)**
- Attractive personal subscription rates for society members

A SÍNTESE INDUSTRIAL DO AMONÍACO: CALCULADORAS GRÁFICAS NA RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS NUMÉRICOS EM EQUILÍBRIO QUÍMICO

MÁRIO VALENTE, HELENA MOREIRA, JOANA NORONHA SÁ *

Neste artigo propõe-se um método de resolução de exercícios numéricos envolvendo equilíbrios químicos para os quais a resolução analítica não é trivial (equações de ordem superior a dois). O presente método faz uso das capacidades gráficas das calculadoras hoje obrigatórias no Ensino Secundário em geral, e na disciplina bi-anual de Física e Química A (dos 10^º e 11^º anos) em particular.

INTRODUÇÃO

A escolha da síntese industrial do amoníaco (a partir do diazoto e do di-hidrogénio) como o exemplo de um processo de equilíbrio químico, no programa da disciplina de Física e Química A do Ensino Secundário [1], não recolheu um aplauso unânime pelos professores da disciplina, já que, se por um lado esta escolha se justifica devido à natureza do produto (amoníaco) que se reveste de grande importância como matéria prima utilizada em muitas indústrias, dando uma panorâmica da importância da química na vida corrente, por outro lado, no plano mais concreto da didáctica da química, não facilita a exploração de exercícios numéricos já que pode implicar a resolução de equações de ordem 4, o que está, em princípio, fora do alcance matemático dos alunos do ensino secundário.

A obrigatoriedade da utilização de calculadoras gráficas no Ensino Secundário permite, contudo, soluções ao problema acima referido pois algumas calculadoras possuem programas pré-instalados que possibilitam a resolução de equações de ordem superior a 2.

No presente artigo propõe-se um método simples de resolução destes exercícios, que faz uso das capacidades presentes em qualquer máquina gráfica. Este método é apresentado de seguida com recurso à utilização de

dois exemplos, fazendo uso da Calculadora gráfica Texas TI – 83 Plus.

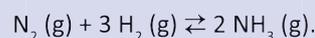
EXEMPLOS DE EXERCÍCIOS

Com o fim de ilustrar o método aqui proposto recorrer-se-á aos dois exercícios-tipo a seguir apresentados.

$[N_2]_e = [N_2]_i - \Delta$, $[H_2]_e = [H_2]_i - 3x\Delta$ e $[NH_3]_e = 2x\Delta$, isto é, $[N_2]_e = 1,404 - \Delta$, $[H_2]_e = 0,613 - 3x\Delta$ e $[NH_3]_e = 2x\Delta$, em que Δ corresponde à variação da concentração até se atingir o equilíbrio químico (por comodidade de cálculo optou-se por escolher a variação da concentração do diazoto como Δ).

EXERCÍCIO 1

Num recipiente de volume igual a 0,460 dm³ colocaram-se 0,646 mol de diazoto e 0,282 mol de di-hidrogénio. Esperou-se que a mistura atingisse o equilíbrio, segundo:



Admita que, à temperatura da experiência, a constante de equilíbrio (K_c) para o processo considerado apresenta o valor 0,206.

A resolução deste exercício principia pelo cálculo das concentrações iniciais das espécies presentes no recipiente: $[N_2]_i = 0,646/0,460 = 1,404$ mol/dm³ e $[H_2]_i = 0,282/0,460 = 0,613$ mol/dm³.

De seguida deve reconhecer-se que até se estabelecer o equilíbrio químico a reacção mais veloz é a correspondente ao sentido directo, o que pode ser conseguido, formalmente, pelo cálculo do quociente de reacção que, neste caso, é (no instante inicial) zero. Como $Q < K_c$, a reacção mais veloz é a correspondente ao sentido directo.

Atingido o equilíbrio as concentrações de diazoto, di-hidrogénio e amoníaco são dadas, respectivamente, por:

Substituindo na expressão da constante de equilíbrio tem-se:

$$K_c = \frac{(2x\Delta)^2}{(1,404 - \Delta) \times (0,613 - 3x\Delta)^3} = 0,206$$

Pretende-se conhecer o valor de Δ . Para tal pode considerar-se a função:

$$f(\Delta) = \frac{(2x\Delta)^2}{(1,404 - \Delta) \times (0,613 - 3x\Delta)^3} - 0,206$$

e os seus zeros corresponderão às soluções matemáticas possíveis para o problema em questão. A escolha de qual o valor a aceitar é feita considerando impossível a ocorrência de concentrações negativas, o que permite seleccionar um único dos zeros da função como aquele que faz "sen-

* Colégio D. Duarte, Rua Visconde de Setúbal, 86, Porto, 4200-497, Portugal
madmage1@yahoo.com

tido químico". Selecciona-se, em WIN-DOW, uma janela gráfica adequada (por exemplo, Xmin=0; Xmax=0,2 (ver Nota); Xscl = 1; Ymin=-1; Ymax=1; Yscl=1) e insere-se a função anterior na calculadora gráfica em Y= e digita-se GRAPH. No écran podem reconhecer-se três dos zeros da função. Querendo, pode redimensionar-se a janela gráfica para melhor visualização. Prima-se 2nd e TRACE, isto é, selecciona-se CALC. Com o cursor escolhe-se a selecção 2 (zero) e aceita-se premindo ENTER. A calculadora está pronta para proceder ao cálculo do valor do zero pretendido. Para tal deve deslocar-se o cursor (com as teclas ← e →) para seleccionar um ponto à esquerda do zero pretendido. Prima-se ENTER. Selecciona-se um ponto à direita do zero pretendido e prima-se duas vezes ENTER. A calculadora apresentará, no écran, o valor do zero calculado (0,0683...) a que corresponde o valor pretendido de Δ. As concentrações das espécies envolvidas no equilíbrio são $[N_2]_e = 1,404 - 0,068 = 1,336 \text{ mol/dm}^3$; $[H_2]_e = 0,613 - 3 \times 0,068 = 0,409 \text{ mol/dm}^3$ e $[NH_3]_e = 2 \times 0,068 = 0,136 \text{ mol/dm}^3$.

Para confirmar os resultados é de toda a conveniência determinar o valor da constante de equilíbrio a partir das concentrações calculadas. Assim tem-se $0,136^2 / (1,336 \times 0,409^3) = 0,202 \approx 0,206$ o que valida os resultados obtidos.

EXERCÍCIO 2

Tome como ponto de partida o equilíbrio atingido na situação referida no exercício anterior. Se o volume do recipiente duplicou (sem alteração de temperatura), quais serão agora as concentrações das espécies presentes no novo equilíbrio?

Na elaboração deste exercício considerou-se, por comodidade de cálculo, que o recipiente duplicou de volume, o que faz com que as concentrações das espécies presentes no equilíbrio anterior passem a metade. Assim tem-se momentaneamente: $[N_2]_i = 0,668 \text{ mol/dm}^3$; $[H_2]_i = 0,204 \text{ mol/dm}^3$ e $[NH_3]_i = 0,068 \text{ mol/dm}^3$.

Se a temperatura não variou, o valor da constante de equilíbrio também se mantém em 0,206. O quociente de re-

acção é $0,068^2 / (0,668 \times 0,204^3) = 0,815 > 0,206$, pelo que a reacção mais veloz (até se atingir um novo estado de equilíbrio) é a inversa. A mesma conclusão se poderia atingir usando o princípio de Le Chatelier. Contudo, os alunos devem ser alertados para o facto de a variação de pressão apenas resultar numa alteração do estado de equilíbrio se implicar uma variação correspondente do volume do recipiente (o que é o presente caso).

Pode, então, escrever-se:

$$[N_2]_e = [N_2]_i + \Delta, [H_2]_e = [H_2]_i + 3x\Delta \text{ e } [NH_3]_e = [NH_3]_i - 2x\Delta, \text{ isto é, } [N_2]_e = 0,668 + \Delta, [H_2]_e = 0,204 + 3x\Delta \text{ e } [NH_3]_e = 0,068 - 2x\Delta.$$

Substituindo na expressão da constante de equilíbrio tem-se:

$$K_c = \frac{(0,068 - 2x\Delta)^2}{(0,668 + \Delta) \times (0,204 + 3x\Delta)^3} = 0,206$$

que se pode converter na função:

$$f(\Delta) = \frac{(0,068 - 2x\Delta)^2}{(0,668 + \Delta) \times (0,204 + 3x\Delta)^3} - 0,206$$

cujos zeros corresponderão às soluções matemáticas das quais se deve seleccionar o valor que tem "sentido químico".

Usando a janela gráfica $X_{\min} = 0$; $X_{\max} = 0,03$ (ver Nota); $X_{\text{scl}} = 1$; $Y_{\min} = -1$; $Y_{\max} = 1$; $Y_{\text{scl}} = 1$ pode calcular-se o valor de Δ como 0,0119...

As concentrações das espécies envolvidas no equilíbrio são agora $[N_2]_e = 0,668 + 0,012 = 0,680 \text{ mol/dm}^3$; $[H_2]_e = 0,204 + 3 \times 0,012 = 0,240 \text{ mol/dm}^3$ e $[NH_3]_e = 0,068 - 2 \times 0,012 = 0,056 \text{ mol/dm}^3$.

Para confirmação dos resultados determina-se $0,044^2 / (0,680 \times 0,240^3) =$

$0,206 \dots \approx 0,206$ o que, mais uma vez, valida os resultados obtidos.

CONCLUSÃO

O grande potencial das calculadoras gráficas é nitidamente posto em evidência no método proposto, possibilitando um rápido cálculo das concentrações de equilíbrio para qualquer ponto inicial. Consideramos que o presente método permite, por parte dos alunos, a exploração de exercícios que usualmente não são abordados, por serem presumivelmente demasiado complexos. A esta vantagem acresce que reforça, no nosso entender, o "modo químico de pensar", relativamente aos "problemas técnicos" de cálculo matemático. A sua utilização conduz ainda à aquisição de uma maior proficiência no uso das calculadoras gráficas, como instrumento bem mais poderoso do que as antigas calculadoras científicas.

NOTA

A escolha do valor de X_{\max} pode ser feita admitindo que o valor de Δ não pode originar concentrações negativas. Para o exemplo apresentado, tem-se que $\Delta < 1,404$ e $\Delta < 0,613/3 = 0,204$, logo um valor razoável para X_{\max} poderá ser 0,2.

REFERÊNCIA

- [1] Programa da disciplina de Física e Química A (nível 2) 11º ou 12º anos: http://www.dgjidc.min-edu.pt/programs/prog_eg.asp

PREVISÃO DE CURVAS DE TITULAÇÃO: UMA ABORDAGEM QUANTITATIVA

J. L. G. F. S. COSTA PEREIRA*

Neste trabalho procurou-se dar uma perspectiva matemático-numérica a um problema de Química com diversas aplicações. Para esse efeito, foram deduzidos e propostos os modelos de quantificação em cada caso de titulação ácido-base com espécies monopróticas. Os modelos aqui desenvolvidos permitem a sua fácil utilização quer ao nível da previsão de curvas de titulação potenciométrica quer da estimativa de propriedades relacionadas com o comportamento ácido-base. Este trabalho procura ser um contributo para questões analíticas e educacionais relacionadas com o equilíbrio ácido-base em meio aquoso sendo aqui analisados quatro casos genéricos, relacionados com a titulação de espécies monopróticas em meio aquoso: a) titulação de ácido forte com base forte, b) titulação de ácido fraco com base forte, c) titulação de ácido forte com base fraca e d) titulação de ácido fraco com base fraca. Alguns destes exemplos estão acompanhados de demonstração através de uma folha de cálculo.

Palavras-chave: curvas titulação potenciométrica, modelos, previsão, reacções ácido-base

INTRODUÇÃO

Devido às propriedades ácido-base de um grande número de compostos, as curvas de titulação ácido-base, seguidas por via potenciométrica¹, constituem um procedimento laboratorial relativamente simples e muito importante, quer no campo analítico (na determinação de analitos), bem como no campo termodinâmico (possibilitando a estimativa de constantes de equilíbrio). Estas constantes por sua vez são imprescindíveis para inúmeras aplicações, desde as ambientais (relacionadas com a especiação de elementos), passando pelas industriais (estabilização de polímeros e misturas coloidais como tintas, detergentes, etc), farmacêuticas (estabilização de formulações, libertação controlada de fármacos), biomédicas (polímeros biocompatíveis, bio-géis, transdérmicos, etc).

A previsão de curvas de titulação é deveras importante, quer para permitir a escolha do melhor indicador para a titulação, quer para verificar, confirmar ou estimar resultados com base nos resultados experimentais.

O objectivo deste trabalho é o de mostrar como se pode prever uma curva de titulação com base numa perspectiva quantificadora. Entendemos que este assunto em termos numéricos já é por si só algo difícil, razão pela qual, para não dificultar a sua leitura, não iremos entrar em minucioso detalhe teórico quanto a definições e fundamentação do equilíbrio ácido-base, daí as subsequentes simplificações nesta abordagem.

Sendo este tipo de reacções muito genérico e simples não é por acaso que os alunos de Química começam por aprender o equilíbrio ácido-base. Ainda assim, este conceito fica por vezes mal assimilado pelos alunos uma vez que existem diferentes abordagens possíveis para o tratamento do equilíbrio ácido-base [1, 2].

Neste trabalho vamos adoptar a teoria ácido-base proposta em 1923 por Johannes Nicolaus Brønsted e Thomas Martin Lowry (teoria de Brønsted-Lowry) já que esta é mais simples e válida para entender a transferência de protão entre espécies em meio aquoso.

Segundo a teoria proposta por Brønsted-Lowry as reacções de ácido-base podem ser descritas em poucos postulados sendo os seguintes os mais fundamentais:

1. Um ácido é uma espécie química que doa um protão (H^+);
2. Uma base é uma espécie química que recebe um protão;
3. Uma espécie ácida possui uma base conjugada associada;
4. Uma espécie básica possui um ácido conjugado associado;
5. Um ácido (HA) reage com uma base (B) por transferência de protão originando as respectivas espécies conjugadas (A^- e BH^+).

Os modelos que são aqui descritos têm em conta o procedimento experimental mais adequado com vista a que estes possam servir para descrever os resultados experimentais.

Assim sendo, antes de mais, convém referir que, para minimizar os erros de carbonatação² das soluções do titulante³ e do titulado⁴, o processo deve ser conduzido experimentalmente utilizando o ácido como titulado e a base como titulante – deste modo o contacto do ar com a base é minimizado e a agitação da solução de titulado (para facilitar o equilíbrio químico) não sofre muita contaminação se a titulação for realizada rapidamente⁵. A titulação potenciométrica é conduzida com um sistema potenciométrico sensível ao hidrogenião imerso na solução de titulado com um sistema de agitação adequado⁶.

* Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
3004-535 Coimbra, Portugal
e-mail: jcpereira@qui.uc.pt

Ao nível do ensino opta-se por escolher uma perspectiva simplista da titulação que permite obter um traçado algo indefinido como aproximação da curva de titulação.

A descrição do procedimento para estimativa da curva de titulação envolvendo a) ácido forte (25,00 mL HCl 0,100 M) com uma base forte (NaOH 0,100 M), b) ácido fraco (25,00 mL CH₃COOH 0,100 M) com uma base forte (NaOH 0,100 M) e c) ácido forte (25,00 mL HCl 0,100 M) com uma base fraca (NH₃ 0,100 M) encontra-se descrito em livros de base para Química Geral [1].

De acordo com esta perspectiva, no caso das espécies monopróticas⁷ anteriormente especificadas, este cálculo, por razões que serão posteriormente apresentadas, está fragmentado em quatro etapas sequenciais:

- antes de qualquer adição ($V_b = 0,00$ mL) – o pH da solução do titulado é condicionado pela ionização do ácido;
- na zona tamponizante antes do volume de equivalência – pH determinado pelo par ácido-base do titulado;
- no ponto de equivalência – onde existe proporcionalidade estequiométrica entre o titulante e o titulado;
- após o ponto de equivalência – pH determinado pelo par ácido-base do titulante.

Esta segmentação do problema é vantajosa porque permite obter, de uma forma simples, um traçado algo grosseiro da curva de titulação – a zona tamponizante⁸ encontra-se restringida entre 1/10 e 9/10 do valor do volume de equivalência⁹ e passa a ser desconhecida sobretudo próximo do ponto de viragem¹⁰ onde as aproximações efectuadas deixam de ser válidas. Contudo, esta abordagem é perigosa em termos educativos já que induz o aluno a assumir uma descontinuidade no sistema físico-químico em estudo.

A abordagem completa deste tipo de situações já foi há muito tempo descrita, perdendo-se na história a sua origem, mas pode ser encontrada compilada de uma forma sistemática [3].

Esta abordagem baseia-se essencialmente em dois princípios aplicáveis às soluções de electrólito em sistema fechado:

- balanço de massa – as espécies formadas em solução dependem estequiometricamente da quantidade total dissolvida;
- balanço de carga – as soluções de electrólito são electricamente neutras devido a uma compensação estequiométrica das cargas dos iões presentes em solução.

As equações resultantes são, regra geral, difíceis de resolver, pois frequentemente atingem grau superior a três. A proposta deste artigo é facultar ao seu leitor um modo de resolver esse problema de modo numérico iterativo, servindo-se de uma interface gráfica como auxiliar, o programa Microsoft Excel.

Na primeira parte deste trabalho serão deduzidas as equações que descrevem a curva de titulação e na segunda parte serão realizadas demonstrações e testes com estes modelos.

APROXIMAÇÕES E FUNDAMENTAÇÃO

No sentido de minimizar os erros de carbonatação assume-se que o titulado é sempre um ácido e o titulante uma base. Assume-se ainda que, durante a titulação, as constantes de equilíbrio (produto iónico da água e constantes de ionização) não variam¹¹.

Os valores das constantes a utilizar podem reportar-se aos valores termodinâmicos (válidas para soluções muito diluídas) ou constantes condicionais adequadas à experiência em causa – a curva de titulação prevista terá maior fiabilidade quanto mais correctos estiverem estes valores.

Assume-se também que as reacções em meio aquoso são rápidas, permitindo que, em qualquer instante da curva de titulação, a concentração das diversas espécies presentes na solução do titulado possa ser descrita através das respectivas constantes de equilíbrio.

Em termos de notação, um ácido forte é representado por HX e um ácido

fraco por HA sendo C_a e V_a a respectiva concentração e volume pipetado. No caso de uma base forte esta representa-se por MOH enquanto que uma base fraca por B sendo C_b e V_b a respectiva concentração e volume vertido.

No caso de reagentes monopróticos, no ponto de equivalência ($V_b = V_{eq}$) atinge-se a igualdade estequiométrica entre as moles de ácido presentes no titulado e da base adicionada através da bureta,

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{eq} \quad (0.1)$$

Quanto aos equilíbrios em meio aquoso serão considerados apenas o produto iónico da água (K_w) e as constantes de acidez (K_a). Para facilitar o tratamento matemático, estas serão aqui consideradas como produtos e/ou quocientes de concentrações analíticas.

Com base nesta aproximação, o produto iónico da água é dado por

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (0.2)$$

e a constante de acidez de um ácido fraco (HA) é dada pelo quociente

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (0.3)$$

No sentido de uniformizar este tratamento matemático, as constantes de basicidade (K_b) devem ser convertidas na respectiva constante de acidez através de

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad (0.4)$$

Em qualquer instante da titulação o valor de pH da solução pode ser estimado com base na concentração analítica do hidrogénio (H^+)

$$-\log(a_{H^+}) = pH \approx -\log([H^+]) \quad (0.5)$$

Assume-se que em solução diluída ($C \ll 1M$) os electrólitos fortes (HX, MOH e MX) encontram-se totalmente ionizados, sendo os iões M^+ e X^- inertes em termos de comportamento ácido-base, permanecendo em solução sob a forma hidratada. Considera-se também que o coeficiente de activida-

de das espécies envolvidas é igual à unidade.

No caso de um ácido fraco monoprotónico (HA), o balanço de massa é dado por

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (0.6)$$

e as respectivas fracções molares da espécies são

$$\alpha_0 = \frac{[\text{HA}]}{C_a} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

e

$$\alpha_1 = \frac{[\text{A}^-]}{C_a} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (0.7)$$

De modo similar, o balanço mássico de uma base fraca (B) em meio aquoso é dada por

$$C_b = [\text{HB}^+] + [\text{B}] \quad (0.8)$$

e as respectivas fracções molares da espécies são

$$\alpha_0 = \frac{[\text{HB}^+]}{C_b} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

e

$$\alpha_1 = \frac{[\text{B}]}{C_b} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (0.9)$$

Do ponto de vista da solução do titulado, esta corresponde a um sistema aberto já que diversos incrementos de volume de titulante são progressivamente adicionados, indo aumentar o volume da solução final. Este facto exige que todas as concentrações sejam actualizadas em cada instante pelo respectivo factor de diluição – no instante i da titulação, a concentração total de ácido no titulado ($C_a(i)$) é dada por

$$C_a(i) = C_a \left(\frac{V_a}{V_a + V_b} \right) \quad (0.10)$$

Enquanto que a concentração total de base adicionada nesse instante ($C_b(i)$) é dada por

$$C_b(i) = C_b \left(\frac{V_b}{V_a + V_b} \right) \quad (0.11)$$

Estas aproximações e pressupostos permitem deduzir os seguintes mode-

los para a previsão e modelação de curvas de titulação.

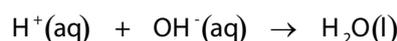
No caso da previsão de curvas de titulação assumem-se como determinados os valores das concentrações das espécies (C_a , C_b) e os respectivos volumes (V_a , V_b) bem como as constantes de equilíbrio sendo estimado o valor do pH em cada instante da titulação.

No caso da modelação, regra geral, conhecem-se os volumes (V_a , V_b) e pelo menos uma concentração (C_a ou C_b) e o valor do pH em cada instante da curva de titulação. Neste caso procura-se estimar as constantes de equilíbrio e a outra concentração (ou volume equivalente, V_{eq}).

Neste trabalho são analisados quatro casos genéricos relacionados com a utilização exclusiva de espécies monoprotónicas: a) titulação de ácido forte com base forte, b) titulação de ácido fraco com base forte, c) titulação de ácido forte com base fraca e d) titulação de ácido fraco com base fraca.

CASO 1 – TITULAÇÃO DE ÁCIDO FORTE (HX) COM UMA BASE FORTE (MOH)

Nesta situação a reacção química em meio aquoso pode ser indicada sob a forma



já que os respectivos contra-íões dos electrólitos fortes devem permanecer sob a forma hidratada em solução.

Inicialmente existe um volume V_a de ácido com concentração C_a no vaso de titulação¹². Após a adição do volume V_b de titulante com concentração C_b o equilíbrio iónico estabelecido na solução titulada é dado por:

$$[\text{H}^+] + [\text{M}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{X}^-] \quad (1.1)$$

sendo as concentrações molares dadas por

$$[\text{M}^+] = \left(\frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \right)$$

$$[\text{X}^-] = \left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right) \quad (1.2)$$

Por substituição de (0.2) e (1.2) em (1.1) fica-se com,

$$[\text{H}^+] + \left(\frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \right) = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right) \quad (1.3)$$

que, pode ser simplificada para dar

$$\left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) + \left(\frac{C_b \cdot (V_b - V_{eq})}{V_a + V_b} \right) = 0 \quad (1.4)$$

No caso da previsão da curva de titulação, a equação (1.4) corresponde a uma equação de segundo grau em relação à concentração hidrogeniónica (H^+)

$$[\text{H}^+]^2 + \left(\frac{C_b \cdot (V_b - V_{eq})}{V_a + V_b} \right) \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0 \quad (1.5)$$

A cada incremento de volume de titulante adicionado (V_b) esta equação pode ser resolvida segundo a fórmula resolvente

$$[\text{H}^+] = \frac{-\phi + \sqrt{\phi^2 + 4K_w}}{2} \quad (1.6)$$

sendo ϕ a fracção de concentração titulada

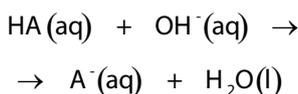
$$\phi = \frac{C_b \cdot (V_b - V_{eq})}{V_a + V_b} \quad (1.7)$$

Neste simples exemplo a curva de titulação é resolvida exactamente sem necessidade de qualquer aproximação ou algoritmo iterativo. O procedimento de estimativa corresponde a:

- estabelecer-se uma escala adequada¹³ de volumes que ultrapassem o volume equivalente,
- calcular-se a fracção titulada, ϕ , eq.(1.7),
- calcular-se a concentração do ião H^+ , eq.(1.6),
- estimar-se o valor de pH respectivo, eq.(0.5),
- traçar-se a curva de titulação – pH em função do volume de titulante, V_b .

CASO 2 – TITULAÇÃO DE ÁCIDO FRACO (HA) COM UMA BASE FORTE (MOH)

Nesta situação a reacção química em causa pode ser indicada sob a seguinte forma:



Em qualquer instante da curva de titulação o equilíbrio iónico em causa é dado por

$$[\text{H}^+] + [\text{M}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (2.1)$$

Por sua vez, recorrendo às expressões de fracção molar da espécie ácida ionizada, eq.(0.7), a equação anterior converte-se em

$$[\text{H}^+] + \left(\frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \right) = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \left(\frac{\alpha_1 \cdot C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right) \quad (2.2)$$

que pode ser rearranjada para dar

$$\left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) + \left(\frac{C_b \cdot (V_b - \alpha_1 \cdot V_{\text{eq}})}{V_a + V_b} \right) = 0 \quad (2.3)$$

Esta equação é em tudo similar à equação (1.4) com a diferença do aparecimento da fracção molar da forma ionizada (α_1). Devido a esta diferença, a equação (2.3) corresponderá a uma equação de terceiro grau, difícil de resolver em ordem à concentração hidrogeniónica.

Ainda quanto ao balanço de carga, eq.(2.1), a forma ácida pode ser neutra (HA, como por exemplo CH_3COOH) ou possuir carga positiva (HA^+ , como por exemplo o NH_4^+). Neste último caso o balanço de carga será

$$[\text{H}^+] + [\text{M}^+] + [\text{HA}^+] = [\text{OH}^-] \quad (2.4)$$

onde a concentração da forma ácida é dada por

$$[\text{HA}^+] = \alpha_0 \left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right) = (1 - \alpha_1) \left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right) \quad (2.5)$$

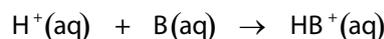
que substituída em (2.4) vai acabar por originar a equação (2.3).

As espécies ácidas com carga negativa (ex: HA^-) correspondem de facto a espécies polipróticas.

Estes casos devem ser tratados com titulação de ácidos polipróticos.

CASO 3 – TITULAÇÃO DE ÁCIDO FORTE (HX) COM UMA BASE FRACA (B)

Neste caso a reacção química a considerar é



Em qualquer instante da titulação o balanço de cargas é dado por

$$[\text{H}^+] + [\text{HB}^+] = [\text{X}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3.1)$$

A concentração da espécie protonada (HB^+) é descrita pela eq.(0.9) originando

$$[\text{H}^+] + \left(\frac{\alpha_0 \cdot C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \right) = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \left(\frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right) \quad (3.2)$$

que pode ser rearranjada para dar o modelo desta curva de titulação

$$\left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) + \left(\frac{C_b \cdot (\alpha_0 \cdot V_b - V_{\text{eq}})}{V_a + V_b} \right) = 0 \quad (3.3)$$

De igual modo, esta equação não é fácil de ser resolvida por via analítica.

No caso da base fraca possuir carga negativa (MB, como por exemplo $\text{Na-CH}_3\text{COO}$), o balanço de cargas aplicado à solução do titulado vem

$$[\text{H}^+] + [\text{M}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{X}^-] + [\text{B}^-] \quad (3.4)$$

Seguindo a notação escolhida, a concentração da espécie protonada é dada por

$$[\text{H}^+] + \left(\frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \right) = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \left(\frac{C_b \cdot V_{\text{eq}}}{V_a + V_b} \right) + \left(\frac{\alpha_1 \cdot C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \right) \quad (3.5)$$

que pode ser rearranjada para dar

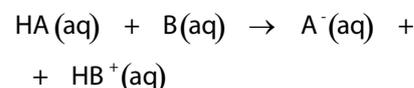
$$\left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) + (1 - \alpha_1) \left(\frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \right) - \left(\frac{C_b \cdot V_{\text{eq}}}{V_a + V_b} \right) = 0 \quad (3.6)$$

e que é equivalente à anterior equação (3.3).

CASO 4 – TITULAÇÃO DE ÁCIDO FRACO (HA) COM UMA BASE FRACA (B)

Este tipo de titulação não se encontra vulgarmente descrito já que tem pouco interesse analítico¹⁴.

A reacção química a considerar é



Em qualquer instante da titulação o balanço de cargas é dado por

$$[\text{H}^+] + [\text{HB}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (4.1)$$

Para que se possa distinguir as fracções molares do ácido e da base vão ser acrescentados índices *a* e *b* respectivamente. Assim, teremos a equação do balanço de carga sob a forma

$$[\text{H}^+] + \left(\frac{\alpha_{0b} \cdot C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \right) = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \left(\frac{\alpha_{1a} \cdot C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right) \quad (4.2)$$

que pode ser rearranjada para dar a equação do modelo que descreve esta curva de titulação

$$\left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) + \left(\frac{C_b \cdot (\alpha_{0b} \cdot V_b - \alpha_{1a} \cdot V_{\text{eq}})}{V_a + V_b} \right) = 0 \quad (4.3)$$

GENERALIZAÇÃO E MODO DE RESOLUÇÃO

Comparando as equações dos modelos para os quatro casos distintos aqui deduzidos salienta-se a existência de uma grande similaridade entre estes. Verifica-se também que o modelo previsto para o caso 4, eq.(4.3), corresponde a uma situação genérica capaz de satisfazer as situações anteriores, expressas através das equações (1.4), (2.3) e (3.3), quando as fracções molares (α_0 , α_1) dos electrólitos fortes são unitárias.

Assim sendo pode-se agora definir o modelo genérico de uma curva de titulação através de

$$\left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) + \phi^* = 0 \quad (5.1)$$

onde a fracção titulada (ϕ) assume a forma

$$\phi^* = \left(\frac{C_b \cdot (\alpha_{ob} \cdot V_b - \alpha_{1a} \cdot V_{eq})}{V_a + V_b} \right) \quad (5.2)$$

No caso 1, a previsão da curva de titulação é directa e resolvida analiticamente. Nos restantes casos, o algoritmo baseia-se na resolução aproximativa das equações (2.3), (3.3) e (4.3) por iteração: a) inicialmente assume-se um valor de pH em cada ponto da curva de titulação, b) calcula-se a concentração hidrogeniônica em cada instante da titulação, eq.(0.5), c) estima-se a respectiva fracção titulada, eq.(5.2), d) calcula-se o valor previsto pelo modelo, eq.(5.1) e e) calcula-se o erro do modelo sob a forma de soma de quadrados (SS),

$$SS = \sum (e_i)^2 = \sum \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} + \phi^* \right)^2 \quad (5.3)$$

As iterações são conduzidas por alteração do valor de pH no sentido de minimizar o erro do modelo, eq.(5.3).

APLICAÇÃO

Vejam agora os quatro casos aplicados, calculados com base numa folha de cálculo.

Para os menos familiarizados com este tipo de *software* recomenda-se a consulta de livros da especialidade [4, 5].

Neste trabalho vamos ilustrar alguns dos casos obtidos no estudo das quatro situações em estudo, titulação de a) ácido forte (25,00 mL HCl 0,100 M) com uma base forte (NaOH 0,100 M), b) ácido fraco (25,00 mL CH₃COOH 0,100 M, pK_a = 4,75) com uma base forte (NaOH 0,100 M), c) ácido forte (25,00 mL HCl 0,100 M) com uma base fraca (NH₃ 0,100 M, pK_a = 9,26) e d) ácido fraco (25,00 mL CH₃COOH 0,100 M, pK_a = 4,75) com uma base fraca (NH₃ 0,100 M, pK_a = 9,26).

Utilizar uma folha de cálculo (Excel) permite, entre outras vantagens, utilizar um poderosa ferramenta de optimização (suplemento SOLVER) e obter uma aceitável representação gráfica que é automaticamente actualizada após cada cálculo. Esta

“macro” do Excel recorre ao algoritmo GRG2¹⁵ que é adequado para a optimização de problemas envolvendo funções não lineares [5, 6].

PROCEDIMENTO

De seguida descrevemos as condições de utilização da folha de cálculo e mostraremos alguns resultados conseguidos. Para que o leitor possa relacionar a disposição dos valores na respectiva folha de cálculo, na figura 1 encontra-se uma imagem parcial de um exemplo de folha de cálculo onde foram realizados os cálculos da estimativa da curva de titulação (caso 2).

sempre 25,00 mL. Para se obter uma boa curva de titulação deve-se ultrapassar o ponto de equivalência em pelo menos 50% do valor de equivalência o que corresponde ao volume final de 37,50 mL. No sentido de representar melhor a curva no ramo alcalino escolheu-se o valor final de 40,00 mL. O incremento para volume de titulação deve ser escolhido em conformidade com a necessidade de cada utilizador. Um incremento constante não é a escolha mais sensata se este for demasiado grande. No caso testado foi escolhido um incremento constante de 0,50 mL

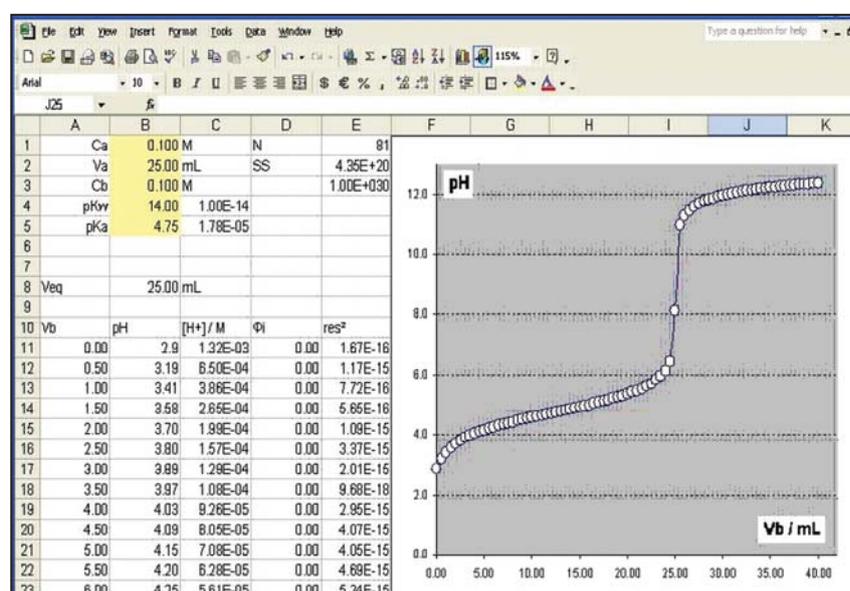


Figura 1 Imagem parcial da folha de cálculo utilizada para o caso 2; destaque, com fundo amarelado, do local onde devem ser inseridos os parâmetros experimentais referentes à curva da titulação

Para facilitar, cada titulação deve ser processada numa folha de cálculo independente. O procedimento resume-se a:

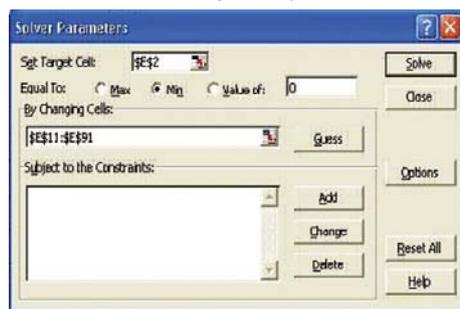
1. Inserir os valores da concentração do ácido (C_a, célula B1), o volume pipetado (V_a, cél. B2), e concentração do titulante (C_b, cél. B3) – o valor do volume de equivalência (V_{eq}, cél. B8 = B1*B2/B3) é automaticamente calculado com base nestes dados;
2. Colocar o valor das constantes de equilíbrio: o produto iónico da água (pK_w, cél. B4, convertido na respectiva constante na célula C6 através de “=10^(-B4)”) e a constante de acidez (pK_a, cél. B5);
3. Deve-se definir inicialmente o escala de volume a utilizar – nestes casos o volume equivalente é

(2% do volume equivalente). Os respectivos valores estão localizados na folha de cálculo na coluna A (cél. A11:A91);

4. A coluna B (cél. B11:B91) destina-se às estimativas de pH. Estas primeiras estimativas vão afectar a rapidez de convergência mas, se não se quiser ter trabalho extra, pode-se inclusivamente assumir em todos os pontos o valor 7,00.
5. A coluna C (cél. C11:C91) destina-se ao valor da concentração hidrogeniônica respectiva. A fórmula inscrita em C11 é “=10^(-B11)” e é estendida a toda a coluna até ao endereço C91;
6. A coluna D (cél. D11:D91) destina-se à estimativa da fracção titulada (φ*), eq.(5.2). A fórmula introduzida no caso 2 em D11 é “=B3*(A11-B3*(C5/(C11+B3)))”

- $(\$B\$2+A11)^{16}$;
- A coluna E (cél. E11:E91) destina-se à estimativa do erro do modelo em cada ponto (e), eq.(5.3). A fórmula inserida em E11 é “=((C11-\$C\$4/C11)+D11)^2” e esta é estendida à restante coluna até ao endereço E91;
 - A soma de quadrados (SS), eq.(5.3), é calculada na própria folha de cálculo (cél. E2). Um pequeno comentário deve aqui ser incluído. A soma de quadrados corresponde a uma “hipersuperfície”¹⁷ onde a ferramenta de optimização procura orientar a sua tarefa no sentido de localizar o mínimo desta superfície. Dado ainda que o Excel trabalha com inteiros de dupla precisão (com 15 algarismos significativos), espera-se que o erro de truncatura numérica se situe próximo de 10^{-15} . A soma de quadrados deve então atingir um mínimo absoluto da ordem de 10^{-30} o que conduz a uma superfície excepcionalmente plana para ser localizado eficientemente o mínimo. Para tornar a busca mais eficiente pode-se multiplicar a soma de quadrados por uma constante (ex: 10^{30} , cél. E3) e contornar esta insensibilidade;
 - Inicia-se a optimização activando o SOLVER, procurando minimizar o erro do modelo (cél. E2, que contém a fórmula “=SOMA(E11:E91)*E3”) por alteração do valor do pH (cél. B11:B91). As opções escolhidas na optimização são cruciais para o tempo de cálculo e sucesso da convergência.

Na figura 2 encontra-se um detalhe sobre a caixa de diálogo do SOLVER: em a) indica-se os objectivos para optimização e em b) definem-se as opções de convergência (o acesso a esta caixa de diálogo é conseguido através do botão “options”).

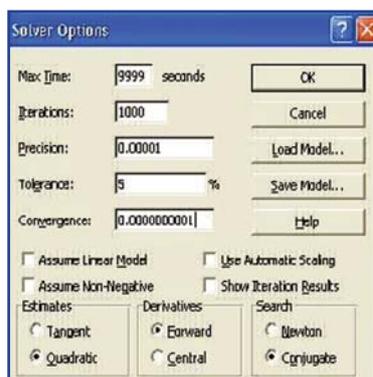


a) condições para optimização

Regra geral verifica-se que basta apenas um ciclo completo de iterações para atingir o mínimo global que corresponde às estimativas mais correctas. Contudo, recomenda-se [6] que, nestes casos, após ter obtido o valor mínimo para a função de erro, se preserve o resultado final (curva de titulação e respectivo erro, SS) e se reinicie o processo com outras estimativas iniciais para verificar se se consegue obter outro mínimo da função de erro que possua um valor inferior ao anterior – nesse caso considera-se que esta última estimativa está mais correcta.

Neste trabalho verificou-se que, se as condições iniciais escolhidas para a optimização forem razoáveis e a solução final for de novo testada até não se ser capaz de otimizar mais, o valor final do erro obtido por convergência pouco difere entre procedimentos, indicando que o SOLVER é uma ferramenta muito poderosa na busca robusta de mínimos da função de erro. Contudo, a sua velocidade de cálculo depende essencialmente de cinco factores cruciais:

- Do tipo de computador utilizado (características do processador de cálculo e quantidade de memória RAM disponível) e da versão do *software* utilizado – maiores capacidades de processamento, como por exemplo, maiores frequências de processamento e/ou processadores em paralelo, reduzem drasticamente o tempo de cálculo. Neste trabalho tivemos a oportunidade de testar as versões MS Excel 2002 em processadores relativamente antigos (AMD 350 MHz



b) opções de optimização

Figura 2 Imagem ilustrativa das fases de activação da ferramenta de optimização SOLVER: a) detalhe com indicação das condições de optimização e b) opções de optimização para a convergência pretendida

com 128 MB de RAM) e (AMD 800 MHz com 128 MB de RAM) a correr sobre o Windows XP Professional e o MS Excel 2007 num (AMD Turion X2 2,0 GHz (dual core) com 3,0 Gb de RAM) a correr sobre o sistema operativo Windows Vista. Destaca-se uma melhoria significativa no tempo de cálculo com processadores mais potentes. Em termos ilustrativos, os primeiros 100 ciclos de iteração do caso 2 levaram, respectivamente, cerca de 51, 32 e 9 segundos a serem executados em cada sistema testado;

- Do número de pontos utilizados para o cálculo da curva de titulação – curvas mais detalhadas requerem uma maior densidade de pontos que solicitam mais cálculo ao processador, atrasando a convergência do algoritmo;
- Do número de equilíbrios envolvidos no sistema – maior número de equilíbrios dificulta o cálculo e requer mais tempo de processamento. Por exemplo o Caso 2 requer cerca de 1/3 das iterações do Caso 4;
- Das estimativas iniciais indicadas – o valor de pH da aproximação inicial quanto mais afastado estiver do valor final mais iterações requer para a convergência;
- Dos parâmetros de optimização escolhidos para o SOLVER – verificou-se que estes parâmetros são muito importantes na velocidade de convergência. Efectuando alguns ensaios verificou-se que é preferível tentar fazer o cálculo iterativo de uma só vez, sem qualquer interrupção, pois desta forma o algoritmo utilizado consegue evitar melhor mínimos locais¹⁸. Assim, é necessário providenciar no sentido de não restringir o cálculo quer por limite de tempo quer por número insuficiente de iterações.

Regra geral os seguintes parâmetros: tempo máximo = 9999 s, iterações = 1000, precisão = 0,00001, tolerância = 5, convergência = 0,000000001, com as opções estimativas quadráticas, derivadas posteriores, e pesquisa conjugada, permitem um cálculo eficiente e garantem uma boa busca da solução do problema. Estas opções

são definidas após seleccionar o botão de "Options" do SOLVER, ver figura 2.

É ainda recomendado que, após a convergência, se reinicie o SOLVER no sentido de verificar se este consegue ou não melhorar as estimativas obtidas.

Na figura 3 encontra-se representada a evolução da forma da curva de titulação (caso 2) em função do número de iterações realizadas.

Da figura 3 verifica-se que, com as condições inicialmente impostas, com um número relativamente modesto de iterações (200) a curva final da titulação já está significativamente bem definida sendo, contudo, necessárias mais iterações para atingir o aspecto final, figura 4, ao fim de cerca de 800 iterações.

A título de exemplo apresenta-se ainda na figura 5 o traçado da curva de titulação referente à titulação de um ácido fraco (25,00 mL CH_3COOH 0,100 M, $\text{pK}_a = 4,75$) com uma base fraca (NH_3 0,100 M, $\text{pK}_a = 9,26$), caso 4.

NOTAS

- 1 Estas curvas de titulação exprimem, regra geral, o pH de uma solução em função do volume adicionado de titulante.
- 2 A carbonatação de soluções aquosas deve-se à dissolução do dióxido de carbono (CO_2) atmosférico na mistura. O ácido carbónico (H_2CO_3) formado ioniza-se para dar bicarbonato (HCO_3^-) e como consequência acidifica a solução. Enquanto uma solução possuir valores de pH baixo (< 4) a carbonatação é contrariada já que a ionização do ácido carbónico é minimizada, contudo, em soluções com valores de pH superiores a 5 a dissolução deste gás é promovida pela ionização do respectivo ácido.
- 3 O titulante é a solução que se encontra dentro da bureta e que vai ser controlada através do volume vertido.
- 4 O titulado é a solução que se encontra dentro do recipiente que recebe o titulante despejado pela bureta.
- 5 No caso de titulações mais demoradas é necessário possuir um sistema com purga contínua de gás inerte (ex: azoto ultrapuro).

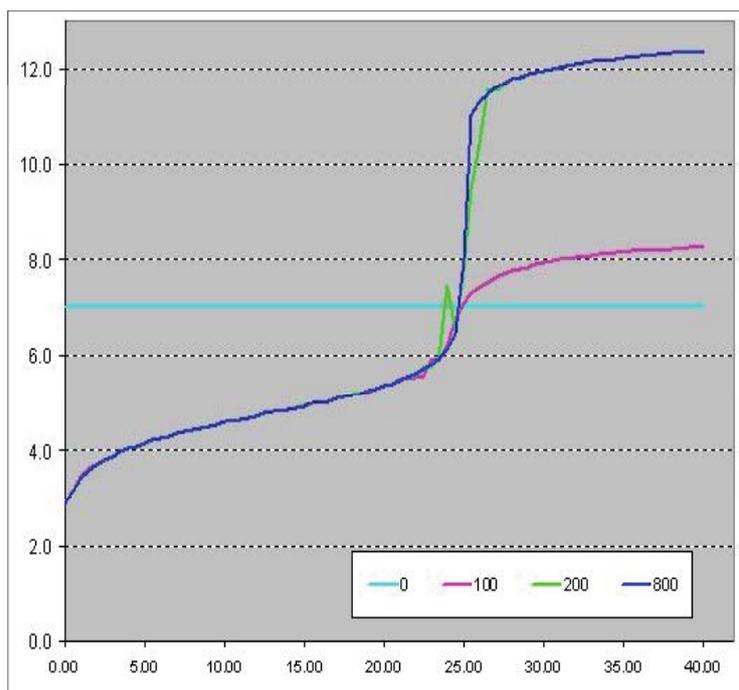


Figura 3 Evolução das estimativas da curva de titulação (caso 2) de ácido fraco (25,00 mL de CH_3COOH 0,100M, $\text{pK}_a = 4,75$) com base forte (NaOH 0,100 M) em função do número de iterações realizadas

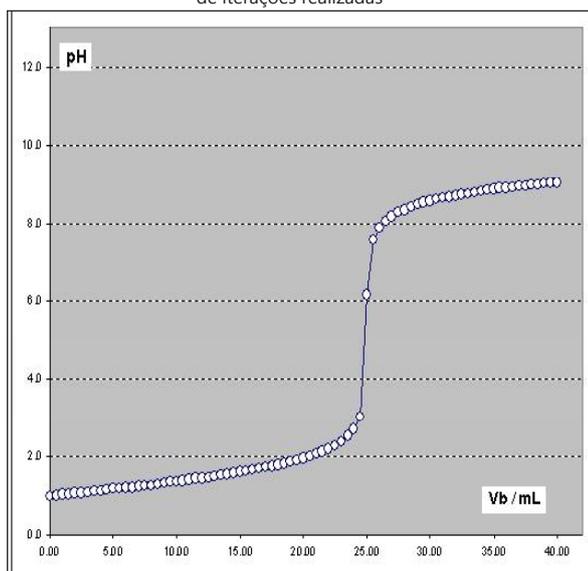


Figura 4 Aspecto final da curva de titulação de ácido fraco (25,00 mL de CH_3COOH 0,100M, $\text{pK}_a = 4,75$) com base forte (NaOH 0,100 M)

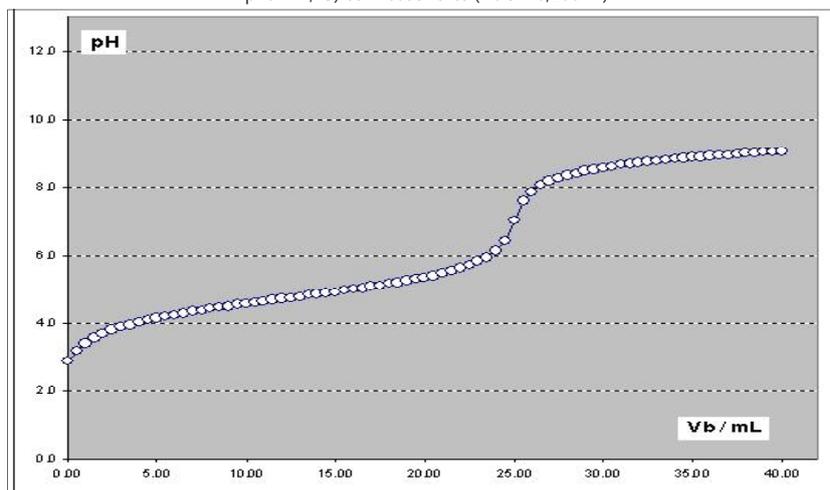


Figura 5 Curva de titulação calculada para o doseamento do ácido fraco (25,00 mL de CH_3COOH 0,100M, $\text{pK}_a = 4,75$) com base fraca (NH_3 0,100 M, $\text{pK}_a = 9,26$)

- ⁶ Uma agitação adequada promove a rápida homogeneização sem causar perdas de solução nem promover demasiada contaminação da solução.
- ⁷ Espécies monopróticas são ácidos ou bases que apenas podem ceder/captar um próton, respectivamente.
- ⁸ A zona tamponizante de uma curva de titulação revela-se por ter um baixo valor de declive ($|dpH/dV|$, em valor absoluto) indicando a resistência da solução a variações de pH promovidas pelo titulante adicionado. Esta propriedade deve-se à existência de um equilíbrio ácido-base na solução onde estão presentes em concentração significativa as respectivas formas ácido e base conjugada.
- ⁹ Volume de equivalência é o volume de titulante que corresponde estequiometricamente ao titulado utilizado.
- ¹⁰ O ponto de viragem é a região da curva de titulação onde o declive atinge maior valor absoluto e corresponde à proporção estequiométrica entre os reagentes titulados.
- ¹¹ O que implica considerar constantes a temperatura, a pressão e a força iónica.
- ¹² As unidades utilizadas são irrelevantes – apenas se exige que estas sejam todas coerentes. No caso de dúvida, a molaridade (M) deve ser usada para as concentrações das espécies e mililitros (mL) para os volumes.
- ¹³ Para melhorar a resolução da curva de titulação aconselha-se aumentar a densidade de pontos na região próxima do ponto de equivalência, onde o pH varia mais bruscamente.
- ¹⁴ Esta titulação apresenta uma pequena variação de pH no ponto de viragem o que conduzirá a erros de quantificação significativos.
- ¹⁵ A sigla GRG2 significa *Generalized Reduced Gradient*. Trata-se de um método de pesquisa de soluções com base em gradientes da função de mérito.
- ¹⁶ Nas folhas de cálculo utiliza-se o símbolo “\$” para fixar a referência em relação à coluna (se estiver antes da respectiva letra) e/ou em relação ao número da linha (se estiver à esquerda desta), por exemplo, $\$B\3 é a referência inalterável sobre a célula B3, onde se encontra, nestes casos, o valor da concentração da base, C_b .
- ¹⁷ A soma de quadrados no caso de um modelo com apenas duas variáveis ajustadas assemelha-se a uma superfície côncava cujo mínimo corresponde à melhor estimativa paramétrica para o modelo. No caso de o número de parâmetros de ajuste ser superior a dois, esta superfície de erro não pode ser representada graficamente numa perspectiva tridimensional, chamando-se por esta razão de hypersuperfície.
- ¹⁸ Num processo iterativo de optimização baseado na pesquisa guiada por gradiente da função de erro, é frequente serem localizadas situações onde alguns dos gradientes se anulam indicando a presença de

valores mínimos locais que não correspondem à situação final, onde todos os parâmetros de ajuste estão correctamente ajustados.

Estas ferramentas de cálculo podem ser obtidas mediante solicitação dos interessados por via e-mail para jcpereira@qui.uc.pt sob o assunto “Previsão de curvas de titulação: folha de cálculo PrevCTPMono.xls”.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Chang, *Chemistry*, 8ª Ed., McGraw-Hill, New York, 2004.
- [2] P. Atkins and L. Jones, *Chemical Principles: the quest for insight*, 3ª Ed., Freeman, New York, 2005.
- [3] J.N. Butler, *Ionic equilibrium: a mathematical approach*, Addison-Wesley, London, 1964.
- [4] R. Maran, *Maran Illustrated Excel 2003*, Maran Illustrated Series, Premier Pr, London, 2005.
- [5] E.J. Billo, *Excel for Scientists and Engineers Numerical Methods*, Wiley, 2007.
- [6] D. Fylstra, L. Lasdon, J. Watson, A. Waren, *Interfaces* **28** (1998) 29-55.

ACTUALIDADE CIENTÍFICA

DEPÓSITOS DE CARBONATO ENCONTRADOS EM MARTE

Após uma longa pesquisa de décadas foi anunciada a descoberta de depósitos substanciais de rochas carbonatadas em Marte, mais concretamente, de carbonato de magnésio, numa área inferior a dez quilómetros quadrados.

Estas rochas não estão associadas ao leito de oceanos já desaparecidos (como se esperou em tempos) mas podem conter resíduos de matéria orgânica associada à história do planeta. Os detalhes da descoberta

são descritos na revista *Science* **322** (2008) 1828-1832 por B. L. Ehlmann e colaboradores. Para explicar a atmosfera fina de Marte tem sido prevista a existência de carbonatos na crosta de Marte. Supõe-se que, na presença de água e de rochas contendo silicatos, o dióxido de carbono da atmosfera seria convertido em carbonatos.

Apesar de haver algumas experiências que mostravam evidência para a sua existência, não havia de facto observação de rochas carbonatadas na superfície. As observações da “Mars Reconnaissance Orbiter” (MRO) per-

mitiram confirmar, por análise de espectros de Infra-Vermelho, a presença de uma camada rochosa contendo carbonato de magnésio. A maioria dos minerais criados à superfície de Marte por interacção com água parecem resultar de meios fortemente ácidos. A descoberta de rochas carbonatadas indica a existência de condições mais alcalinas, possivelmente mais propícias à vida.

(Adaptado de *Nature News* de 19 de Dezembro de 2008)

JM

Most accessed articles 9/2006 - 8/2007

A General and Facile One-Step Synthesis of Imido-Titanium(IV) Complexes: Application to the Synthesis of Compounds Containing Functionalized or Chiral Imido Ligands and Bimetallic Diimido Architectures
C. Lorber, R. Choukroun, L. Vendier
Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 4503–4518

Classical and Non-Classical Ruthenium-Based Anticancer Drugs: Towards Targeted Chemotherapy
W. H. Ang, P. J. Dyson
Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 4003–4018

Nanosopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications
H. Bönemann, R. M. Richards
Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 2455–2480

Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities
G. Schmid, B. Corain
Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 3081–3098

Osmium- and Ruthenium-Based Phosphorescent Materials: Design, Photophysics, and Utilization in OLED Fabrication
P. - T. Chou, Y. Chi
Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 3319–3332

Full-text downloads have more than doubled since 2003. *EurJIC* is among the top ten most-cited primary journals in inorganic chemistry.

For more information please visit:
www.eurjic.org

Subscribe now! Please send an e-mail to:

cs-journals@wiley.com
(North and South America)
service@wiley-vch.de
(Germany/Austria/Switzerland)
cs-journals@wiley.co.uk
(all other areas)



39850601_Eur

Made in Europe for the World



EurJIC Facts

- Short Communications median time from submission to web publication – 10 weeks
- Author submissions have more than doubled since 2001
- Steady increase in impact since the amalgamation of ten national society journals
- Table of Contents redesigned in 2007 to assist browsing
- Templates available for submission of articles
- Increased frequency in 2007: 36 issues
- Owned and supported by 13 national chemical societies in Europe (Editorial Union of Chemical Societies)

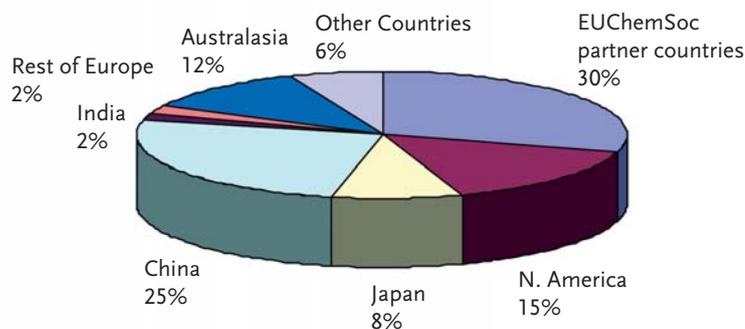


EUChemSoc

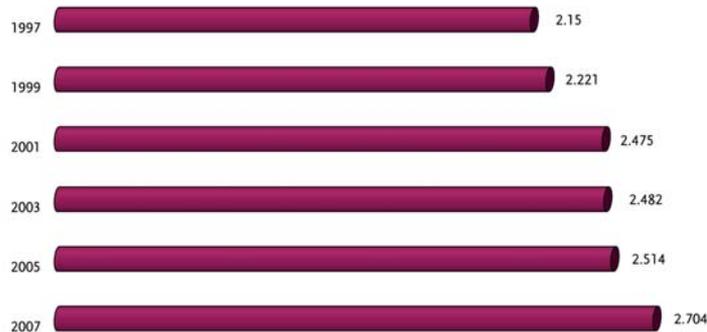
EurJIC offers:

- RSS feeds 
- Citation tracking
- Table of Contents Alerts
- Backfiles of *Chemische Berichte* (1868–1997) as part of the Chemical Societies Backfiles Collection
- Attractive personal subscription rates for society members

International interest in *EurJIC* as reflected by the percentage of downloads from each country



Impact Factors announced in the year given



Chemistry & Sustainability, Energy & Materials

To view the latest articles below, simply visit
www.chemsuschem.org

Communications:

**ϵ -Caprolactamium Hydrogen Sulfate:
An Ionic Liquid Used for Decades in the
Large-Scale Production of ϵ -Caprolactam**
I. T. Horváth et al.

**Highly Active Catalysts for the
Telomerization of Crude Glycerol with
1,3-Butadiene**
B. M. Weckhuysen et al.

**Synthesis of Dimethyl Carbonate from
Carbon Dioxide Catalyzed by Titanium
Alkoxides with Polyether-type Ligands**
T. Sakakura et al.

**A Versatile Iridium Catalyst for Aldehyde
Reduction in Water**
J. Xiao et al.

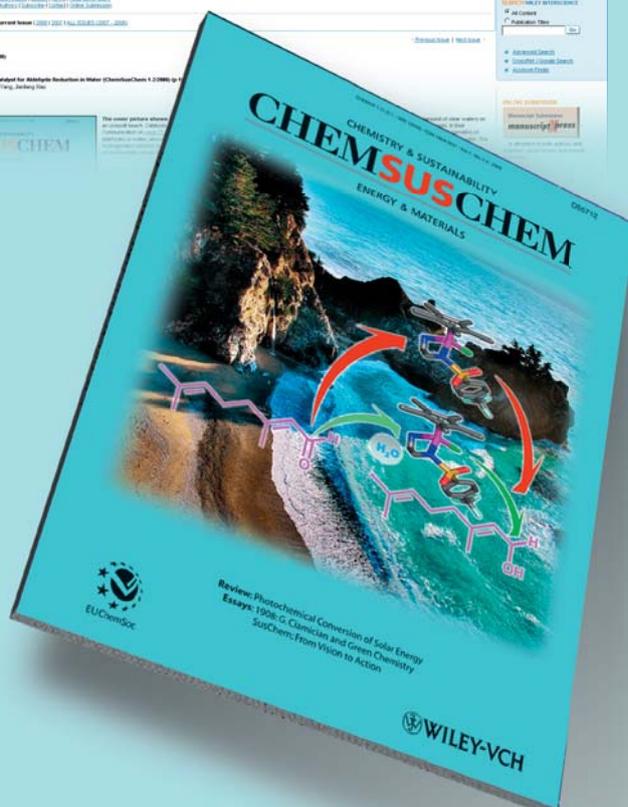
Full Papers:

**Surfactants from Biomass: A Two-Step
Cascade Reaction for the Synthesis of Sorbitol
Fatty Acid Esters Using Solid Acid Catalysts**
A. Corma et al.

**Regiodivergent Baeyer–Villiger Oxidation of
Fused Ketones by Recombinant Whole-Cell
Biocatalysts**
M. D. Mihovilovic et al.

**A Highly Active Aqueous Olefin Metathesis
Catalyst Bearing a Quaternary Ammonium Group**
K. Grela et al.

**On the Energy Efficiency of Microwave-Assisted
Organic Reactions**
C. O. Kappe et al.



Review:

Photochemical Conversion of Solar Energy
V. Balzani et al.

Founding Societies:

Società Chimica
Italiana (SCI)



Gesellschaft
Deutscher
Chemiker (GDCh)



ChemSusChem
is co-owned by

Editorial Union
of Chemical Societies



and supported by

Asian Chemical
Editorial Society



Subscribe now!

Institutions can opt to receive Complimentary Online Access
to *ChemSusChem* throughout 2008.
Register here

www.interscience.wiley.com/newjournals

cs-journals@wiley.com (North and South America)
service@wiley-vch.de (Germany/Austria/Switzerland)
cs-journals@wiley.co.uk (All other areas)

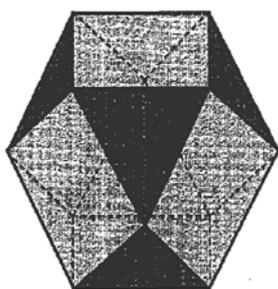
PROBLEMAS DE PREPARAÇÃO PARA AS OLIMPIADAS INTERNACIONAIS DE QUÍMICA (II)

Continuamos com a publicação da série de problemas reunida pela Sociedade Real de Química do Reino Unido, iniciada no número anterior do Boletim. Séries mais antigas e respostas podem ser encontradas em www.rsc.org/olympiad.

FORMAS GEOMÉTRICAS EM QUÍMICA

O fósforo existe sob várias formas alotrópicas, sendo a mais reactiva o fósforo branco. Este foi preparado pela primeira vez no século XVII por redução do fosfato presente na urina.

O fósforo branco sólido contém moléculas de P_4 , em que cada átomo de P ocupa os átomos os vértices de um tetraedro regular.



Cubo-octaedro

- Desenha a estrutura de uma molécula de P_4 , mostrando todas as ligações químicas.
- Quantas arestas há no total num tetraedro regular?

O fósforo branco sofre ignição espontânea se for exposto ao ar para formar uma mistura composta por óxido de fósforo (III) e óxido de fósforo (V).

- Escreve uma equação para a formação de i) óxido de fósforo (III) e de ii) óxido de fósforo (V) a partir dos elementos.

A estrutura de cada óxido é também baseada num tetraedro regular. Os átomos de fósforo permanecem nos vértices mas deixam de estar directamente ligados uns aos outros, passando a estar ligados por oxigénios em ponte.

- Desenha a estrutura do óxido de fósforo (III).

O óxido de fósforo (V) tem mais um átomo de oxigénio ligado a cada um dos átomos de fósforo que ocupam os vértices do tetraedro.

- Desenha a estrutura do óxido de fósforo (V).

Cada óxido reage com água para formar um ácido – o óxido de fósforo (V) dá origem ao ácido fosfórico (V), H_3PO_4 .

- Desenha a estrutura molecular do ácido fosfórico (V), mostrando todas as ligações.
- Escreve a reacção de formação do ácido fosfórico (V).

Um método quantitativo para determinar os níveis de fosfato numa solução aquosa envolve a adição de molibdato de amónio, $(NH_4)_2MoO_4$, para formar um precipitado de molibdenofosfato de amónio. A estrutura deste sólido baseia-se num cubo-octaedro (que se mostra acima). Existe um átomo de molibdénio em cada vértice do cubo-octaedro estando ligados por átomos de oxigénio, com todas as arestas ligadas em ponte por átomos de oxigénio. Um átomo adicional de oxigénio liga-se a cada um dos vértices. No centro da estrutura encontra-se uma única unidade fosfato com os seus quatro átomos de oxigénio coordenando três átomos de molibdénio.

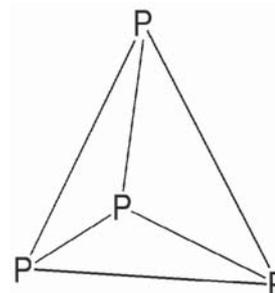
- Calcula o estado de oxidação do molibdénio no molibdato de amónio.
- Quantos vértices e arestas existem num cubo-octaedro?
- Calcula o número de átomos de molibdénio e de oxigénio presentes no ião molibdenofosfato.
- Considerando que nenhum átomo

muda de estado de oxidação durante a formação de molibdenofosfato de amónio, calcula a carga global do ião molibdenofosfato e depois escreve a fórmula do molibdenofosfato de amónio.

ANÁLISE

Esta questão destina-se a encorajar os alunos a pensarem a três dimensões – especificamente no contexto de poliedros regulares. Não é necessário conhecimento da química das substâncias, embora possa haver alguma vantagem à partida se a química do fósforo tiver sido abordada. O único conhecimento requerido é o do cálculo dos números de oxidação e da forma de um tetraedro. Os estudantes necessitam interpretar a figura de um cubo-octaedro e as descrições das estruturas dadas na pergunta.

- Esta molécula tem a forma de um tetraedro em que P se encontra nos vértices, sendo as arestas as ligações simples P-P.

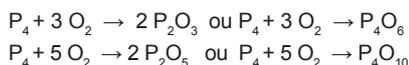


Nota que os ângulos de ligação de 60° são muito diferentes dos ângulos de ligação óptimos; a tensão de ligações resultante explica a natureza perigosamente reactiva do fósforo branco, P_4 .

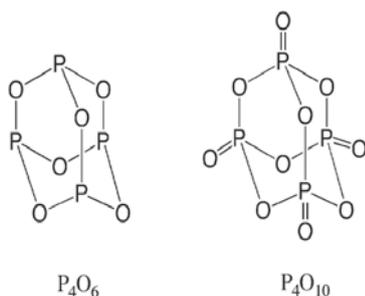
- As seis arestas de um tetraedro são aqui realçadas dado que são relevantes para a estrutura de óxi-

dos de fósforo nesta questão. Esta forma particular é interessante dado que é o objecto tridimensional de quatro vértices mais simétrico – os quatro átomos de fósforo nos vértices são simetricamente equivalentes. Com as quatro faces e arestas igualmente equivalentes, o tetraedro é um sólido Platónico. Nota que a soma do número de faces e do número de vértices menos o número de arestas é igual a dois: esta relação é comum a todas as formas tridimensionais.

- c) Tendo em consideração o número de oxidação do fósforo em cada um dos óxidos, a fórmula do óxido (+III) é P_2O_3 e do óxido (+V) é P_2O_5 . As duas partes seguintes da questão revelam que P_2O_3 e P_2O_5 são de facto apenas fórmulas empíricas e que as fórmulas são de facto P_4O_6 e P_4O_{10} , respectivamente. É aceitável o uso de fórmulas empíricas ou moleculares para as equações das reacções, i.e.



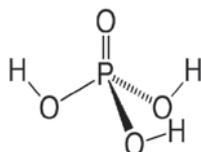
- d) e e) A informação na questão descreve as estruturas como sendo



A conectividade dos átomos é o aspecto mais importante para o nosso propósito, e não a necessidade de assegurar que a forma global pareça realista. Como estas estruturas são ainda baseadas em quatro átomos de fósforo num arranjo tetraédrico (embora já não directamente ligados uns aos outros), os quatro átomos de fósforo são ainda equivalentes. Os seis oxigénios das “arestas” são também equivalentes. Em P_4O_{10} as quatro unidades $P=O$ são equivalentes. O número de oxidação indica o número de ligações ao oxigénio para cada fósforo; isto confirma que os quatro átomos

de oxigénio extra em P_4O_{10} estão duplamente ligados aos átomos de fósforo. Uma ligação dativa de P ao seu oxigénio no vértice satisfaz também as valências dos átomos.

- f) A estrutura da molécula do óxido correspondente, P_4O_{10} , que possui uma ligação dupla $P=O$ e três ligações simples $P-O$, fornece uma pista. Os três hidrogénios em H_3PO_4 podem ligar-se aos átomos de oxigénio ligados ao P através de ligação simples para satisfazer a sua valência.



Não é necessário especificar a esteoquímica desta estrutura.

- g) Como a questão revela as fórmulas do óxido de fósforo (V) e do ácido fosfórico (V), a equação resume-se à resolução de um balanço



- h) Como o ião amónio tem a fórmula NH_4^+ , o ião molibdato deve ser MoO_4^{2-} de modo a garantir o balanço de cargas. A soma dos números de oxidação dos átomos de um ião deve ser igual à sua carga. Ao oxigénio é atribuído o número de oxidação -2 na quase totalidade dos seus compostos (exceptuam-se os peróxidos), pelo que o número de oxidação do molibdénio, N.O. (Mo) determina-se pela relação:

$$N.O.(Mo) + (4x(-2)) = -2, \text{ pelo que,}$$

$$N.O. (Mo) = +6$$

- i) Como as arestas da parte de trás do cubo-octaedro estão representadas na figura a tracejado é fácil contar o número de arestas e de vértices, obtendo-se 24 arestas e 12 vértices. Podem obter-se esses valores considerando os tipos de faces envolvidas no cubo-octaedro. A figura mostra que há seis faces quadradas que têm vértices comuns mas não têm arestas comuns. Por observação mais atenta conclui-se que cada aresta no cubo-octaedro está associada com um dos qua-

drados. Cada quadrado tem quatro arestas, obtendo-se um total de 24 arestas no cubo-octaedro. Uma linha de análise semelhante aplicada às oito faces triangulares mostra que há, no total, 24 arestas. É interessante notar que cada vértice liga duas faces quadradas e duas triangulares; todos os 12 vértices são equivalentes. Cada aresta liga uma face quadrada com uma face triangular; todas as 24 arestas são equivalentes. Com todos os vértices e todas as arestas equivalentes, mas com diferentes tipos de faces, o cubo-octaedro é um sólido Arquimediano.

- j) Como há 12 vértices no cubo-octaedro, há 12 átomos de molibdénio no ião molibdenofosfato. Um átomo de oxigénio encontra-se no centro de cada aresta e ainda um ligado a cada vértice (como em P_4O_{10}), dando um total de $12+24=36$ átomos de oxigénio que fazem parte do cubo-octaedro. Há ainda 4 átomos de oxigénio na unidade fosfato localizada no centro do cubo-octaedro, dando um total global de 40 átomos de oxigénio no molibdenofosfato.

- k) Estabelecemos, na alínea anterior, que o ião tem a fórmula $Mo_{12}PO_{40}^{n-}$. A carga é muito provavelmente negativa para compensar a carga positiva dos iões amónio. Podemos determinar a carga do ião adicionando os números de oxidação de todos os átomos ($Mo = +6$, $P = +5$, $O = -2$):

$$(12x6)+5+(40x(-2)) = -3$$

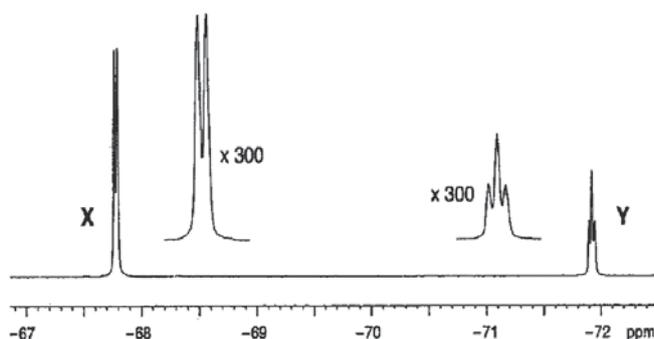
Assim, a fórmula do molibdenofosfato de amónio é $(NH_4)_3Mo_{12}PO_{40}$.

OS ESPECTROS DOS HALOALCANOS

Os haloalcanos têm sido usados como popelentes de aerossóis e refrigerantes mas encontram-se actualmente banidos devido ao seu efeito prejudicial sobre a camada de ozono. “Halón 1211” foi, em tempos, muito usado em extintores de fogos (sendo hoje apenas usados em aviões de combate) e “Halotano” é um anestésico geral de inalação.

A tabela da página seguinte mostra mais exemplos de haloalcanos.

	Nome comum	Fórmula estrutural
A	CFC-113	Cl ₂ FC-CClF ₂
B	CFC-113a	Cl ₃ C-CF ₃
C	HFC-134a	F ₃ C-CH ₂ F
D	CFC-11 (Freon-11, R-11)	CCl ₃ F
E	CFC-12 (Freon-12, R-12)	CCl ₂ F ₂
F	CFC-13	CClF ₃
G	Halon 1211	CBrClF ₂
H	Brometo de metileno (dibromometano)	CH ₂ Br ₂



Enquanto que carbono e flúor existem na natureza essencialmente como isótopos únicos ¹²C e ¹⁹F, o cloro consiste em 75% de ³⁵Cl e 25% de ³⁷Cl e o bromo consiste em 50% de ⁷⁹Br e 50% de ⁸¹Br. A presença de átomos de cloro e de bromo em moléculas conduz, por isso, a padrões característicos para iões moleculares em espectros de massa. Como exemplo, o espectro de massa de CFC-13(F) inclui picos a $m/z=104$ (CF₃³⁵Cl⁺) e 106 (CF₃³⁷Cl⁺) com intensidade relativa 3:1.

- a) Calcula os valores de m/z e as intensidades relativas dos picos dos iões moleculares de CFC-12 (E).
 b) Esboça o espectro de massa para os picos dos iões moleculares do Halon 1211 (G). Indica a intensidade relativa de cada pico e qual o(s) ião(ões) responsáveis por eles.

Uma amostra de brometo de metileno (H) foi enriquecida com deutério (²H). Por análise descobriu-se que metade do teor de hidrogénio da amostra era constituída por deutério. No espectro de massa há picos de iões moleculares com valores de m/z de 172, 173, 174, 175, 176, 177 e 178.

- c) Calcula as intensidades relativas destes picos de iões moleculares.

A espectroscopia de RMN é uma técnica que revela o número de diferentes vizinhanças de certos núcleos numa molécula. Os núcleos activos em RMN, como ¹H, ¹³C e ¹⁹F, são estudados regularmente. Como exemplo, os dois átomos de hidrogénio no brometo de metileno (H) são equivalentes e, por isso, originam um só pico no espectro de RMN do ¹H. O mesmo se verifica para os hidrogénios de HFC-134a (C).

- d) Completa a tabela abaixo indicando

o número de diferentes vizinhanças dos átomos de flúor para cada um dos compostos A-G.

	Nome comum	Fórmula estrutural	Número de diferentes vizinhanças do flúor
A	CFC-113	Cl ₂ FC-CClF ₂	
B	CFC-113a	Cl ₃ C-CF ₃	
C	HFC-134a	F ₃ C-CH ₂ F	
D	CFC-11 (Freon-11, R-11)	CCl ₃ F	
E	CFC-12 (Freon-12, R-12)	CCl ₂ F ₂	
F	CFC-13	CClF ₃	
G	Halon 1211	CBrClF ₂	

- e) O anestésico Halotano tem a fórmula C₂HBrClF₃ e mostra apenas um sinal no seu espectro de RMN de ¹⁹F. Desenha duas possíveis estruturas tridimensionais do Halotano.

A intensidade de um sinal num espectro de ¹H ou ¹⁹F é proporcional ao número de núcleos nessa vizinhança particular.

- f) Para cada composto com mais do que um sinal no seu espectro de RMN de ¹⁹F, indica na coluna adequada da tabela a razão de intensidades esperada.

Os espectros de RMN são complicados pelo acoplamento entre núcleos. Se um núcleo activo em RMN está até três ligações de outro núcleo semelhante que se encontra numa vizinhança química diferente, o seu sinal será desdobrado em vários picos em vez de aparecer apenas um único pico. Se um núcleo ficar acoplado a n núcleos activos em RMN, o seu sinal desdobra-se num total de $(n+1)$ picos.

- g) O espectro de RMN de ¹⁹F de um dos haloalcanos da tabela mostra-se a seguir. Desenha a estrutura do haloalcano e indica com uma seta quais os átomos de flúor que originam os sinais X e Y.

ANÁLISE

Esta é uma pergunta mais exigente sobre espectrometria de massa e

RMN porque os estudantes precisam considerar as razões mássicas num espectro de massa com mais do que um elemento com múltiplos isótopos e o RMN envolve os núcleos de ¹⁹F pouco familiares. Contudo, ¹⁹F comporta-se de modo semelhante ao ¹H em RMN e, por isso, são aplicáveis os princípios familiares.

- a) Com dois átomos de cloro na molécula, cada um com dois isótopos possíveis, o ião molecular pode ser obtido com quatro combinações possíveis, embora dois deles tenham a mesma massa:

$$\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+ \\ \text{Massa}=12+(2 \times 19)+(2 \times 35)=120$$

$$\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+ \\ \text{Massa}=12+(2 \times 19)+35+37=122$$

$$\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+ \\ \text{Massa}=12+(2 \times 19)+37+35=122$$

$$\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+ \\ \text{Massa}=12+(2 \times 19)+(2 \times 37)=124$$

A probabilidade de detectar cada uma das espécies é o produto da probabilidade de encontrar cada um dos isótopos, onde $P(^{35}\text{Cl})=3/4$ e $P(^{37}\text{Cl})=1/4$. Portanto,

$$P(\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+) = (3/4) \times (3/4) = 9/16$$

$$P(\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+) = P(\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+) = (3/4) \times (1/4) = 3/16$$

$$P(\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+) = (1/4) \times (1/4) = 1/16$$

A razão de intensidades dos picos a 120, 122 e 124 é a razão das probabilidades calculadas para cada massa, que são convenientemente obtidas acima em fracções de denominador 16. Assim, as razões são 9:6:1 dado que há duas espécies, cada com probabilidade 3/16, contribuindo para o pico de 122.

b) Esta alínea é muito semelhante à alínea a) com dois átomos da molécula possuindo, cada um deles, dois isótopos. A diferença é que as duas combinações de isótopos com a mesma massa não têm igual probabilidade:

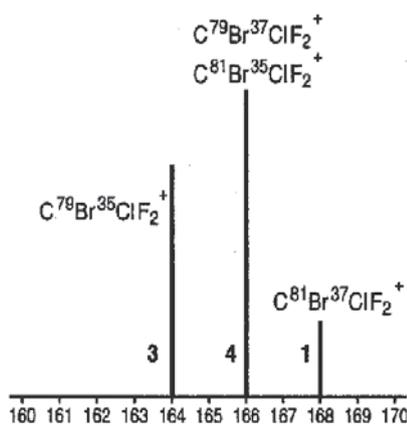
$$\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}^+ \text{ Massa} = 164 \text{ Probabilidade} = (3/4) \times (1/2) = 3/8$$

$$\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^{81}\text{Br}^+ \text{ Massa} = 166 \text{ Probabilidade} = (3/4) \times (1/2) = 3/8$$

$$\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^{79}\text{Br}^+ \text{ Massa} = 166 \text{ Probabilidade} = (1/4) \times (1/2) = 1/8$$

$$\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^{81}\text{Br}^+ \text{ Massa} = 168 \text{ Probabilidade} = (1/4) \times (1/2) = 1/8$$

Adicionando as probabilidades para os dois picos de massa 166, a razão das intensidades dos picos a 164, 166 e 168 é pois 3:4:1. O espectro deve assim assemelhar-se a:



c) Na amostra de brometo de metileno, após o enriquecimento com deutério, os quatro átomos ligados ao carbono correspondem a dois isótopos numa razão 50:50 – ^1H e ^2H , e ^{79}Br e ^{81}Br . Há, portanto, $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$ isómeros, embora alguns possuam a mesma massa. O mais leve será $\text{C}^1\text{H}^1\text{H}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, com

uma massa de 172, e o mais pesado $\text{C}^2\text{H}^2\text{H}^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$, com um massa de 178. Ambos estes isómeros têm uma probabilidade de $(1/2) \times (1/2) \times (1/2) \times (1/2) = 1/16$. De facto, todos os isómeros têm esta probabilidade dado que a probabilidade de um isótopo estar presente é $1/2$. Isto significa que esta questão se resume à contagem do número de isómeros de cada valor de massa.

Massa	Isómeros	Intensidade relativa
172	$\text{C}^1\text{H}^1\text{H}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$	1
173	$\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, $\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$	2
174	$\text{C}^2\text{H}^2\text{H}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, $\text{C}^1\text{H}^1\text{H}^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, $\text{C}^1\text{H}^1\text{H}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$	3
175	$\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, $\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$, $\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, $\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$	4
176	$\text{C}^1\text{H}^1\text{H}^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$, $\text{C}^2\text{H}^2\text{H}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$, $\text{C}^2\text{H}^2\text{H}^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$	3
177	$\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$, $\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$	2
178	$\text{C}^2\text{H}^2\text{H}^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$	1

Consideremos agora os isómeros que diferem de 1 da massa destes extremos. Esta diferença de uma unidade de massa resulta na permuta de um átomo de hidrogénio por um de deutério ou vice-versa. Como há dois átomos de hidrogénio na molécula haverá duas formas de mudar de isótopo, duplicando a probabilidade de encontrar um isómero com essa massa. O isómero com massa 173 é pois $\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$ ou $\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}^+$, enquanto que o isómero de massa 177 é $\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$ ou $\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$.

Para as massas seguintes afastadas dos extremos – 174 e 176 – há mais possibilidades. Tendo massas que se afastam de duas unidades dos extremos, estas podem obter-se trocando ambos os átomos de hidrogénio por átomos de deutério (ou vice-versa) ou trocando um dos isótopos do bromo. Há duas possibilidades de mudar um isótopo de bromo (dado que há dois átomos de bromo na molécula) mas apenas uma forma de trocar ambos os isótopos de hidrogénio. Isto dá um total de três isómeros de cada massa, 174 e 176.

Finalmente, há o isómero de massa 175, a qual difere de três unidades da massa dos extremos. Aumentando a massa de três unidades a partir do isómero mais leve pode apenas conseguir-se usando simultaneamente um isómero mais pesado de um hidrogénio e de um bromo (um argumento semelhante pode ser usado

para se obter um isómero três unidades mais leve do que o isómero mais pesado).

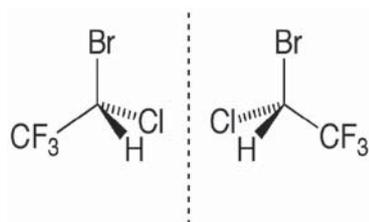
Contudo, há uma possibilidade de escolha de átomo de bromo e uma de escolha de átomo de hidrogénio, pelo que há quatro isómeros possíveis com pico de massa 175. Todos estes isómeros estão coligidos na tabela seguinte:

A intensidade relativa é dada pelo número de isómeros possíveis para uma determinada massa, tendo todos os 16 isómeros uma probabilidade de 1/16.

d) Quando há vários átomos de flúor ligados a um átomo de carbono, eles estarão todos na mesma vizinhança. No caso de um grupo CF_3 , eles serão capazes de rodar para as posições uns dos outros (as ligações simples podem, em regra, rodar livremente) e a rotação é rápida comparada com a escala de tempo do RMN (o espectro é uma média temporal sobre as rotações de ligações); num grupo CF_2 os dois átomos de flúor são simetricamente equivalentes dado que há um plano imagem bissectando-os. Portanto, há apenas uma vizinhança para o flúor nos haloalcanos **B**, **D**, **E**, **F** e **G**. Em **A** e **C** os átomos de flúor estão ligados a diferentes átomos de carbono que não se tornam equivalentes por simetria, pelo que nestes casos há duas vizinhanças para o flúor (ver Tabela na pág.seguinte).

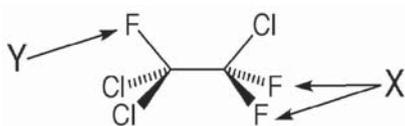
e) Dado que só há um sinal no espectro de RMN de ^{19}F , os três átomos de flúor no halotano devem estar ligados ao mesmo carbono. Por isso, só pode haver um isómero, mas considerando o outro carbono verifica-se que há quatro grupos diferentes ligados a ele (H , Br , Cl , CF_3), tornando-o um centro quiral. Há, por isso, dois isómeros ópticos que são imagens no espelho um do outro. Eles podem ser distinguidos (ver pág.seg.):

	Nome comum	Fórmula de estrutura	Número de vizinhanças do flúor diferentes
A	CFC-113	$\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$	2
B	CFC-113a	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_3$	1
C	HFC-143a	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$	2
D	CFC-11 (Freon-11, R-11)	CCl_3F	1
E	CFC-12 (Freon-12, R-12)	CCl_2F_2	1
F	CFC-13	CClF_3	1
G	Halon 1211	CBrClF_2	1



f) Nesta alínea pretende-se identificar o número de átomos de flúor ligados a cada carbono nas moléculas **A** e **C** onde há mais do que uma vizinhança de flúor. A razão é pois 1:2 em **A** e 3:1 em **C**.

g) Há dois sinais de flúor no espectro (**X** e **Y**). Portanto, a molécula pode apenas ser **A** ou **C**, dado que apenas estas têm duas vizinhanças para o flúor. Em **A**, dado que não existem átomos de hidrogénio, o desdobramento dos picos só pode dever-se aos outros átomos de flúor (os átomos de carbono e de cloro não são activos em RMN). O sinal do flúor de Cl_2FC pode esperar-se que seja desdobrado em três picos (i.e. um tripleto) dado que há dois outros átomos de flúor até três ligações de distância numa vizinhança quimicamente diferente. O sinal de flúor de ClF_2C pode esperar-se que seja desdobrado em dois picos (i.e. um duplete) dado que só há um átomo de flúor a uma distância até três ligações e numa vizinhança quimicamente diferente. O tripleto e duplete previstos são as características do espectro em questão, e as intensidades dos picos são também consistentes com uma razão 1:2 dos átomos de flúor nas vizinhanças **Y** e **X**, respectivamente em **A**.



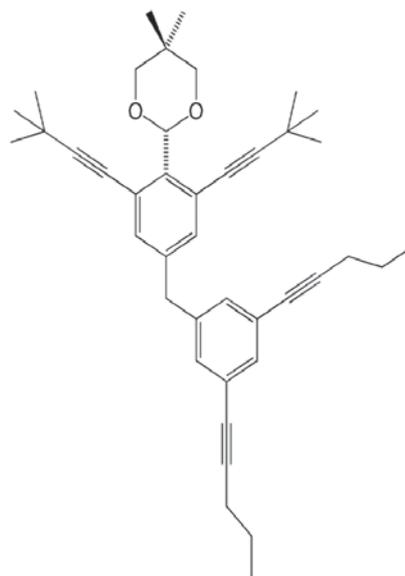
C não é uma resposta possível para esta questão. A presença dos átomos

de hidrogénio, que são activos em RMN, complicaria consideravelmente o desdobramento. Mesmo desprezando o efeito dos núcleos de hidrogénio, o espectro de **C** exibiria um desdobramento de sinais em quatro picos devido ao acoplamento com CF_3 .

OS ESPECTROS DE RMN DOS “NANOPUTIANOS”

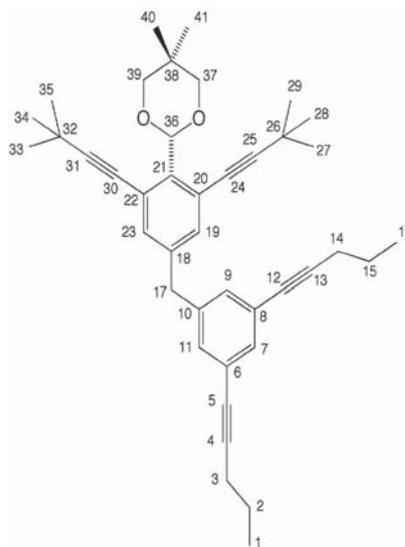
Em Junho de 2003, foi publicado um artigo científico descrevendo a síntese das formas humanóides mais pequenas: moléculas antropomórficas com 2nm de altura, a que os seus criadores deram a alcunha de “NanoPutianos”.

As moléculas sintetizadas incluem o “NanoMiúdo”, “NanoPasteleiro” e “NanoAtleta”. O composto que se mostra abaixo foi designado por “NanoBailarino” e tem a fórmula $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{O}_2$.



Quando se faz a atribuição de um espectro de RMN, o primeiro passo consiste na identificação de quantos átomos existem em vizinhanças únicas. Quer os átomos de carbono (^{13}C) quer os de hidrogénio (^1H) dão origem a sinais de RMN. Cada átomo numa

vizinhança diferente origina um sinal. Por exemplo, na estrutura do NanoBailarino, os átomos de carbono 37 e 39 são equivalentes; podemos escrever ($37 \equiv 39$). Assim, embora haja dois átomos de carbono (37 e 39) ligados a um átomo de oxigénio cada, somente se observará um sinal num espectro de RMN de ^{13}C devido a estes átomos, dado que são equivalentes.



- Que átomos de carbono que integram os anéis benzénicos são equivalentes? Escreve $w \equiv x$, $y \equiv z$, etc, para quaisquer átomos equivalentes. Quanto sinais, no total, deverão ser observados devido aos átomos de carbono dos anéis benzénicos num espectro de RMN de carbono do NanoBailarino?
- Lista os grupos de átomos de carbono triplamente ligados equivalentes no NanoBailarino. Quantos sinais seriam detectados *no total* no espectro de ^{13}C devido aos átomos de carbono ligados triplamente?
- Quantos grupos metilo (grupos $-\text{CH}_3$) diferentes existem no NanoBailarino? Lista-os também em grupos.
- Quantos átomos de carbono em vizinhanças diferentes existem no NanoBailarino - i.e. quantos sinais deveriam ser observados no total no espectro de RMN de ^{13}C ?

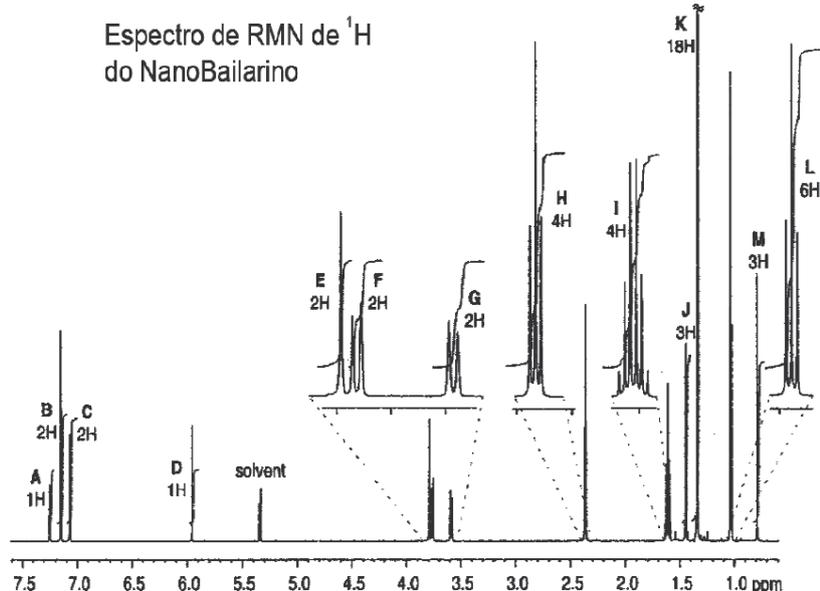
De forma semelhante, no RMN de ^1H o número total de sinais depende do número de átomos de hidrogénio em vizinhanças diferentes. No NanoBailarino há 13 vizinhanças diferentes para átomos de hidrogénio; os seus sinais são identificados de **A-M** no espectro

abaixo. O número de átomos de hidrogénio em cada vizinhança única é dado sob a legenda. Todos os átomos de hidrogénio em vizinhanças semelhantes têm desvios químicos semelhantes. Por exemplo, todos os hidrogénios dos anéis benzénicos ocorrem na mesma região do espectro, i.e. têm semelhante *desvio químico*.

O sinal de um determinado hidrogénio não se desdobra por efeito de outros hidrogénios que se encontrem *na mesma vizinhança* que ele.

e) Em quantos picos será desdobrado o sinal de um hidrogénio que se acopla a 5 outros hidrogénios? Qual será a razão dos picos?

sinais pode não ser possível decidir entre atribuições alternativas – nestes casos escreve "... ou ...").



Sinal de RMN de ¹ H	Hidrogénio (s) no(s) carbono(s)
A	
B	19, 23
C	
D	
E	
F	
G	
H	
I	
J	
K	
L	
M	

Contudo, o RMN de ¹H é complicado pelo *acoplamento*. Se um hidrogénio se encontrar até três ligações de distância de outro hidrogénio que se encontre numa *vizinhança diferente*, em vez de um pico, o seu sinal será desdobrado em vários picos. Em geral, se o hidrogénio em análise estiver até três ligações de *n* hidrogénios numa vizinhança diferente daquela em análise, o seu sinal será desdobrado em $(n+1)$ picos. A razão das áreas sob os picos é dada pelo triângulo de Pascal, como se mostra abaixo.

É possível atribuir o espectro de RMN de ¹H do NanoBailarino considerando o número de hidrogénios em diferentes vizinhanças, os seus desvios químicos e os seus padrões de acoplamento. Por exemplo, o sinal a 7,15 ppm (B) é devido aos átomos de hidrogénio ligados aos carbonos 19 e 23.

f) Na tabela que se segue, atribui (tanto quanto for possível) os sinais aos átomos de hidrogénio correspondentes. A atribuição para o sinal B já se encontra feita. (Para alguns

ANÁLISE

Esta questão foi elaborada para colocar os alunos a pensar na simetria das moléculas. Esta é uma ideia chave na interpretação de espectros de RMN. Dado que todos são familiares com a simetria do corpo humano, as moléculas de "NanoPutian" pareceram a forma ideal de introduzir esta ideia.

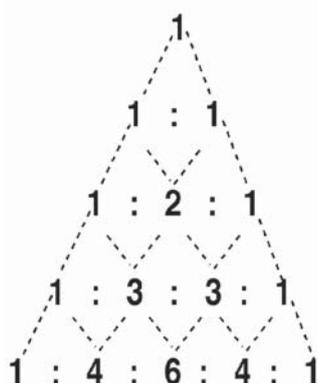
A questão inicia-se com RMN de ¹³C dado que é muito mais fácil de entender do que o RMN de ¹H. Não existe a complicação dos acoplamentos. Apenas é necessário uma cuidadosa observação da simetria e do número de diferentes vizinhanças dos núcleos de ¹³C.

É fortemente recomendado que se construa um modelo para responder a esta questão. A figura desenhada na pergunta mostra o bailarino a dar um pontapé alto. Pode parecer que a simetria se perdeu.

Contudo, deve recordar-se que pode haver rotação em torno das ligações simples.

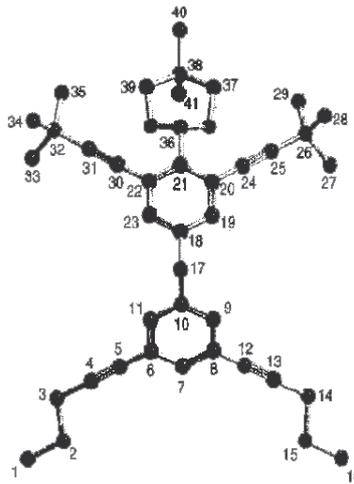
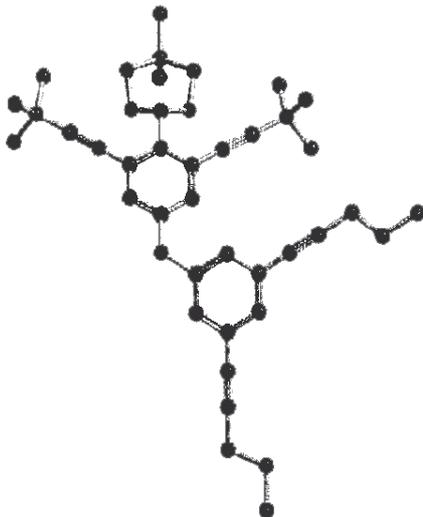
Uma rotação em torno da cintura da molécula origina uma estrutura em que a simetria é óbvia. As duas estruturas mostradas abaixo ilustram esta rotação.

Razão observada



para um hidrogénio acoplado a

- ← 0 hidrogénios
- ← 1 hidrogénios
- ← 2 hidrogénios
- ← 3 hidrogénios
- ← 4 hidrogénios



a) Há dois anéis benzênicos na estrutura: um na parte superior do corpo e outro na parte inferior do corpo. Notar que as ligações duplas estão deslocadas ao longo do anel pelo que não necessitamos preocupar-nos com a sua posição na estrutura.

Considerando a parte inferior do corpo: O átomo 7 é único, 6=8, 9=11 e 10 é único. A parte inferior do corpo dá assim origem a quatro sinais no espectro do ^{13}C .

Para a parte superior:
O átomo 18 é único, 19=23, 20=22 e 21 é único. A parte superior do corpo dá também origem a quatro sinais.

No total haverá oito sinais no espectro de ^{13}C devidos aos carbonos dos anéis benzênicos.

b) As ligações triplas estão nos braços e pernas da estrutura.

Para as pernas: 4=13, 5=12

Para os braços: 24=30, 25=31

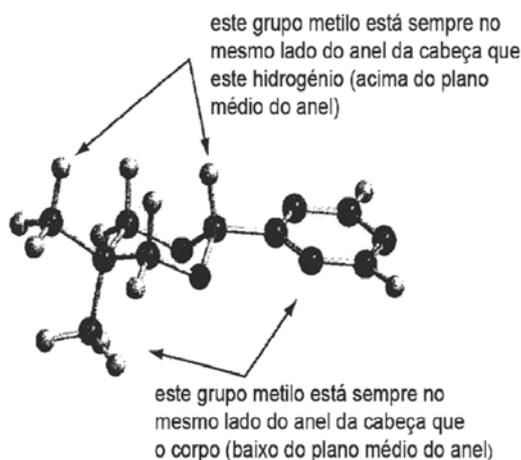
No total haverá quatro sinais no espectro do ^{13}C devidos aos carbonos com ligações triplas.

c) Os grupos metilo nos pés são equivalentes: 1=16

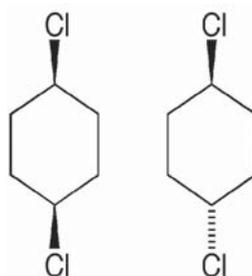
Todos os grupos metilo dos dedos das mãos são equivalentes: 27=28=29=33=34=35

O ponto ligeiramente mais complicado está relacionado com os dois grupos metilo na cabeça, 40 e 41. Estes são diferentes. Um deles, 41, está no

mesmo lado do anel que faz a cabeça e o corpo (ambos ficam no plano do papel). O outro, 40, está no lado oposto. Embora o anel da cabeça possa rodar, estes grupos metilo nunca serão equivalentes, como se mostra no diagrama abaixo.



Este aspecto pode ser complicado de analisar mas é exactamente o mesmo problema que se coloca quando se conclui que os dois compostos abaixo são diferentes.



Estes dois compostos não podem ser interconvertidos sem quebrar ligações.

Podemos assim concluir que há quatro vizinhanças diferentes dos carbono

nos dos grupos metilo na estrutura: os pés, os dedos das mãos e os dois na cabeça.

d) No total haverá 23 sinais no espectro de RMN de ^{13}C correspondendo aos seguintes grupos:

1	1=16
2	2=15
3	3=14
4	4=13
5	5=12
6	7 (único)
7	6=8
8	9=11
9	10 (único)
10	17 (único)
11	18 (único)
12	19=23
13	20=22
14	21 (único)
15	24=30
16	25=31
17	26=32
18	27=28=29=33=34=35
19	36 (único)
20	37=39
21	38 (único)
22	40 (único)
23	41 (único)

A segunda parte da questão debruça-se sobre o RMN de protão. Esta análise é complicada pelo acoplamento entre protões com diferentes vizinhanças. Contudo, ao tentar atribuir um espectro de RMN de ^1H , a primeira coisa a fazer é descobrir quantas vizinhanças diferentes de protões existem de modo a prever quantos sinais separados deverão ser observados no espectro.

No enunciado da pergunta é referido que há 13 vizinhanças diferentes de protões na estrutura, mas vale a pena listá-las, em conjunto com o número de protões que existem em cada vizinhança. Dado que o número de protões contribuindo para cada sinal é dado no espectro, podemos prosse-

guir atribuindo o espectro sem considerar qualquer acoplamento.

Da discussão na alínea e), concluímos que os quatro hidrogénios que originam

hidrogénios em carbonos aromáticos ocorrem entre 7,0 e 7,3 ppm no espectro. O sinal **B** já está atribuído como sendo devido aos hidrogénios no anel benzénico do corpo e o sinal **A** é também devido a um hidrogénio num anel benzénico – carbono 7. O sinal **D** é assim devido ao hidrogénio no carbono 36. Os dois hidrogénios no carbono 17, que não é um carbono aromático, dá origem ao sinal **E** no espectro.

Número do carbono com protões	Número de protões nesta vizinhança	Possível sinal no espectro (apenas com base no número de protões)
1 e 16	6 (três em cada)	L
2 e 15	4 (dois em cada)	H ou I
3 e 14	4 (dois em cada)	H ou I
7	1	A ou D
9 e 11	2 (um em cada)	B, C, E ou F
17	2	B, C, E ou F
19 e 23	2 (um em cada)	B, C, E ou F
27,28,29,33,34,35	18 (três em cada)	L
36	1	A ou D
37 cima e 39 cima	2 (um em cada)	B, C, E ou F
37 baixo e 39 baixo	2 (um em cada)	B, C, E ou F
40	3	J ou M
41	3	J ou M

A distinção entre os sinais **B** e **C** é ainda difícil e isto não é necessário para obter a pontuação total desta questão. De facto, na pergunta, **B** já está atribuído. Contudo, para completar a resposta, apresentaremos a forma como se podem distinguir estes sinais. Há uma diferença na aparência destes dois singletos: **B** tem quase o dobro da altura de **C** embora sejam ambos devidos a dois hidrogénios. A razão pela qual a altura de **C** é menor deve-se à existência de uma interacção de acoplamento muito pequena entre os hidrogénios no carbono 9 (e 11) com o hidrogénio no carbono 7. Estes hidrogénios estão separados por quatro ligações, pelo que a interacção de acoplamento é muito mais fraca do que habitual e não verdadeiramente notada no espectro. Contudo, embora o acoplamento não desdobre o sinal de **C** completamente em dois, a interacção implica que o sinal seja mais largo, o que explica a sua menor altura. As áreas sob os sinais **B** e **C** são as mesmas mas **B** é mais alto e fino, enquanto que o fraco acoplamento significa que **C** é mais baixo e largo.

Para efectuar as atribuições finais, necessitamos de considerar os padrões de acoplamento.

A informação sobre o acoplamento é dada na pergunta. Estamos apenas interessados nas interacções entre protões que distam até três ligações.

e) Com base no triângulo de Pascal concluímos que um protão que acople com outros cinco protões equivalentes origina o desdobramento de um sinal em seis picos (um sexteto) com razão 1:5:10:10:5:1.

O sexteto é de facto o padrão observado para o sinal **I**. Os dois hidrogénios equivalentes no carbono 15 são desdobrados pelos 5 hidrogénios até três ligações - três no carbono 16 e dois no carbono 14. Note-se que os hidrogénios no carbono 16 não são os mesmos que no carbono 14, mas as interacções de acoplamento são suficientemente próximas para que se observe claramente um sexteto no sinal **I** do RMN.

f) O sinal **L** resulta dos três hidrogénios no carbono 16 e dos seus equivalentes no carbono 1. Estes hidrogénios acoplam com os dois hidrogénios na carbono 15 e os dois no carbono 2, respectivamente. O acoplamento com dois sinais equivalentes desdobra o sinal no tripleto observado no espectro com razão 1:2:1.

o sinal **I** são os dois no carbono 15 e o seu par equivalente no carbono 2.

O outro sinal no espectro que resulta de quatro hidrogénios equivalentes é **H**. Este é um tripleto claro, o que significa que os hidrogénios equivalentes devem desdobrar com apenas outros dois hidrogénios. Os hidrogénios no carbono 14 apenas acoplam com os dois hidrogénios no carbono 15, dando assim origem a um tripleto com razão 1:2:1.

Os hidrogénios no carbono 14 são equivalentes ao par no carbono 13, e juntos estes quatro dão origem ao sinal **H** no espectro.

Não é fácil decidir entre os singletos **A** e **D** (devidos a um hidrogénio cada) ou entre os singletos **B** e **C** (devidos a dois hidrogénios cada). Os únicos hidrogénios que podiam dar origem a singletos 1H são os hidrogénios no carbono 36 (o carbono ligados a dois oxigénios) e o hidrogénio no carbono 7 (um carbono aromático).

Os únicos hidrogénios que dão origem a singletos 2H são os hidrogénios no carbono 17 e aqueles nos carbonos aromáticos 9 (e o correspondente 11) e 19 (e o seu correspondente 23).

Pode esperar-se que todos os sinais devidos a hidrogénios em vizinhanças semelhantes tenham desvios semelhantes, e assim acontece. Todos os

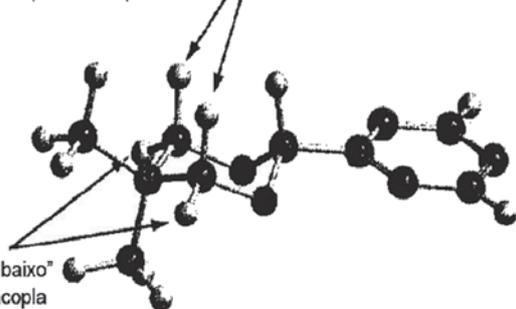
Este mesma interacção de acoplamento fraca também alarga o sinal **A** e, de facto, este sinal é mais baixo e largo do que o sinal **D**, que é mais alto e fino.

Há dois pares de sinais que não somos capazes de atribuir apenas com base no espectro. Estes são os singletos **J** e **M** e os dupletos **F** e **G**. Os singletos **J** e **M** são devidos aos grupos metilo ligados à cabeça da molécula. Os hidrogénios destes grupos metilo não estão a três ligações de qualquer outro hidrogénio pelo que não se observa qualquer acoplamento no espectro. Como se discutiu acima, os dois grupos metilo estão em vizi-

nhanças diferentes pelo que originam dois sinais bem separados.

Os sinais **F** e **G** são talvez mais difíceis de compreender. Estes sinais são devidos aos grupos $-CH_2-$ na parte da cabeça da estrutura. Contudo, os hidrogénios que são equivalentes são os dois hidrogénios que estão para cima (um do lado esquerdo e outro do lado direito) e os dois hidrogénios que estão para baixo (novamente, um no lado esquerdo, e outro no direito). Estes mostram-se abaixo:

Estes dois hidrogénios "para cima" são equivalentes. Cada um acopla com o hidrogénio "para baixo" ligado ao mesmo carbono originando um duplete no espectro



Estes dois hidrogénios "para baixo" são equivalentes. Cada um acopla com o hidrogénio "para cima" ligado ao mesmo carbono originando um duplete

Dentro de cada grupo $-CH_2-$ equivalente, o hidrogénio "para cima" acopla com o hidrogénio "para baixo", dado que são diferentes e separados apenas por duas ligações.

Contudo, não é possível atribuir com precisão qual é qual, apenas com base neste espectro.

A tabela deve então ser completada como se mostra:

Sinal de RMN de 1H	Hidrogénio(s) no(s) carbono(s)
A	7
B	19, 23
C	9, 11
D	36
E	17
F	37, 39
G	37, 39
H	14, 3
I	15, 2
J	40 ou 41
K	27, 28, 29, 33, 34, 35
L	16, 1
M	40 ou 41

Jorge Morgado

ACTUALIDADE CIENTÍFICA

USAR A FLUORESCÊNCIA DOS PEIXES PARA DETECTAR MERCÚRIO

O mercúrio é um poluente altamente tóxico e muito comum. As formas orgânicas do mercúrio (como espécies à base de metilmercúrio, CH_3HgX (em que X =halogeneto)) são muito mais tóxicas do que as espécies inorgânicas (HgX_2).

As formas orgânicas são capazes de atravessar barreiras biológicas, acumulam-se no cérebro, e provocam danos no sistema nervoso central. Afectam também outros órgãos. Por estes motivos têm vindo a ser desenvolvidos sensores de mercúrio, mais comuns para a forma inorgânica. Os sensores de mercúrio inorgânicos usam, sobretudo, ligandos à base de enxofre. Estes são, contudo, pouco sensíveis ao metilmercúrio.

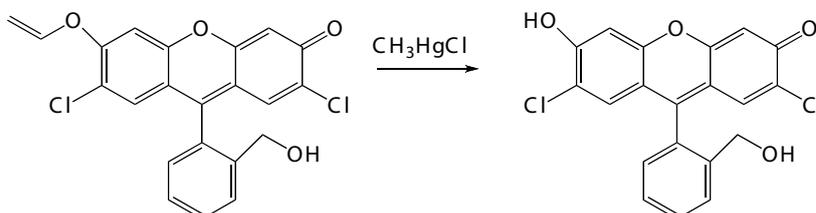
Dois grupos de cientistas sul-coreanos desenvolveram uma nova sonda que reage com ambas as formas de mercúrio. A sonda consiste num éter arilvinílico derivado da fluoresceína, que, nesta forma, é muito pouco fluorescente.

Por reacção com mercúrio ocorre uma hidrólise que origina um álcool fortemente fluorescente, como os autores descrevem em *Chemical Communications*, 2009, DOI: 10.1039/b900380k.

Esta reacção é irreversível, pelo que a sonda é essencialmente um doseador químico. A fluorescência verde permite também monitorizar a presença de metilmercúrio em organismos vivos.

Os autores propõem-se agora desenvolver uma sonda que permita discriminar o mercúrio inorgânico do orgânico.

JM





Inovação em Espectroscopia

Incluindo 3 anos de garantia em todos os espectrometros

Jaz - Revolucionário

Análises Científicas
Aplicações OEM
Controlo de Processo Remoto



Maya-Alta sensibilidade no UV

Medidas de UV
Luminescência
Fluorescência



USB - Aplicação geral

Transmissão
Absorvância
Reflectância



QE - Gama Científica

Diagnóstico Médico
Estudos de Corrosão
Bio-análises



HR - Alta Resolução

Análise de Lasers
Análise de Plasmas
Irradiância Solar



NIR - Espectrometria de Infravermelho Próximo

Indústria Farmacêutica
Aplicações Forenses
Indústria Alimentar



Ligue-nos para o 22 466 4320

para todas suas necessidades de detecção ópticas

PARALAB

| info@paralab.pt

| www.paralab.pt

ENTIDADES E MASSAS DE COMPOSTOS IÔNICOS UMA PROPOSTA

CARLOS CORRÊA *

Num exercício, num dos nossos livros de Química, pedia-se o cálculo das massas moleculares relativas do peróxido de hidrogénio e do hidróxido de potássio. Uma colega amiga, ao fazer a revisão do livro, notou que o hidróxido de potássio, sendo um composto iónico, não era constituído por moléculas individualizadas e que, por isso, não se devia falar em massa molecular.

A colega tinha toda a razão, mas em português não se dispunha de um termo apropriado para substituir o de “massa molecular”.

A IUPAC [1], ao tratar da unidade de quantidade de substância/quantidade de matéria, a *mole*, considera vários tipos de “entidades” elementares: moléculas, átomos, iões e “formula units”. A “formula unit” é uma entidade especificada como um grupo de átomos, tal como uma fórmula química, e não é necessariamente uma partícula real individualizada.

Assim, para o cloreto de sódio, a “formula unit” é NaCl (fórmula empírica). Poderíamos, se fosse conveniente, considerar a entidade “1/2 de NaCl”, tal que

$$n[1/2 \text{ NaCl}] = 2 n[\text{NaCl}]$$

No passado, para os compostos iónicos, utilizavam-se os termos “fórmula-grama”, “molécula-grama” e “átomo-grama” mas a introdução da *mole* tornou estas designações desneces-

sárias (por isso foram abandonadas). Na literatura inglesa, a massa correspondente a uma “formula unit” é designada por “formula mass”. Assim, a “formula mass” relativa do cloreto de sódio obtém-se pela soma das massas atómicas relativas do cloro e do sódio. No entanto, a IUPAC [2] não faz qualquer referência a “formula mass”. Na literatura alemã usa-se geralmente “Formelmasse”.

Em Portugal não se utilizam quaisquer designações que permitam ultrapassar o problema com que iniciamos este artigo, pois só existe a designação de “massa molecular”. Utilizar os termos que resultam directamente do inglês ou do alemão, “formula-unidade” e “fórmula-massa” não nos parece apropriado, pois são termos desprovidos de significado. Alguns colegas brasileiros [3], que facilmente importam novos termos, utilizam “massa fórmula”.

A primeira ideia que tivemos foi a de utilizar o adjectivo “formular”, mas o adjectivo “formular” parecia-nos estranho, embora no Dicionário da Língua Portuguesa da Porto Editora (1994) constasse como adjectivo “relativo a fórmula”. Uma consulta ao site “Ciberdúvidas da Língua Portuguesa” contribuiu para aceitar o termo: “Trata-se de um adjectivo relativamente recente na língua, uma vez que no referido dicionário [*Dicionário Houaiss*] a datação atribuída é de 1981”. Posteriormente, encontramos na literatura

francesa a designação de “masse formulaire” [3].

*Assim, propomos as designações de **unidade formular e massa formular** para substâncias em que não existem moléculas individualizadas, como nos compostos iónicos e nos compostos covalentes de estrutura tridimensional.*

Exemplos:

Às entidades formulares NaCl e SiO₂ correspondem as massas formulares relativas $M_r(\text{NaCl})$ e $M_r(\text{SiO}_2)$ obtidas pela soma das massas atómicas relativas dos respectivos átomos.

REFERÊNCIAS

- [1] “IUPAC Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry”, Second Edition (Green Book), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993, pags. 41 e 46.
- [2] Ref. [1] e versão interactiva de “IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)”.
- [3] <http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/massa-molecular-massa-formula.htm> (Mundo Educação, acessado em 30 de Março de 2009).
- [4] a) <http://www.rpn.ch/lddr/chimie/Telechargements/DF/Stoichiometrie.pdf> (RPN-Le Portail Pédagogique Neuchâtelois)
b) Carole H MacQuarrie, Donald McQuarrie, Peter A Rock e C. Jung, “Chimie Générale”, De Boeck Université (2000), tradução francesa da 3ª edição americana, pag. 185.

* Professor Catedrático Jubilado da Faculdade de Ciências do Porto

ACTUALIDADE CIENTÍFICA

HORMONA CEREBRAL DESEMPENHA PAPEL NO VÍCIO - O BLOQUEAMENTO DE UM RECEPTOR DE HORMONA PODE REDUZIR O DESEJO POR COCAÍNA

Novas descobertas sobre um péptido produzido no cérebro podem conduzir a um novo tratamento contra a dependência das drogas.

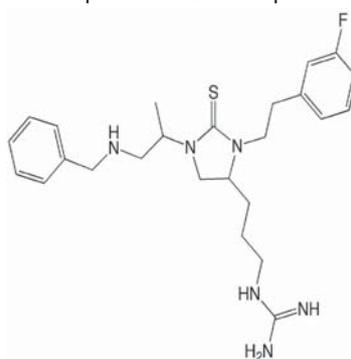
O péptido é uma hormona concentradora de melanina (MCH), um estimulante natural do apetite. Grandes quantidades de receptor desta hormona, MCH1R, são encontradas num região do cérebro que ajuda a controlar os comportamentos associados a recompensa e motivação. Olivier Civelli da Universidade da Califórnia, Irvine,

desenvolveu a ideia de que MCH e o seu receptor participariam na dependência. Este investigador e os seus colaboradores descobriram que uma molécula designada por TPI 1361-17 podia impedir a ligação de MCH ao seu receptor. Usando esta molécula, estes investigadores descobriram agora que o sistema MCH ajuda a contro-

lar o comportamento de dependência em ratos (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, DOI: 10.1073/pnas.0811331106). Injeções de TPI 1361-17 no cérebro dos animais de teste reduzem o uso de cocaína e a reincidência.

Aparentemente, a molécula de TPI 1361-17 não atravessa a barreira sangue-cérebro, pelo que não é adequada para tratar a dependência das pessoas. Contudo, está em curso o desenvolvimento de outros bloqueadores de MCH1R, em especial para aplicações

em perda de peso, e estes podem ser testados para tratar a dependência



TPI 1361-17

da cocaína. Esta descoberta é muito importante porque as farmacoterapias anteriormente desenvolvidas dirigiam-se a percursos biológicos centrais a outros comportamentos além da dependência originando efeitos secundários indesejáveis.

(Adaptado de *Chemical & Engineering News*, 1 de Abril, 2009)

JM

ACTUALIDADE CIENTÍFICA

DECRÉSCIMO DA TAXA DE CALCIFICAÇÃO NOS RECIFES AUSTRALIANOS

Um estudo de grande escala efectuado na Grande Barreira de Coral da Austrália por Glenn De'ath e colaboradores, descrito na revista *Science* de 2 de Janeiro, demonstrou um enorme decréscimo do crescimento dos corais. A taxa de absorção de cálcio da água do mar pelos corais para calcificação dos seus esqueletos diminuiu enormemente nos últimos 20 anos.

Glenn De'ath e colaboradores descobriram que as taxas de calcificação aumentaram 5,4% entre 1900 e 1970 mas diminuíram 14,2% de 1990 a 2005. Os dados recolhidos mostram que a calcificação pode estar a ser modificada com o aumento da temperatura e da acidez dos oceanos.

Este estudo parece suportar as preocupações de que um aumento do dióxido de carbono no ar esteja a colocar em risco estes ecossistemas marinhos.

Os corais começam como larvas de corpo mole que se fixam em superfícies duras e captam compostos de cálcio dissolvidos na água para formar um esqueleto rígido. Um recife resulta da formação destes esqueletos rígidos por colónias de corais.

Para contrariar os efeitos da erosão, a calcificação deve ser suficientemente

rápida para compensar as perdas por acção das ondas e de outras forças.

Contudo alguns peritos em corais acreditam que a duplicação do teor de dióxido de carbono na atmosfera nos próximos 50 anos possa tornar impossível a manutenção deste balanço.

Alguns estudos realizados em laboratórios sugerem que com a diminuição do pH da água do mar ocorre uma redução da taxa de calcificação dos corais. Contudo, um estudo recente sobre o efeito do aumento da acidez da água do mar não parece suportar esta conclusão.

Alina Szmant e colaboradores realizaram um estudo em que usaram ácido clorídrico para aumentar a acidez da água e verificaram que ocorria uma redução da calcificação.

Estudos posteriores mostraram contudo que uma redução quer do pH, por acção do dióxido de carbono, quer da concentração de carbonato de cálcio (resultante de uma aumento de acidez e que se considera essencial na calcificação) não provocava uma redução da velocidade de crescimento dos corais.

A diferença entre estes resultados foi interpretada como indicando um papel crucial do bicarbonato de cálcio. O ácido clorídrico e o dióxido de carbono têm efeitos diferentes na química da

água do mar e na concentração de bicarbonato de cálcio.

Contudo, qualquer que seja a causa directa, estes novos resultados são motivo de preocupação.

(Adaptado de *E. Pennisi, Science* 2 de Janeiro de 2009).

JM

DA QUÍMICA VERDE À VERDURA DAS NOVAS TECNOLOGIAS BIOTECNOLOGIA E NANOTECNOLOGIA

ADÉLIO A. S. C. MACHADO *

Apresenta-se uma revisão dos primeiros resultados surgidos na literatura sobre a avaliação da verduza de processos da biotecnologia e da nanotecnologia por meio de métricas da Química Verde (QV) (mais precisamente, o Factor E), que revelam que as novas tecnologias podem ser mais deletérias para a Sustentabilidade do que a química, pelo que no desenvolvimento dos seus processos é necessário perseguir intencionalmente a benignidade ambiental. Para isso, aponta-se tentativamente como podem ser usados os Princípios da QV em cada uma das novas tecnologias.

O objectivo básico deste artigo é chamar a atenção para a importância que começa a ser dada à avaliação da verduza química dos processos usadas em biotecnologia e nanotecnologia para a preparação ou fabrico de compostos ou materiais. Mais precisamente, o texto discute a utilização recente¹ de métricas de massa da Química Verde (QV) [1], nomeadamente o Factor E, na aferição de processos destas novas tecnologias com o fito de enveredar pela sua implementação verde. Como a biotecnologia está já bem estabelecida, ao passo que a nanotecnologia está ainda numa fase de emersão, a perseguição deste objectivo tem aspectos diferenciados, embora em ambos os casos seja importante a adopção de métricas de verduza. Um segundo objectivo do artigo é evidenciar como estas diferenças se manifestam nas tentativas de procurar vias de implementação verde das duas tecnologias, por exemplo, nos modos de aplicação dos Princípios da QV².

O texto começa por uma breve discussão do Factor E, a métrica que foi usada nas primeiras aplicações de métricas de QV às novas tecnologias, com o fim de evidenciar as limitações que a sua utilização alargada implica; continua depois por uma análise dos resultados obtidos com esta métrica de massa na avaliação da verduza

de algumas reacções ou processos biotecnológicos e nanotecnológicos, descritos recentemente na literatura; finalmente, inclui uma comparação dos valores de Factor E encontrados nestas novas tecnologias com os da química e conclusões que se podem extrair da revisão realizada.

FACTOR E

O uso do Factor E, introduzido em 1992, por Sheldon [2], como métrica da QV [1]³, tem contribuído para que a Indústria Química venha a focar cada vez mais atenção na importância da redução proactiva da produção de resíduos no fabrico industrial de produtos químicos [3].

No entanto, a comparação de valores do Factor E referentes aos diversos sectores da Indústria Química, devido à elevada diferenciação destes, tem limitações – levanta o problema clássico de inadvertidamente se “comparar alhos com bugalhos”. Por exemplo, as vias de síntese dos produtos químicos finos e de especialidade são quase sempre longas e elaboradas e é frequentemente requerida grande pureza do produto – por isso, os respectivos Factores E são muito mais elevados do que para os produtos químicos de base. Como o Factor E é uma grandeza relativa (massa de resíduos/massa de produto)⁴ e como as produções de produtos finos e de especialidade são muito menores que para os produtos de base, os seus valores podem ser enganadores quanto

à quantidade total de resíduos produzidos nos dois casos⁵. Por maioria de razão, esta afirmação é válida para os casos das novas tecnologias, dada a sua ainda maior diferenciação, pelo que se deixa aqui um alerta.

Por outro lado, o cálculo do Factor E para produtos químicos tem excluído a água, porque a sua inclusão conduz a valores muito elevados, cuja comparação pode não ter grande significado global. Pelo contrário, em biotecnologia, o consumo de água pode atingir valores de nível ainda mais elevado, constituindo um aspecto crítico da verduza – e foi considerado na avaliação discutida a seguir.

PROBLEMAS DE VERDURA DA BIOTECNOLOGIA

Recentemente [4,5], o Factor E começou a ser usado para aferição das consequências do fabrico de produtos farmacêuticos por via biotecnológica (por fermentação ou cultura celular), que, à escala industrial, envolve frequentemente a utilização de elevadas quantidades de consumíveis e grandes volumes de água, e a produção de quantidades substanciais de resíduos. Nesta actividade, o uso daquela e de outras métricas é importante para avaliar a verduza dos processos biotecnológicos de fabrico e promover o seu aumento. Aliás, este interesse parece natural já que, logo aquando da sua introdução [2], o Factor E revelou que as sínteses de compostos farmacêuticos, que frequentemente

* Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, R. Campo Alegre, 687 4169-007 Porto amachado@fc.up.pt

te envolvem moléculas complexas, constituem uma das actividades da química onde a benignidade ambiental é menos cumprida – e a adopção da QV é mais premente.

Valores do Factor E em biotecnologia. O desenvolvimento de métricas adequadas à aferição da veracidade dos processos de fabrico de produtos biotecnológicos está presentemente a ser estudado pela “Pharmaceutical Roundtable”, que agrega o *Green Chemistry Institute* (GCI) da *American Chemical Society* (ACS) e várias empresas farmacêuticas e tem como objectivo a promoção da QV na indústria farmacêutica. Mais concretamente, um primeiro estudo sobre o Factor E nas actividades de biomanufactura na empresa Pfizer, visou a produção de proteínas terapêuticas, uma área da referida indústria presentemente em crescimento e cada vez mais importante [4,5]⁶.

A biomanufactura de proteínas farmacêuticas (“produtos biofarmacêuticos”), quando comparada com o fabrico de pequenas moléculas por via química a partir do petróleo, parece atractiva quanto aos efeitos ambientais: as células ou micróbios que os produzem funcionam como reactores que usam quantidades relativamente pequenas de compostos químicos, geralmente benignos, para aporte de nutrientes, tamponação de pH, etc., não requerendo solventes orgânicos em grande quantidade – mas como trabalham em meio aquoso, frequentemente muito diluído (com concentração do produto <1% em massa), utilizam grandes volumes de água nos caldos de cultura ou fermentação. Adicionalmente, consomem também muita água noutras fases do processo, por exemplo, nas lavagens de equipamento, no isolamento e acabamento final do produto, etc. Nesta fase de purificação são igualmente requeridos auxiliares consumíveis (filtros, resinas cromatográficas, tubagens, solventes, etc.). Em certos casos, quando é necessário realizar a conversão do produto em formas bioactivas e na obtenção do produto farmacêutico formulado, podem ocorrer dispêndios apreciáveis de água e materiais consumíveis. Assim, na avaliação da veracidade da produção biotecnológica

tem de se atender a todos estes consumos, sendo importante considerar a água despendida.

Os resultados obtidos no cálculo dos Factor E e requisitos de reagentes para a preparação de dois produtos biofarmacêuticos, um produzido por cultura celular (anticorpo monoclonal) e o outro por fermentação bacteriana (uma proteína de tamanho médio) [4,5], são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Factor E e consumo de reagentes e materiais no biofabrico de produtos^a

	Cultura celular (anticorpo monoclonal) (kg/kg de produto)	Fermentação microbiana (E. coli) (proteína não-glicosilada de tamanho médio) (kg/kg de produto)
Factor E	7.600	15.500
Água	7.000	15.000
Sais inorgânicos/tampões ^b	600	400
Solventes orgânicos	8 ^c	100 ^d
Consumíveis	4	20

^a) Com base em dados de produção da empresa Pfizer (valores respigados de [5])

^b) Saem do processo nas águas residuais

^c) Principalmente álcoois

^d) Incluindo alguns perigosos

Os valores do Factor E são muito elevados (7.600 e 15.500, respectivamente) porque se incluiu a água no cálculo; no entanto, quando esta é excluída, os valores diminuem mas continuam bastante elevados, respectivamente da ordem de 600 e 500. Para comparação, o estudo considerou o que se passava na produção de um conjunto de dezenove moléculas de interesse farmacêutico de pequeno tamanho sintetizadas também na Pfizer, para as quais os resultados médios foram: Factor E, 174 kg/kg de produto⁷; solventes orgânicos e água, cerca de 100 e 50 kg/kg de produto, respectivamente. No entanto, uma análise preliminar do processo de fabrico do anticorpo monoclonal com vista à sua optimização ambiental revelou que a carga ambiental, avaliada pelo Factor E, poderá ser reduzida a cerca de metade [5].

Em suma, o fabrico de produtos biofarmacêuticos é realizado presentemente com valores de Factor E, água excluída, várias vezes superiores ao das moléculas mais pequenas obtidas por síntese química – se se incluir a água, os valores relativos aumentam muito mais. O estudo põe assim em causa a ideia feita de que os produtos obtidos por “síntese biológica” são naturalmente verdes por quase não envolverem reagentes, nomea-

damente solventes orgânicos, fabricados com base no petróleo – e mostra que as sínteses por via biotecnológica, tal como as por via química, têm de ser escrutinadas, planeadas e optimizadas caso a caso para obtenção intencional de veracidade.

Assim, mais do que qualquer outra coisa, os resultados do estudo servirão para incentivar a Indústria Biotecnológica a prestar mais atenção às consequências ambientais da sua actividade e a procurar optimizar a tecnologia que utiliza com vista a contribuir para o Desenvolvimento Sustentável.

As possibilidades são variadas, quer por via da tecnologia química quer por via da biologia de base, como o Quadro 1 exemplifica.

Quadro 1

Inovações tecnológicas a explorar pela biotecnologia com vista a obter veracidade

Tecnologia química

Uso de reactores descartáveis em vez de tanques de fermentação de aço inox (poupam água de lavagem, esterilização, etc., mas constituem resíduos sólidos)

Desenvolvimento de reactores de fluxo contínuo de pequena dimensão

Adopção de separações não cromatográficas

Biologia de base

Síntese sem a presença de células

Desenvolvimento de novas plantas geneticamente modificadas para produzir compostos

Um exemplo optimista – o caso da Genentech. Há já informação que confirma que quando o problema do consumo de água pela indústria farmacêutica é atacado com voluntarismo, os resultados podem ser eficazes e rápidos. Por exemplo, a empresa Genentech [6], em 2004, decidiu fixar como meta de poupança de água, a atingir em 2010, o valor de 10% (baixar o consumo de água por unidade de produto produzido de 886 para 797 m³/kg). Como mostra a Fig. 1, esta meta foi ultrapassada (melhor, infra-passada!) logo em 2005; e o volume de água gasto em 2007 por unidade de produto obtido decresceu 31% relativamente a 2004⁸. Em consequência, a empresa tem presentemente uma posição algo mais optimista sobre a poupança de água do que quando começou a atacar o problema.

(ii) projectos especificamente dirigidos à conservação da água (por exemplo, substituição de sistemas de refrigeração que usam bombas de vácuo por sistemas em circuito fechado) e respectiva recuperação e reciclagem (por exemplo, redu-

No Quadro 2 sem preocupações de exaustividade, exemplifica-se a relevância de alguns dos Doze Princípios da QV para o cumprimento de objectivos pró-ambientais na síntese biotecnológica de produtos biofarmacêuticos, conforme sugerido pela discussão anterior.

Quadro 2	
Alcance de aplicação dos Doze Princípios da Química Verde em Biotecnologia	
Redução do consumo de água	Princípio 1 – Prevenção de resíduos
	Princípio 5 – Solventes e substâncias auxiliares mais seguras
Redução do consumo de energia	Princípio 6 – Planificação para conseguir eficiência energética
Redução de resíduos	Princípio 1 – Prevenção de resíduos
	Princípio 4 – Planificação a nível molecular do produto
Tecnologia analítica do processo	Princípio 11 – Análise em tempo real
Biossegurança	Princípio 5 – Solventes e substâncias auxiliares mais seguras
	Princípio 10 – Planificação para degradação
	Princípio 12 – Química industrial mais segura quanto à prevenção de acidentes
Redução da dispersão de produtos farmacêuticos no ambiente	Princípio 10 – Planificação para degradação

EVOLUÇÃO DO CONSUMO GLOBAL DE ÁGUA DA MULTINACIONAL GENENTECH

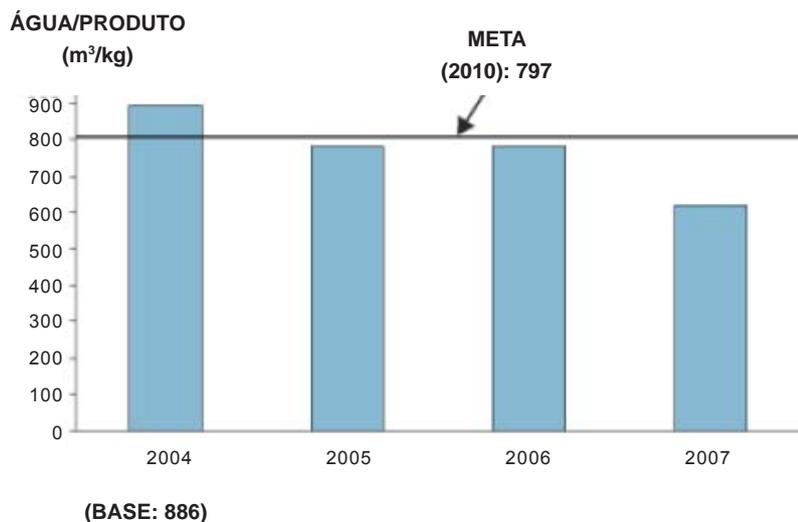


Figura 1 O êxito do programa de poupança de água da multinacional Genentech [6]

A poupança foi conseguida por diversas vias, por exemplo:

(i) aumento da eficiência do uso da água nas operações de fabrico, incluído num esforço contínuo de melhoria dos processos industriais – os processos biotecnológicos são, em geral, complexos e, por exemplo, pequenas variações de condições podem provocar diferenças substanciais de rendimento (ou até a obtenção de partidas impróprias que têm de ser descartados), pelo que um bom controlo permite aumento de eficácia, incluindo no consumo de água;

ção da percentagem de água rejeitada durante uma purificação por osmose invertida).

Discussão:

As considerações anteriores mostram que a luta pela verdura da indústria farmacêutica se põe tanto no campo da síntese biotecnológica como no campo da química – também os processos do primeiro tipo devem ser analisados por meio dos Princípios da QV e de métricas adequadas, para poderem ser optimizados quanto aos efeitos ambientais.

PROBLEMAS DE VERDURA DA NANOTECNOLOGIA

O desenvolvimento corrente da nanotecnologia, que integra a investigação de uma enorme variedade de aplicações potenciais de nanopartículas na criação de novos materiais, tem vindo a ser acompanhado por uma crescente preocupação quanto às suas consequências ambientais e para a saúde humana. Neste contexto, está em emersão o campo da *nanotecnologia verde*, que envolve a aplicação conjunta dos princípios da QV e da Engenharia Verde na síntese de novos nanomateriais com uma atitude proactiva de eliminar os seus efeitos deletérios [7-9]. A necessidade de passar a utilizar métricas de QV para avaliar a benignidade da nanociência e nanotecnologia começou recentemente a ser apontada [7,10] e em 2008 foram publicados dois estudos sobre a aferição da verdura de algumas nanossínteses por cálculo de métricas de massa (Factor E [11] e outras análogas [12]), cujos resultados serão revistos a seguir.

Valores de Factor E em nanotecnologia. Na Ref. [11] foram apresentados cálculos do Factor E para quatro nanomateriais (nanotubos de carbono, fulerenos, dióxido de titânio e nanopartículas de ouro, neste último caso referentes a seis processos de preparação distintos). Os valores do

Factor E foram calculados repetitivamente incluindo e excluindo os materiais gastos na fase final de separação e purificação, no caso de esta última fazer parte do processo (os resultados finais são respigados na Tabela 2). Os valores foram obtidos a partir de preparações à escala laboratorial, seguindo protocolos precários, já que a nanotecnologia está ainda na sua infância e em evolução rápida, com os praticantes interessados em obter novos produtos por novos processos, sem prestarem grande atenção à obtenção de verdura – por isso, provavelmente, protocolos não otimizados proactivamente quanto a esta. No que respeita às nanopartículas de ouro, os diversos processos conduzem a produtos diferentes (quanto a tamanho, dispersão, pureza, etc.) e as duas preparações, por autores diferentes, pelo mesmo processo (estabilização por fosfina), conduziram a valores muito diferentes do Factor E. Em consequência da falta de controlo dos variados factores em jogo nas preparações, os valores desta métrica de verdura estão provavelmente afectados por incertezas elevadas (e elas próprias incertas!), não sendo lícito usá-los em comparações rigorosas. Embora valham apenas como ordem de grandeza, a discussão dos valores do Factor E conduz a conclusões interessantes.

A Tabela 2 mostra valores de Factor E numa gama muito ampla (com largura da ordem de grandeza de cinco décadas para os valores entre parêntesis, em que se omite a purificação), atingindo níveis muito superiores aos referentes aos produtos químicos e farmacêuticos [2] – o factor E atinge valores de dezenas de milhar e mesmo, num dos casos, quase uma centena de milhar. Na maioria dos casos, mas não em todos, a purificação envolve quantidades elevadas de solventes (lavagens) que são responsáveis por grandes acréscimos do Factor E (até centenas de vezes). Para as nanopartículas de ouro, os valores do Factor E referentes aos diversos processos de preparação apresentam também grandes disparidades.

Assim, a Tabela 2 evidencia alguns factos que merecem realce quanto se considera a implementação da nanotecnologia verde:

- (i) certas nanossínteses são ambientalmente problemáticas – produzem quantidades brutais de resíduos (Factor E muito elevado);
- (ii) outras nem tanto (Factor E muito mais baixo), valendo a pena considerá-las para serem submetidas a optimização da verdura na fase de escalamento (visando o abajamento do Factor E e não só); finalmente,

(iii) a fase de purificação do nanocomposto provoca frequentemente uma grande deterioração da verdura (aumento do Factor E), sendo ideal divisar processos que originem directamente o produto, sem necessidade de purificação, ou que usem técnicas de purificação pouco ávidas de solventes.

Identicamente à QV, onde é preciso inventar vias favoráveis de síntese verde que cumpram simultaneamente todos os Doze Princípios, a prática da nanotecnologia requer o cumprimento sistémico deste mesmo objectivo. Por exemplo, o processo de obtenção de nanopartículas de ouro com base na glucose (reductor) e no amido (estabilizador) [13], foi proposto como uma “síntese completamente verde” pelos seus autores (ver título de [14]), com base na benignidade dos dois reagentes usados quanto a toxicidade; no entanto, envolve uma razão de quantidades amido:metal tão elevada que o Factor E é da ordem de dezenas de milhar (Tabela 2).

A Ref. [12] relata o desenvolvimento de um método para a avaliação relativa da verdura de processos de síntese de nanomateriais, baseado numa bateria alargada de métricas de sustentabilidade [15], incluindo a avaliação comparativa de três processos de fabrico de nanopartículas de sílica, à escala laboratorial, um deles por via húmida (sol-gel) e os outros dois em reactores de chama, a partir de dois precursores diferentes (indicados na Tabela 3).

O artigo inclui valores da Economia Atómica (EA) e de métricas de verdura do tipo do Factor E (massas de “Materiais usados” e “Resíduos gerados”, ambas por unidade de massa de produto) para os três processos de fabrico (ver Tabela 3). Estes resultados evidenciam uma situação semelhante à descrita no caso anterior [11]: os valores das métricas detectam verdura pobre e apresentam uma dispersão da ordem de duas décadas entre os três processos de nanossíntese. Os resultados na Tabela 3 sugerem que o terceiro processo (que usa HMDSO como reagente de partida) é melhor que os outros dois, o que é confirmado pelo conjunto global de métricas usadas no

Tabela 2 Factor E para exemplos de nanossínteses de vários nanomateriais (adaptada de [11])

Processo	Factor E ^a
Nanotubos de carbono	
Deposição química de vapor	170 (22)
Fulerenos (C₆₀)	
Chama benzeno-oxigénio	950 (950)
Dióxido de titânio (TiO₂)	
Hidrólise e calcinação	17.800 (44)
Nanopartículas de ouro	
Estabilização por fosfinas	7.200 (1.760)
Estabilização por fosfinas	19.200 (200)
Estabilização por tiol (líquido-líquido)	3.320 (340)
Estabilização por líquidos iónicos funcionalizados com tiol	99.400 (96.400)
Absorção por alfafa	- ^b (163)
Amido-glucose	- ^b (29.600)

^a) Valor após operações de separação/purificação (entre parêntesis, valor antes da separação/purificação)

^b) Não foi realizada separação ou purificação

método de avaliação proposto [12], o qual inclui métricas de engenharia verde [15] a par das de QV.

gumas linhas de aplicação conjunta de grupos de Princípios da QV à nanotecnologia, evidenciando os que são mais

importantes em diversos aspectos em jogo no design de nanoprodutos verdes e dos processos para a sua preparação.

Tabela 3 Métricas para três nanossínteses de nanopartículas de sílica (Valores respigados de [12])

Processo de nanossíntese	Economia atómica (%)	Materiais usados (g/g de produto)	Resíduos produzidos (g/g de produto)
Sol-gel	2,05	738	1004
Chama (TEOS) ^{a)}	0,95	111	105
Chama (HMDSO) ^{b)}	4,49	22,5	12,9

^{a)}TEOS = Tetraetilortossilicato

^{b)} HMDSO = Hexametildissiloxano

Discussão:

Estes resultados sugerem que a qualificação de verde, que vem sendo atribuída recentemente a várias nanossínteses com base no simples uso de reagentes benignos ou de origem biológica [13,14,16-19], pode ser enganadora⁹, e que o uso de métricas de massa na análise dos processos de nanossíntese pode clarificar muito melhor o grau em que a verdura é cumprida.

Por outro lado, não há ainda qualquer estudo sobre métricas dos efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos dos nanocompostos, nem será de esperar que as possa haver a curto prazo, dadas as dificuldades de desenvolver o campo da nanotoxicologia [20,21], que começam na complexidade da caracterização física dos nanomateriais para realizar testes toxicológicos [22] e continuam, por exemplo, na toxicocinética peculiar que resulta das elevadas razões “área superficial/volume” das partículas [20]¹⁰.

As lacunas de conhecimento nos domínios quer da toxicidade quer da exposição impedem que para já se possam realizar avaliações de risco de confiança [20]¹¹.

As dificuldades de lidar com os efeitos ambientais da nanotecnologia estão presentemente a ser considerados com interesse crescente (p. ex. [23-25]), num contexto mais alargado de procurar desenvolver este ramo emergente da tecnologia na forma de nanotecnologia verde [7,9].

Neste âmbito, a Fig. 2, construída a partir das discussões em [7-9], sugere al-



Figura 2 Uso dos Princípios da QV na concepção e fabrico de novos nanomateriais segundo a postura do “Design para...”

FACTOR E EM QUÍMICA, BIOTECNOLOGIA E NANOTECNOLOGIA

Esta revisão dos primeiros estudos sobre métricas de massa da QV referentes a sínteses de materiais por vias biotecnológica e nanotecnológica mostra que o problema de obter verdura no fabrico de produtos das novas tecnologias é tão agudo como nas sínteses da química tradicional – na realidade, os exemplos apresentados constituem situações piores que as tipicamente encontradas para a síntese química de compostos farmacêuticos, para os quais o Factor E atinge valores da ordem de 100 ou mesmo superiores [2]. Na Tabela 4 completa-se a tabela de valores típicos de Factor E, primitivamente apresentada por Sheldon [2] para diversos tipos de produtos químicos, com valores sugeridos pela discussão anterior para produtos biofarmacêuticos e nanotecnológicos. A tabela sugere que a biotecnologia e a nanotecnologia incluem processos que podem ser muito menos verdes que os da química, embora em face das limitações do Factor E discutidas atrás, esta afirmação tenha de ser encarada com cautela – nomeadamente, não pode ser considerada geral.

Tabela 4 Factor E para diversos tipos de produtos

Tipo	Factor E
Produtos de base	<1 - 5
Produtos finos	5 - 50
Produtos farmacêuticos	25 - > 100
Produtos biofarmacêuticos	7.000 – 15.000 ^a
Nanomateriais	100 – 100.000

^a Este intervalo é uma falsa gama de valores, já que é definido pelos dois únicos valores existentes (ver texto)

CONCLUSÕES

A análise apresentada não pretende por em cheque as novas tecnologias, mas apenas vincar que devem ser implementadas com atenção intencional à verdura de materiais e processos, para evitar a repetição do que sucedeu com o desenvolvimento da química – em que, ao longo do século XX, se prepararam à escala industrial e se puseram em utilização muitos compostos deletérios para a saúde humana e ecológica, parte dos quais têm vindo a ser retirados do merca-

do após reconhecimento dos seus efeitos nocivos, muito tempo depois da sua introdução. Na prática, fundamentalmente, a presente revisão pretende ser uma chamada de atenção para a necessidade de os praticantes da biotecnologia e da nanotecnologia passarem a adoptar a postura da QV tão precocemente quanto possível, logo no estudo laboratorial das vias de síntese de materiais que desenvolverem, de modo a aplicar os Doze Princípios da QV em conjunto, de forma sistémica. Só assim conseguirão privilegiar proactivamente a selecção e optimização dos processos para obter verdura, identificando os que nem utilizem reagentes nem produzam resíduos perigosos, apresentem elevada produtividade atómica [1], consomem o mínimo de energia,¹² etc.

Mais concretamente, os estudos que foram aqui descritos mostram a necessidade de incrementar a *avaliação quantitativa da verdura mediante métricas* na prática de novas tecnologias, tal como na química – embora as métricas possam ser imprecisas na avaliação de verdura, permitem evidenciar a sua falta em situações concretas.

Finalmente, em face da Tabela 4, os químicos incautos poderão afirmar que, afinal, as novas tecnologias são menos verdes que a química – no entanto, a falta de verdura de materiais produzidos pela biotecnologia e nanotecnologia não pode servir para justificar uma atitude de auto-complacência por parte dos químicos quanto à perseguição da verdura na prática da própria química.

Por outro lado, os químicos podem aumentar legitimamente a sua auto-estima quando tomam consciência que, conforme a discussão anterior mostra, a QV tem uma importância muito lata em tecnologia, que transcende em muito o campo da Química Industrial – o que resulta de a química desempenhar um papel fundamental em toda a tecnologia (e, em particular, uma papel fulcral na biotecnologia e na nanotecnologia).

NOTAS

¹ Para melhor sistematização da bibliografia, as referências bibliográficas especifi-

cas foram diferidas para as respectivas secções no corpo principal do texto.

² Para os enunciados dos Princípios da QV e respectiva bibliografia no *BSP Química*, ver [26,27].

³ O Factor E é uma medida de produtividade atómica *condicional*, isto é, baseada nas condições e circunstâncias específicas usada num processo, sendo portanto de preferir à economia atómica (EA), que é uma métrica de produtividade atómica *intrínseca*, que mede até que ponto um processo pode ser inerentemente eficiente, se todas as condições forem perfeitas [11]. Por isso, para avaliar processos em condições reais é preferível usar o Factor E, sempre que possível.

⁴ Se não for possível saber a massa de resíduos, o Factor E pode ser calculado pela razão (massa de reagentes estequiométricos e auxiliares - massa de produto)/massa de produto.

⁵ Além disso, como o factor E envolve só a quantidade de resíduos formados, não a sua natureza, não é uma medida rigorosa do impacto ambiental da síntese ou processo de fabrico (nomeadamente, não atende à toxicidade dos resíduos).

⁶ As proteínas terapêuticas são de dois tipos: glicoproteínas (na forma de anticorpos monoclonais), produzidas por culturas de células de mamíferos (cerca de 60% do mercado); e proteínas não-glicosiladas, produzidas por fermentação microbiana de *E. coli* geneticamente modificadas ou outros micróbios (restantes 40%) [5].

⁷ Se se descontar a água, os valores são da mesma ordem de grandeza dos primitivamente referidos por Sheldon [2] para este tipo de compostos (Factor E na gama 20 a >100 kg/kg produto).

⁸ No entanto, a quantidade total de água consumida anualmente pela empresa tem aumentado devido aos aumentos de produção anual.

⁹ Esta situação configura mais um caso de “falsa” QV conforme discutido em [27].

¹⁰ Esta situação é natural, já que o interesse na nanotecnologia provém da habilidade de embutir novas propriedades e capacidades a materiais com base no tamanho e geometria das unidades que os constituem, o que complementa a via tradicional de controlar as propriedades dos materiais através da sua composição química: a “inovação benéfica” nas propriedades úteis arrasta consigo

e inclui a “inovação maléfica” das propriedades responsáveis pelos efeitos toxicológicos!

- ¹¹ Foi já realizada uma avaliação de risco comparativa de vários nanomateriais [28] num contexto restrito (o da indústria de seguros) mas refere-se apenas ao processo de fabrico, excluindo os impactos e riscos dos próprios materiais.
- ¹² Por exemplo, um estudo recente [29] mostrou que os nanomateriais de carbono são muito intensivos em energia (da ordem de 2-100 vezes mais que o alumínio, conforme o material e o método de síntese).

REFERÊNCIAS

- [1] A. A. S. C. Machado, “Métricas da Química Verde – A Produtividade Atômica”, *BSP Química* **107** (2007) 47-55.
- [2] R. A. Sheldon, “Organic Synthesis – Past, Present and Future”, *Chem. Ind. (London)* (1992) 903-906.
- [3] R. A. Sheldon, “The E Factor: Fifteen Years On”, *Green Chem.* **9** (2007) 1273-1283.
- [4] S. V. Ho, J. K. McLaughlin, A. C. Espenschied e J. F. Bouressa, “Green Technology Assessment of Therapeutic Protein Manufacture”, *11th Annual Green Chemistry and Engineering Conference* (2007), Abstract 218 (em <http://acs.confex.com/acs/green07/techprogram/P41555.HTM>, acessado em 2009.02.04).
- [5] S. K. Ritter, “Toward Greener Therapeutic Proteins”, *C&EN* **85** (4, Jan 28) (2008) 63-66.
- [6] <http://www.gene.com/gene/about/environmental/using/water.html> (acessado em 2009.02.04).
- [7] J. A. Dahl, B. L. S. Maddux e J. E. Hutchison, “Toward Greener Nanosynthesis”, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2228-2269.
- [8] J. E. Hutchison, “Greener Nanoscience: A Proactive Approach to Advancing Applications and Reducing Implications of Nanotechnology”, *ACS Nano* **2** (2008) 395-402.
- [9] B. Karn, “The Road to Green Nanotechnology”, *J. Ind. Ecol.* **12** (2008) 263-266.
- [10] M. A. Albrecht, C. W. Evans e C. L. Raston, “Green Chemistry and the Health Implications of Nanoparticles”, *Green Chem.* **8** (2006) 417-432.
- [11] M. J. Eckelman, J. B. Zimmerman e P. T. Anastas, “Toward Green Nano – E-Factor Analysis of Several Nanomaterial Syntheses”, *J. Ind. Ecol.* **12** (2008) 316-328.
- [12] S. Naidu, R. Sawhney e X. Li, “A Methodology for Evaluation and Selection of Nanoparticle Manufacturing Processes Based on Sustainable Metrics”, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 6697-6702.
- [13] P. Raveendran, J. Fu e S. L. Wallen, “A Simple and “Green” Method for the Synthesis of Au, Ag and Au-Ag Alloy Nanoparticles”, *Green Chem.* **8** (2006) 34-38.
- [14] P. Raveendran, J. Fu e S. L. Wallen, “Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 13940-13941.
- [15] D. T. Allen e D. R. Shonnard, “Green Engineering – Environmentally Conscious Design of Chemical Processes”, Prentice-Hall, 2002.
- [16] M. N. Nadagouga e R. S. Varna, “Green and Controlled Synthesis of Gold and Platinum Nanomaterials using Vitamin B₂: Density-assisted Self-assembly of Nanospheres, Wires and Rods”, *Green Chem.* **8** (2006) 516-518.
- [17] M. N. Nadagouga e R. S. Varna, “Green Approach to Bulk and Template-free Synthesis of Thermally Stable Reduced Polyaniline Nanofibers for Capacitor Applications”, *Green Chem.* **9** (2007) 632-637.
- [18] M. N. Nadagouga e R. S. Varna, “Synthesis of Thermally Stable Carboxymethyl Cellulose/Metal Biodegradable Nanocomposites for Potential Biological Applications”, *Biomacromolecules* **8** (2007) 2762-2767.
- [19] M. N. Nadagouga e R. S. Varna, “Green Synthesis of Silver and Palladium Nanoparticles at Room Temperature Using Coffee and Tea Extract”, *Green Chem.* **10** (2008) 859-862.
- [20] G. Oberdorster, V. Stone e K. Donaldson, “Toxicology of Nanoparticles: A Historical Perspective”, *Nanotoxicology* **1** (2007) 2-25.
- [21] G. Oberdorster, E. Oberdorster e J. Oberdorster, “Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles”, *Env. Health Perspec.* **113** (2005) 823-839.
- [22] B. E. Erickson, “Nanomaterial Characterization – Grassroots Effort Aims to Improve Quality of Nanotoxicology Studies”, *C&EN* **86**(50) (2008) 25-26.
- [23] Royal Commission on Environmental Pollution (UK), *Novel Materials in the Environment: The Case of Nanotechnology*, 2008 (em www.rcep.org.uk, acessado em 2009.02.04).
- [24] A. Nel, T. Xia L. Madler e N. Li, “Toxic Potential of Materials at the Nanolevel”, *Science* **311** (2006) 622-627.
- [25] K. A. D. Guzmán, M. R. Taylor e J. F. Banfield, “Environmental Risks of Nanotechnology: National Nanotechnology Initiative Funding, 2000-2004”, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 1401-1407.
- [26] A. A. S. C. Machado, “Química e Desenvolvimento Sustentável”, *BSP Química* **95** (2004) 59-67.
- [27] A. A. S. C. Machado, “Das Dificuldades da Química Verde aos Segundos Doze Princípios”, *BSP Química* **110** (2008) 33-40.
- [28] C. O. Robichaud, D. Tanzil, U. Weilmann e M. R. Wiesner, “Relative Risk Analysis of Several Manufactured Nanomaterials: An Insurance Industry Context”, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 8985-8994.
- [29] D. Kushnir e B. A. Sandén, “Energy Requirements of Carbon Nanoparticle Production”, *J. Ind. Ecol.* **12** (2008) 360-375.

NOVO PROCESSO QUÍMICO DE DUAS ETAPAS PARA TRANSFORMAÇÃO DE BIOMASSA EM BIOCOMBUSTÍVEL

Ronald Raines, colaborador dos Departamentos de Bioquímica e de Química da Universidade de Wisconsin-Madison, e o aluno de pós-graduação Joseph Binder, candidato a Doutoramento no Departamento de Química, propuseram um novo processo de transformação de biomassa em biocombustível envolvendo apenas duas etapas.

A característica chave do novo processo está na primeira etapa, onde a celulose é convertida directamente no composto químico 5-hidroximetilfurfural (HMF), intermediário na síntese de uma grande variedade de produtos químicos de grande consumo.

Raines, o responsável pelo projecto, afirma que “outros grupos desenvolveram processos alternativos, demonstrando as diversas etapas necessárias à conversão de biomassa em HMF. No entanto, a síntese final tinha de ser realizada a partir de açúcares simples como a glucose ou a frutose.

A novidade do nosso trabalho consiste na demonstração da possibilidade de resumir a síntese de HMF a apenas uma etapa realizada a partir da própria biomassa sem qualquer manipulação prévia.”

Para tornar esta conversão possível, Raines e Binder desenvolveram um

novo sistema solvente, uma mistura especial de solventes e aditivos, que aguarda patenteação, com uma capacidade extraordinária para fragmentar a celulose.

Como esta é uma das substâncias orgânicas naturais mais abundantes no planeta, perspectiva-se como uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis. Raines acrescenta que “este sistema solvente dissolve bolas de algodão, que são praticamente constituídas por celulose pura, e é relativamente pouco problemático – é simples, não é corrosivo, caro ou perigoso.”

Esta abordagem ultrapassa outro problema: a lenhina, o ligante que mantém as células vegetais unidas.

As macromoléculas de lenhina envolvem e protegem as moléculas de celulose e são extremamente difíceis de remover. No entanto, Raines e Binder usam no seu sistema moléculas suficientemente pequenas para se difundirem através da estrutura protectora da lenhina e fragmentar a estrutura polimérica da celulose nos seus componentes básicos, que posteriormente podem ser convertidos em HMF.

Assim, na segunda etapa do processo de transformação de biomassa em biocombustível, Raines e Binder convertem o HMF no biocombustível 2,5-dimetilfurano (DMF).

Utilizando celulose de restolho de milho como biomassa, verificaram que o

rendimento global do processo bi-etápico de conversão em biocombustível ronda os 9 %.

Raines reconhece que o rendimento obtido ainda não é extraordinário, mas refere que a segunda etapa não está otimizada.

Por outro lado, Raines salienta o potencial do DMF como biocombustível, já que este apresenta um conteúdo energético semelhante ao da gasolina, não é miscível com água e é compatível com as infra-estruturas existentes para combustíveis líquidos de transporte. De facto, o DMF já é actualmente usado como aditivo de gasolina.

Para além do restolho de milho, Raines e Binder testaram o seu método com serradura de pinheiro e pretendem estender a sua aplicação a outras fontes de biomassa.

De facto, a generalidade do processo permite a síntese de DMF ou HMF a partir de qualquer tipo de biomassa.

(adaptado de *ScienceDaily*
[www.sciencedaily.com/
releases/2009/02/090210182439.
htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2009/02/090210182439.htm), acedido em 20/02/2009)

Paulo Brito



Sociedade
Portuguesa
de Química

COLABORE CONNOSCO !

FAÇA PARTE DO CONCEITUADO LEQUE DE AUTORES, QUE JÁ ESCREVEU
E ESCREVE, PARA O QUÍMICA, E AJUDE-NOS A ENRIQUECER
O MUNDO DA QUÍMICA!

PORQUE SE ESTUDAM OS COMPOSTOS VOLÁTEIS DOS ALIMENTOS DE ORIGEM VEGETAL?

SÍLVIA M. ROCHA *

Com este texto, pretende-se explicar que tipos de metodologias podem ser utilizados para estudar os compostos voláteis dos alimentos de origem vegetal, fazendo referência às suas vantagens e inconvenientes. Será, também, discutido o tipo de informação que pode ser extraído a partir da composição volátil dos alimentos. Os alimentos compreendem uma multiplicidade de matrizes complexas e muito diferentes sob o ponto de vista da composição química, e a composição volátil de um alimento está directamente relacionada com a sua composição química global. Assim, com o propósito de tornar este texto mais objectivo, o que facilitará a sua compreensão, este trabalho será focado nos alimentos de origem vegetal e, dentro destes, será sempre dado especial destaque aos frutos. No entanto, muitos dos conceitos e metodologias abordadas ao longo do texto são extensíveis a todo o tipo de alimentos.

COMO SE ESTUDAM OS COMPOSTOS VOLÁTEIS DOS ALIMENTOS DE ORIGEM VEGETAL?

Na bibliografia, encontram-se milhares de artigos científicos sobre a composição volátil dos alimentos. Só na última década, foram publicados cerca de 2500 artigos sobre este tema, o que mostra o interesse que tem junto da comunidade científica. Os alimentos compreendem uma multiplicidade de matrizes complexas e muito diferentes sob o ponto de vista da composição química; e a composição volátil de um alimento está directamente relacionada com a sua composição química.

Este trabalho será focado nos alimentos de origem vegetal, e dentro destes será sempre dado especial destaque aos frutos.

Os alimentos de origem vegetal têm na sua composição compostos orgânicos voláteis, que por possuírem uma elevada pressão de vapor à pressão atmosférica, podem facilmente volatilizar e passar para a atmosfera [1]. Entre estes encontram-se uma grande variedade de estruturas químicas, tais como, álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas e ésteres alifáticos e aromáticos, entre outros. Na Figura 1 estão representadas algumas estruturas

químicas de compostos voláteis constituintes de alimentos vegetais.

identificação e quantificação. Estas últimas são normalmente realizadas por

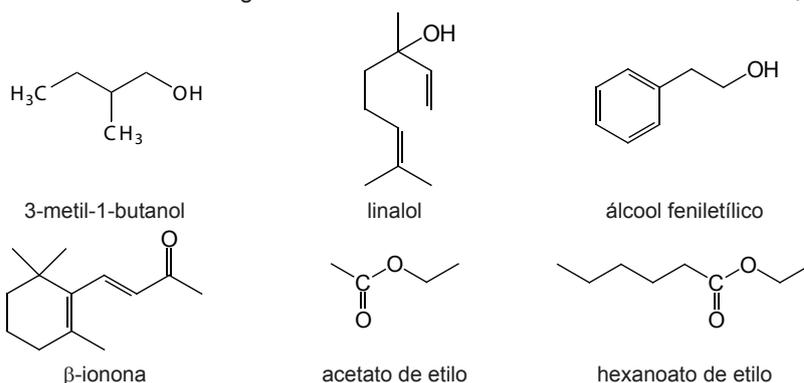


Figura 1 Exemplos de compostos voláteis presentes em alimentos vegetais

Estes compostos podem já existir na forma livre e volátil, podendo assim contribuir para o aroma dos produtos. No entanto, alguns podem estar numa forma glicosilada (não volátil), e a passagem à forma volátil pode ocorrer durante o amadurecimento, processamento, e/ou armazenamento do alimento. Os compostos voláteis quando presentes sob a forma glicosilada não contribuem para as propriedades de aroma.

Os compostos voláteis são componentes minoritários dos vegetais, estando presentes em concentrações muito baixas (ng a mg/kg). Assim, as metodologias usadas para o seu estudo incluem uma fase de enriquecimento (concentração), a qual ocorre previamente ou em simultâneo com a fase de extracção, às quais se segue a

cromatografia em fase gasosa (GC) [2]. Durante muitos anos, as extracções com solvente orgânicos, como por exemplo extracção líquido-líquido, extracção sólido-líquido, extracção e destilação simultâneas, seguidas de análise por GC, foram as metodologias mais utilizadas nesta área. Estas metodologias, além de serem relativamente morosas, levarem ao aparecimento de artefactos (especialmente durante a eliminação do excesso de solvente) e não permitirem a detecção dos compostos mais voláteis, que normalmente co-eluem com o solvente, têm ainda a desvantagem de usar solventes orgânicos [3].

Assim, nas duas últimas décadas tem sido feito um grande esforço para desenvolver metodologias que não necessitem de utilizar solventes orgânicos

* Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro

cos. Têm surgido várias alternativas, como a extracção em modo de espaço de cabeça estático e dinâmico e mais recentemente, a micro-extracção em fase sólida (*Solid Phase Micro-Extraction* - SPME) e extracção sorptiva em barra de agitação (*Stir Bar Sorptive Extraction* - SBSE). Estas duas últimas (SPME e SBSE), se bem que em termos operacionais sejam diferentes, baseiam-se basicamente no mesmo princípio, o da partição de analitos entre a fase líquida ou gasosa da amostra e uma fase estacionária [4]. Ambas são consideradas amigas do ambiente no sentido em que não é necessário o recurso a solventes orgânicos.

No entanto, a micro-extracção em fase sólida tem tido maior adesão por parte da comunidade académica e dos profissionais do meio empresarial devido especialmente à grande facilidade de manipulação e ao facto da sua utilização ser facilmente compatível com a utilização de um GC convencional.

No caso da SBSE, o injectador do GC necessita de um sistema de dessorção térmica específico para esta técnica. Esta necessidade é por vezes contornada por combinação com o uso de volumes muito reduzidos de solvente [5,6].

No entanto, a SBSE apenas permite a análise da composição volátil de matrizes líquidas, não sendo de todo aplicável na análise dos compostos voláteis de matrizes sólidas, como é o caso dos vegetais.

A micro-extracção em fase sólida é uma metodologia de fácil manipulação, relativamente selectiva, apresenta elevada sensibilidade e reprodutibilidade, e é muito mais rápida do que as metodologias de extracção convencionais, anteriormente referidas [4,7].

Outras das grandes vantagens da micro-extracção em fase sólida é o facto de permitir analisar os compostos voláteis emitidos pelos alimentos, os quais podem interagir com o sistema olfactivo humano, sendo desta forma potencialmente responsáveis pelo aroma (Figura 2).

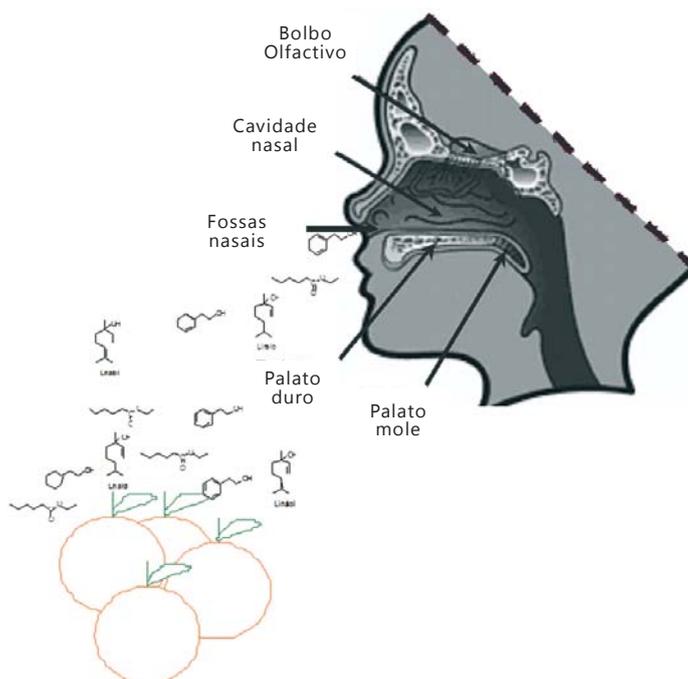


Figura 2 Interação dos compostos voláteis emitidos por um alimento com o sistema olfactivo humano

A micro-extracção em fase sólida foi desenvolvida nos anos 90 por Pawliszyn e seus colaboradores, sendo inicialmente aplicada na análise de poluentes em água [8]. Trata-se de uma técnica de extracção e pré-concentração simultânea de compostos voláteis e semi-voláteis.

Envolve uma fibra de sílica fundida revestida com uma fina camada de uma fase estacionária (sólida, líquida ou mista) que pode ser imersa na amostra (caso das amostras líquidas) ou introduzida no seu espaço de cabeça (HS-SPME) para a extracção de compostos voláteis (Figura 3).

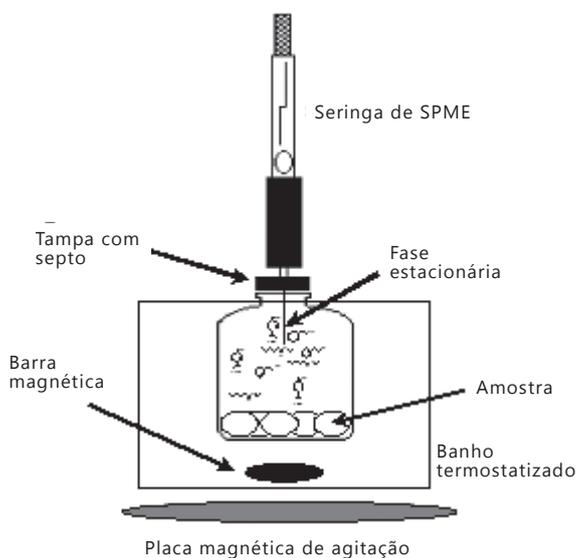


Figura 3 Montagem de um sistema de micro-extracção em fase sólida (SPME), em modo espaço de cabeça (fase estacionária introduzida na fase de vapor da amostra), para extracção/concentração de compostos voláteis emitidos por alimentos

Neste tipo de metodologia não ocorre uma extracção exaustiva dos analitos, apenas uma pequena fracção é extraída, a qual é representativa da composição global, se as condições experimentais forem devidamente controladas [7,8].

Após a partição dos analitos entre fases (fase estacionária - fase de vapor (também designada espaço de cabeça) e/ou fase estacionária - fase de vapor - fase líquida e/ou fase sólida) os compostos sorvidos pela fase estacionária podem ser termicamente

desorvidos no injector de um cromatógrafo [8]. Esta técnica pode ser aplicada na análise da composição volátil de matrizes sólidas, líquidas ou gasosas.

Existem disponíveis no mercado vários tipos de fases estacionárias para SPME, apresentando diferentes polaridades, espessuras de filme e tipos de interação com o analito (absorção e adsorção). A escolha da fase estacionária mais adequada depende das propriedades físico-químicas dos analitos e das amostras, devendo as condições experimentais ser optimizadas para cada tipo de analito e fase estacionária. A eficiência extractiva e a reprodutibilidade desta técnica são dependentes dos parâmetros experimentais, tais como, temperatura e tempo de extracção, quantidade de amostra, composição química da amostra, agitação e adição de sais (efeito *salting out*) [8,9]. Esta metodologia tem sido amplamente aplicada na análise de matrizes vegetais [10].

Os compostos sorvidos na fase estacionária são normalmente desorvidos no injector de um GC com detecção por espectrometria de massa (GC-MS). Por vezes são utilizados detectores específicos como por exemplo o ECD (*Electron Capture Detector*), o NPD (*Nitrogen/Phosphorous Detector*), entre outros, com vista a incrementar a sensibilidade e especificidade da metodologia relativamente a um dado analito. A detecção por espectrometria de massa é amplamente utilizada, especialmente quando o objectivo não é pesquisar um analito específico, mas sim o estudo integral da fracção volátil.

Actualmente, este tipo de equipamento está suficientemente desenvolvido, apresentando detectores robustos e *software* com algoritmos que facilitam o processamento de dados [11]. Além disso, incluem bases de dados de espectros de massa que representam um auxílio fundamental na identificação dos analitos, especialmente daqueles que não estão disponíveis comercialmente como padrões. É muito comum não estarem disponíveis no mercado padrões para confirmar a identificação de analitos presentes em matrizes vegetais, as quais apresen-

tam uma composição volátil complexa, com compostos de diferentes grupos químicos e em quantidades muito variáveis (Figura 4).

Esta técnica baseia-se na combinação de duas colunas com diferentes fases estacionárias, como por exemplo uma apolar e outra polar, ligadas em série

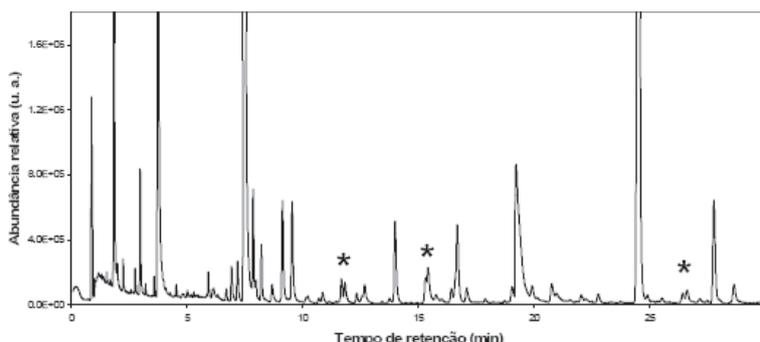


Figura 4 Cromatograma de um fruto obtido por SPME/GC-MS (a. u.- unidades arbitrárias; * exemplo de zonas que apresentam baixa resolução cromatográfica)

O GC-MS é um equipamento amplamente utilizado na análise de alimentos. Apesar da análise cromatográfica unidimensional ser utilizada para obter dados analíticos muito válidos, por vezes a complexidade das amostras excede a capacidade separativa de um único processo cromatográfico.

Nestes casos, os cromatogramas apresentam inúmeras co-eluições (Figura 4), o que dificulta imenso as tarefas de identificação e quantificação dos analitos. Assim, nos últimos anos têm sido desenvolvidos vários estudos com o objectivo de incrementar a resolução cromatográfica. A cromatografia compreensiva bidimensional GCxGC apresenta-se como uma alternativa, incluindo dois mecanismos ortogonais para separar os vários componentes de uma amostra numa única análise [12].

através de uma interface específica, um modulador. Esta interface fixa por criofocagem pequenas fracções (correspondendo a alguns segundos) eluídas a partir da primeira coluna e reinjecta-as na segunda coluna. Cada pico da primeira dimensão é modulado várias vezes, o que permite a preservação da separação nesta dimensão. A segunda coluna é muito curta e fina e, conseqüentemente, cada fracção modulada é separada muito rapidamente antes que a próxima modulação se inicie. Usando este tipo de equipamento, os compostos co-eluídos na primeira coluna serão adicionalmente separados na segunda coluna [12]. Assim, a capacidade separativa é altamente incrementada quando comparada com uma cromatografia unidimensional por GC. Na Figura 5 apresenta-se um exemplo em que se combinou uma coluna apolar com outra polar.

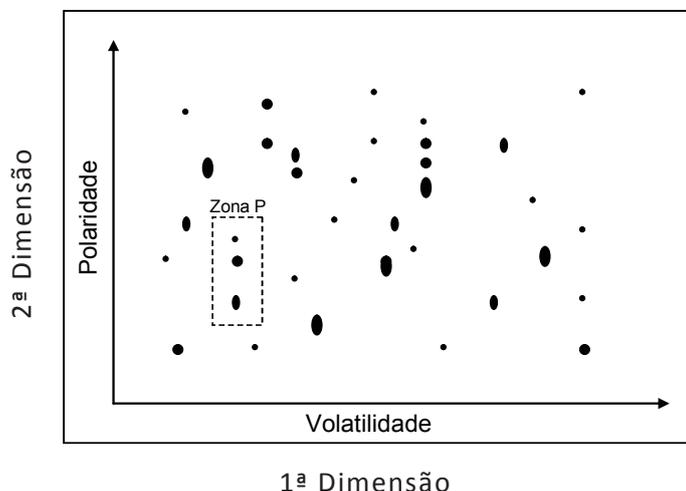


Figura 5 Cromatograma de contornos gerado em duas dimensões, resultante da combinação de uma coluna apolar com uma polar

Assim, os compostos não separados na primeira coluna porque apresentaram volatilidade similar foram separados na segunda coluna de acordo com as suas diferentes características de polaridade (ver zona P).

Além da separação cromatográfica, a sensibilidade e os limites de detecção também são incrementados devido à focagem do pico no modulador e à separação dos analitos do *background* [13]. A GCxGC também oferece novas oportunidades no estabelecimento de cromatogramas estruturados (estrutura ordenada do cromatograma de contornos GCxGC baseada na presença de compostos estruturalmente relacionados), que permite definir espaços cromatográficos associados a determinadas estruturas moleculares. Esta abordagem facilita a identificação de analitos em novas amostras [14].

QUE INFORMAÇÃO SE PODE OBTER A PARTIR DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS?

A partir da composição volátil de um alimento podem obter-se diversos tipos de informação. Desde logo, um tipo de informação muito importante é o aroma. O aroma de um alimento pode ser definido como o conjunto de sensações olfactivas e gustativas que o alimento transmite ao consumidor através do olfacto, resultante dos diferentes compostos voláteis e/ou semi-voláteis emitidos por este (Fig. 2). Os compostos que contribuem para o aroma têm que estar presentes em concentração igual ou superior aos seus respectivos limites de percepção sensorial. Estes limites são diferentes de composto para composto, e podem variar para o mesmo composto pois também dependem do tipo de matriz (alimento sólido, líquido, gordo, etc.). O limite de percepção sensorial é a concentração mínima necessária de um dado composto que permite o reconhecimento do seu aroma.

A aceitabilidade de um alimento pelo seu consumidor depende bastante das características sensoriais que apresenta, incluindo o aroma. A combinação da micro-extracção em fase sólida com a cromatografia em fase gasosa tem sido usada para estudar os compostos voláteis emitidos por vários frutos frescos e processados. A

combinação sobre a identificação dos compostos voláteis detectados com os respectivos descritores de aroma (sensação olfactiva provocada por um composto presente em concentração igual ou superior ao seu limite de percepção sensorial), permite inferir sobre as características de aroma dos produtos. Para melhor explicar a aplicabilidade desta metodologia usam-se dois exemplos: a maçã Bravo de Esmolfe [15] e a Ameixa d'Elvas [16] (um fruto confitado em calda de açúcar). Esta abordagem representa um contributo fundamental para definir as características varietais de aroma da maçã Bravo de Esmolfe, e a combinação das características varietais com as resultantes do processamento térmico para o caso da Ameixa d'Elvas.

Estes dois casos representam produtos DOP (Denominação de Origem Protegida), e a avaliação do seu aroma é fundamental para definir e controlar a sua qualidade. Assim, foi possível explicar com base científica o carácter cítrico peculiar da maçã Bravo de Esmolfe, o qual é explicado pela presença de cimeno, nerolidol e 3-(metiltio) propionato de etilo [15]. Além disso, foi estudada a composição volátil do fruto ao longo de 4 meses de armazenamento a 4°C, tendo-se verificado que durante 3 meses não ocorrem alterações significativas.

O estabelecimento deste período é particularmente importante na sociedade actual em que as transacções comerciais são globais, havendo necessidade de transporte e armazenamento dos produtos para consumo em períodos afastados da fase de colheita do fruto. Daí que a necessidade de armazenamento dos frutos a baixas temperaturas e/ou em atmosferas modificadas, e o conhecimento das modificações que possam ocorrer nestas condições seja fundamental para garantir que são preservadas as características peculiares deste produto DOP. No que diz respeito à Ameixa d'Elvas, foi possível identificar os compostos com impacto no aroma adocicado e frutado (notas de pêssego, alperce, nectarina e cereja) deste produto. A Ameixa d'Elvas contém compostos voláteis com diferentes origens: i) provenientes do fruto fresco (ácidos, compostos terpénicos,

lactonas e ésteres), ii) produzidos durante o processamento térmico na presença de sacarose (furanos e compostos libertados a partir dos precursores glicosilados), e iii) compostos que parecem indiciar a ocorrência de processos fermentativos (etanol, eugenol, ésteres e ácido acético). Alguns destes compostos têm mais do que uma origem [16].

O estudo da composição volátil permite inferir um sem número de informações para além do aroma, permitindo extrair conhecimento sobre a caracterização varietal dos produtos de origem vegetal, tais como a uva [14,17-19], o vinho [20], o café [21], e a maçã [15], entre outros. Também a avaliação do impacto do amadurecimento [17-19], do armazenamento [15], do processamento [16,22,23], e a detecção de defeitos [23-25] são tipos de dados que podem ser estudados a partir dos compostos voláteis. Estas são importantes vertentes de trabalho que fornecem dados com aplicabilidade em duas grandes áreas, a área do controlo de qualidade e a área emergente da metabolómica. Quer por imposições legais, quer como garante da qualidade dos alimentos que o consumidor adquire, é muito importante o desenvolvimento de metodologias rápidas, com elevado nível de sensibilidade, e especificidade, e isentas de solventes orgânicos. O estudo dos compostos voláteis por SPME-GC enquadra-se perfeitamente nesta tipologia de requisitos.

Os progressos recentes na caracterização de biomoléculas e na biotecnologia associada a práticas agrícolas têm apresentado um enorme impacto na selecção, preservação e processamento dos produtos vegetais. A metabolómica imprime uma nova dimensão nesta área, a qual se tem focado no incremento do conhecimento das matrizes biológicas através do estudo sistemático e compreensivo do metabolismo, e que tem apresentado desenvolvimentos em várias áreas nomeadamente na vertente do metabolismo das plantas [26].

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem sido a técnica mais utilizada nesta área, mas muitos desenvolvimentos têm também sido feitos

por recurso a outras técnicas, nomeadamente ao GC-MS, que apresenta a vantagem de ser mais sensível. No entanto, esta é uma área onde há muito por explorar, e a complementaridade entre a informação obtida pelas diferentes técnicas é fundamental. Considerando a multiplicidade e complexidade de dados obtidos, é crucial o recurso a ferramentas avançadas de análise multivariada para tratamento de dados de forma a criar bases de dados e extrair informação estruturada. A análise multivariada, que explica e extrai as principais fontes de variabilidade ou direcções de interesse de um conjunto de dados, pode também ser usada para distinguir amostras através do seu perfil metabólico. Equipamentos com elevada performance, tais como o GC-MS e o GCxGC-TOFMS, tornam-se fundamentais nesta área.

Uma das grandes limitações na valorização dos produtos naturais prende-se com a falta de conhecimento e controlo da sua composição. É fundamental caracterizar para valorizar. O desenvolvimento de métodos rápidos, simples e fiáveis representarão seguramente uma importante linha de acção nesta área, contribuindo para a valorização dos produtos vegetais como matéria-prima e como produto final para consumo, além de que aumenta a confiança do mercado. O perfil metabólico volátil que compreende informação de natureza qualitativa e/ou quantitativa sobre um conjunto de metabolitos de um produto, pode ser usado para extrair informação útil para estabelecer biomarcadores varietais, origem geográfica, e controlar práticas agrícolas ou processos industriais, entre outros. Seguidamente descrevem-se alguns exemplos.

A produtividade e qualidade do tomate (*Solanum lycopersicum*) dependem largamente da quantidade e tipo de metabolitos produzidos. O estudo recente sobre o perfil metabólico do tomate abriu a possibilidade de investigar os mecanismos de regulação metabólica que afectam a produtividade e qualidade do fruto [27]. O estabelecimento do perfil metabólico volátil da maçã McIntosh (*Malus domestica* Borkh.) permitiu avaliar a sua resistência a vários agentes patogénicos

e definir marcadores voláteis associados às diferentes doenças que se podem desenvolver na maçã. Este tipo de informação é muito útil para os armazenistas de frutos, os quais podem detectar maçãs afectadas ainda numa fase precoce [28]. A definição do perfil das uvas em compostos monoterpénicos por SPME/GCxGC-TOFMS abre a possibilidade de usar estes compostos como marcadores varietais, uma vez que estes compostos são metabolitos secundários cuja síntese é codificada por genes relacionados com a variedade [14]. O estabelecimento do perfil metabólico volátil de variedades de *Vitis vinifera* L. permitiu identificá-la como fonte potencial de compostos sesquiterpénicos [17-19], os quais apresentam inúmeros efeitos benéficos para a saúde. Por outro lado, têm sido desenvolvidas metodologias rápidas para análise dos compostos voláteis emitidos por alimentos, baseadas em SPME/MS-MVA, as quais permitem obter em poucos minutos impressões digitais metabólicas, que podem ser usadas para rapidamente classificar amostras, prever características sensoriais ou estimar o impacto de processos tecnológicos [20].

NOTAS FINAIS

Os compostos voláteis emitidos pelos alimentos de origem vegetal representam, sem dúvida, uma fonte imensa de informação. O recurso a metodologias que combinam a micro-extracção em fase sólida com a cromatografia em fase gasosa (nas várias vertentes, GC-MS, GCxGC-TOFMS, e outras) apresenta-se como uma abordagem muito adequada para a análise directa (compostos libertados para o espaço de cabeça) de matrizes sólidas complexas e heterogéneas, como é o caso das matrizes vegetais, sem recurso a etapas prévias de preparação da amostra. Considerando a multiplicidade e complexidade de dados obtidos a partir destas metodologias, é crucial o recurso a ferramentas avançadas de análise multivariada para tratamento de dados de forma a criar bases de dados e extrair informação estruturada. A aplicação destas metodologias é extensível a outro tipo de matrizes além dos alimentos. Por exemplo, o estudo das moléculas voláteis sinalizadoras emitidas por microorganismos permite avaliar e controlar a sua patogenicidade (capacidade de um agente

biológico causar doença em um hospedeiro) [29]. Na área da higiene ocupacional e segurança no trabalho, têm sido realizados vários estudos envolvendo a análise dos compostos voláteis presentes no ar ambiente, emitidos a partir dos materiais de revestimento das superfícies, bombas e óleos dos equipamentos, colas, polímeros, etc [30]. Para finalizar, refere-se uma aplicação muito interessante que se prende com a análise dos compostos voláteis libertados no ar exalado. O estudo da composição volátil do ar exalado como metodologia rápida e não invasiva é uma área em franco desenvolvimento. Com este tipo de abordagem podem-se estabelecer biomarcadores de doenças, os quais poderão vir a ser usados como meio de diagnóstico, ou de acompanhamento do desenvolvimento da doença e monitorização de terapias [31]. Exemplos de biomarcadores de doenças são: a acetona na diabetes, óxido nítrico na asma, alcanos e metilalcanos no cancro da mama e dos pulmões.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Voilley, P. Etiévent, *Flavour in Food*, Woodhead Publishing in Food Science, Technology and Nutrition, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, USA (2006) Cap 6, 117-132.
- [2] M.A. Coimbra, S.M. Rocha, A.S. Barros, *Methodologies for improved quality control assessment of food products*, in *Advances in Food Diagnostics*, F. Toldrá e L. Nollet Eds, Blackwell Publishing, Iowa, USA (2007) Cap 2, 11-47.
- [3] H.F. Linskens, J.F. Jackson, *Plant Volatile Analysis*, in *Modern Methods of Plant Analysis*, Springer-Verlag, Berlin, Alemanha (1997) Cap. 19.
- [4] D-W. Lou, X. Lee, J. Pawliszyn, *Journal of Chromatography A* **1201** (2008) 228-234.
- [5] E. Coelho, R. Perestrelo, N. Neng, J.S. Câmara, M.A. Coimbra, J.M.F. Nogueira, S.M. Rocha, *Analytica Chimica Acta* **624** (2008) 79-89.
- [6] E. Coelho, M.A. Coimbra, J.M.F. Nogueira, S.M. Rocha, *Analytica Chimica Acta* **635** (2009) 214-221.
- [7] F.M. Musteata, J. Pawliszyn, *Trends in Analytical Chemistry* **26** (2007) 36-45.
- [8] J. Pawliszyn, *Journal of Chromatographic Science* **38** (2000) 270-278.
- [9] S. Rocha, V. Ramalheira, A. Barros, I. Delgadillo, M.A. Coimbra, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49** (2001) 5142-5151.

- [10] F.M. Musteata, J. Pawliszyn, *Trends in Analytical Chemistry* **26** (2007) 36-45.
- [11] K. Dettmer, P.A. Aronov, B.D. Hammock, *Mass Spectrometry Reviews* **26** (2007) 51-78.
- [12] T. Górecki, O. Panić, N. Oldridge, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* **29** (2006) 1077-1104.
- [13] J. Zrostlíková, J. Hajšlová, T. Čajka, *Journal of Chromatography A* **1019** (2003) 1738-186.
- [14] S.M. Rocha, E. Coelho, J. Zrostlíková, I. Delgadillo, M.A. Coimbra, *Journal of Chromatography A* **1161** (2007) 292-299.
- [15] S.F.A.R. Reis, S.M. Rocha, A.S. Barros, I. Delgadillo, M.A. Coimbra, *Food Chemistry* **113** (2009) 513-521.
- [16] C. Nunes, M.A. Coimbra, J. Saraiva, S.M. Rocha, *Food Chemistry* **111** (2008) 897-905.
- [17] S.M. Rocha, E. Coelho, J. Vinholes, M.A. Coimbra, "Grapes and wine from *Vitis vinifera* L. as a potential source of sesquiterpenoids", in Natural Products, Series Recent Progress in Medicinal Plants, Editora Studium Press LLC, Huston, Texas, USA, (2006) Vol.15, Cap. 12, 253-272.
- [18] E. Coelho, S.M. Rocha, I. Delgadillo, M.A. Coimbra, *Analytica Chimica Acta* **563** (2006) 204-214.
- [19] E. Coelho, S.M. Rocha, A.S. Barros, I. Delgadillo, M.A. Coimbra, *Analytica Chimica Acta* **597** (2007) 257-264.
- [20] S.M. Rocha, P. Coutinho, A. Barros, I. Delgadillo, M.A. Coimbra, *Journal of Chromatography A* **1114** (2006) 188-197.
- [21] S. Rocha, L. Maeztu, A. Barros, C. Cid, M.A. Coimbra, *Journal of the Science of Food and Agriculture* **84** (2004) 43-51.
- [22] S.M. Rocha, P. Coutinho, I. Delgadillo, A. Dias Cardoso, M.A. Coimbra, *Journal of the Science of Food and Agriculture* **85** (2005) 199-205.
- [23] P.V. Neto, S.M. Rocha, A.J.D. Silvestre, *Journal of the Science of Food and Agriculture* **87** (2007) 632-640.
- [24] S. Rocha, I. Delgadillo, A.J. Ferrer Correia, A. Barros, P. Wells, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46** (1998) 145-151.
- [25] R. Aparicio, S. Rocha, I. Delgadillo, M.T. Morales, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48** (2000) 853-860.
- [26] D. Ryan, K. Robards, *Separation & Purification Reviews* **35** (2006) 319-356.
- [27] Y. Iijima, K. Aoki, *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science* **78** (2009) 14-22.
- [28] A. Vikram, B. Prithviraj, H. Hamzehzarghani, A. Kushalappa, *Journal of the Science of Food and Agriculture* **84** (2004) 1333-1340.
- [29] M. Martins, M. Henriques, J. Azeredo, S.M. Rocha, M.A. Coimbra, R. Oliveira, *Eukaryotic Cell* **6** (2007) 2429-2436.
- [30] L.A. Coelho, Z.L. Cardeal, *Journal of Chromatography B* **853** (2007) 1-9.
- [31] N.M. Grob, M. Aytikin, R.A. Dweik, *Journal of Breath Research* **2** (2008) 1-18.

ACTUALIDADE CIENTÍFICA

INOVAÇÕES DE 2008

A revista *Science* de 19 de Dezembro 2008 elegeu as inovações ("breakthroughs") de 2008. A "reprogramação de células" foi eleita a inovação de 2008 e nove outras inovações foram colocadas em segundo lugar.

1. Reprogramação de células: Com a introdução de genes que retrocedem o relógio do desenvolvimento de células, os investigadores estão a conseguir obter conhecimentos sobre os processos celulares subjacentes às doenças e sobre a biologia de como uma célula decide o seu destino. Os cientistas conseguiram retirar células da pele de pacientes sofrendo de várias doenças e reprogramá-las para células estaminais. Este feito pode também constituir um passo importante no longo percurso para tratar doenças com células do próprio doente. As células estaminais têm a capacidade de se renovarem e de se diferenciarem numa variedade de células especializadas. Há duas fontes de células estaminais: as embrionárias e as encontradas nos tecidos adultos. Num embrião em desenvolvimento as células estaminais podem diferenciar-se para formar todos os tecidos embrionários. O isolamento de células estaminais a partir de embriões implica a sua destruição, razão pela qual tem havido uma enorme controvérsia a nível mundial sobre a investigação deste tipo de células. Por isso, os cientistas têm vindo a estudar alternativas. As células estaminais adultas funcionam como um sistema reparador, podem dividir-se e criar outras células

como elas ou mais diferenciadas. Tem havido um enorme esforço para compreender a capacidade de se dividirem ou de se autorrenovarem e qual o seu potencial de diferenciação. Estas células estaminais adultas pluripotentes podem ser encontradas no sangue do cordão umbilical. A preservação criogénica do cordão umbilical é actualmente uma área de grande potencial comercial. Os cientistas conseguiram, primeiro em células de rato e mais recentemente em células humanas, com a introdução de genes em células adultas, crescer células que se assemelham a células estaminais embrionárias. Estas foram designadas de células estaminais pluripotentes. Foi possível mostrar que células adultas podem assim ser reprogramadas para formarem células especializadas. Estes resultados são surpreendentes porque as células especializadas adultas quase nunca mudam de percurso, ou seja, não mudam por exemplo de células musculares para células pulmonares. Contudo, para este processo se tornar útil, necessita ser muito mais eficiente. Na maioria das experiências conseguiram-se apenas reprogramar menos de uma célula em 10000!

2. Observação de exoplanetas: Os astrónomos têm procurado outros planetas que orbitem em torno de outras estrelas, que não o Sol. A procura destes planetas exteriores aos sistema solar tem por objectivo detectar planetas habitáveis (ou habitados). Para tal, os astrónomos necessitam ver o seu alvo. Contudo, as detecções de exoplanetas (mais de 300) têm sido feitas de forma indirecta: ou através dos efeitos dos seus

campos gravíticos sobre as estrelas próximas ou quando estes, durante a sua órbita em torno da estrela, provocam oscilações da luz total que os telescópios recebem do conjunto da estrela e planeta. Neste último caso, a passagem da luz da estrela através da atmosfera do planeta pode revelar a sua composição. De facto, água, metano e dióxido de carbono têm sido detectados nestas experiências. Contudo, os planetas que, com a tecnologia actual, podem, por esta via, ser caracterizados dificilmente serão propícios à sustentação de vida. Assim, só resta a detecção directa dos exoplanetas. De facto, nos últimos meses, foram observados directamente, pela primeira vez, meia dúzia de candidatos, alguns dos quais confirmando observações indirectas anteriores. Este avanço resultou do desenvolvimento de grandes telescópios e das tecnologias para separar a luz que vem do exoplaneta da da estrela em torno da qual orbita.

3. Genes do cancro: Os investigadores centraram a atenção sobre o ADN errante que conduz ao crescimento descontrolado das células dos tumores. Estas células possuem erros genéticos que destroem processos celulares cruciais, removendo os travões da divisão celular. Com a conclusão do genoma humano e com sequenciações mais baratas, os cientistas podem agora estudar de forma sistemática muitos genes de células cancerosas, procurando identificar as alterações que métodos anteriores não detectaram. Desta forma, e em particular para cancros mais mortíferos, os cientistas têm podido construir um catálogo de

genes de cancro, que tem revelado uma enorme complexidade, sugerindo que os tratamentos que atacam os percursos biológicos têm maior potencial do que as drogas que atacam genes específicos.

4. Novos supercondutores de elevada temperatura:

Os físicos descobriram uma segunda família de supercondutores de elevada temperatura crítica, materiais que podem transportar corrente eléctrica sem resistência a temperaturas bastante acima do zero absoluto. Em Fevereiro de 2008, um grupo de cientistas japoneses reportou a observação de supercondutividade até uma temperatura crítica de 26 kelvin no óxido $\text{LaFeAsO}_{(1-x)\text{F}_x}$. A este primeiro anúncio seguiram-se, no espaço de 3 meses, outros anúncios de grupos chineses que, com substituição do lantânio por outros elementos, conseguiram subir o valor da temperatura crítica até 55K. O valor máximo situa-se a 56 K. Este valor é, contudo, inferior ao valor record de 138K observado na outra família de supercondutores de elevada temperatura crítica – os cerâmicos à base de óxido de cobre, descobertos em 1986 por Bednorz e Müller (descoberta galar-dada com o Prémio Nobel da Física de 1987). Esta descoberta causou sensação porque pode ajudar a resolver o mistério que ainda perdura sobre o mecanismo responsável pela ocorrência de supercondutividade nos óxidos de cobre ou pode, em alternativa, adensar o mistério se se vier a verificar que o mecanismo é diferente.

5. Observação de proteínas em acção:

Os cientistas debatiam há muito a forma como as proteínas se ligam aos seus alvos. Muitos pensam que a forma de uma molécula alvo determina a adopção, pela proteína de uma conformação complementar. Porém, é também possível que as proteínas em solução vão serpenteando, assumindo várias conformações, até que uma se adapte ao alvo. Estudos computacionais realizados na Alemanha e nos Estados Unidos forneceram evidência que mostra que uma proteína parece dançar entre muitas conformações. Uma outra equipa de investigadores norte-americanos seguiu proteínas individuais e descobriu que um único acontecimento molecular, aleatório, pode mudar uma célula bacteriana de um estado metabólico para outro.

6. Água para queimar:

As fontes de energia renováveis, como a eólica e a solar, são muito promissoras. São abundantes, sem carbono, e os seus preços continuam a diminuir. Contudo, não existe uma forma eficiente de armazenar, à escala industrial, o excesso de electricidade. Foi anunciado, por investigadores norte-americanos, a descoberta de um catalisador que usa electricidade para decompor a água em oxigénio e hidrogénio. O hidrogénio pode depois ser queimado ou usado em pilhas de combustível para gerar electricidade. Este catalisador, uma mistura de cobalto e fósforo, pode permitir substituir a platina, rara e muito cara, que há muito se sabe ser capaz de decompor a água. Apesar de a velocidade de reacção com este novo catalisador ser demasiado bai-

xa para uso industrial, a possibilidade de usar um metal mais barato e abundante, permite perspectivar a possibilidade de as energias renováveis poderem ser usadas em qualquer lugar a qualquer hora.

7. Vídeo de um embrião:

A dança das células que acompanha a transformação de um ovo fertilizado num organismo está no centro da biologia do desenvolvimento. Contudo, a maioria dos microscópios apenas permite obter vislumbres parciais do processo. Cientistas alemães conseguiram agora visualizar o *ballet* com detalhe sem precedentes, usando um novo microscópio que usa um feixe laser para varrer um espécime vivo, captando imagens reais e evitando os danos causados pela luz que nos equipamentos anteriores limitava as observações a algumas horas. Os investigadores filmaram e analisaram filmes que mostram os movimentos de cerca de 16000 células que formam o embrião de um peixe zebra ao fim de um dia de desenvolvimento. Foi também possível observar uma estirpe mutante de peixe muito conhecida, revelando, pela primeira vez, o que de facto ocorre de “errado” durante o desenvolvimento do embrião.

8. Gordura de uma cor diferente:

A gordura, como se conhece desde há cerca de 400 anos, pode ser branca ou castanha. A gordura branca, é o chumaço que armazena energia e que incomoda médicos e dietistas. Se a gordura branca é uma colcha alchoçada, a gordura castanha é um cobertor eléctrico. Devido à presença de muitas mitocôndrias, são queimadas moléculas de gordura para gerar calor. Os cientistas admitiram, há muito, que ambas as variedades derivavam do mesmo tipo de células progenitoras. Um grupo de cientistas norte-americanos descobriu agora que a gordura castanha podia ser convertida em músculo e vice-versa. Esta descoberta pode permitir um progresso significativo no desenvolvimento de tratamentos contra a obesidade que destruam a gordura branca, quer promovendo a actividade de células castanhas pré-existentes que queima gordura quer transplantando novas células.

9. Previsão da massa do protão:

Foi possível calcular com precisão a massa do protão e de outras partículas feitas de quarks e glúões. Os valores não são novos: experimentalistas foram capazes de pesar um protão há cerca de um século. Contudo, estes novos resultados mostram que os físicos podem finalmente fazer cálculos precisos da força forte ultracomplexa que liga os quarks. Os protões são constituídos por três quarks com glúões movendo-se entre eles para transmitir a força forte. Devidos às incertezas da Mecânica Quântica, inúmeros glúões e pares quark-antiquark são criados e “destruídos” num protão num frenesim que é quase impossível de analisar mas que produz 95% da massa do protão. Um grupo de cientistas franceses, alemães e húngaros foi agora capaz de calcular a massa do protão e de outras partículas com uma precisão de cerca de 2%. Estes resultados mostram que os físicos conseguem finalmente lidar com a força forte.

10. Vulgarização da sequenciação: O desenvolvimento de novas tecnologias de sequenciação, mais rápidas e baratas do que as usadas na primeira decifração do genoma humano, está a provocar uma explosão nesta área. Foram decifrados os genomas de um urso das cavernas, de um Neandertal e 70% do genoma global de um mamute.

Fenómeno do ano LHC.

Em Setembro de 2008, os primeiros feixes circularam no *Large Hadron Collider*, LHC (Grande Colisionador de Hadrões). Apesar de o seu funcionamento ter sido interrompido alguns dias após a inauguração, este feito posicionou a Europa numa posição de topo na área da Física e mostrou a sua ambição e sucesso na construção de grandes infraestruturas científicas. Note-se, em particular, que a construção de uma infraestrutura semelhante nos EUA (*Superconducting Super Collider*) foi cancelada em 1993. É ainda de assinalar o sucesso do CERN, enquanto modelo de um laboratório Pan-Europeu. Outra prova do empenho europeu foi a decisão de acolher a construção em Cadarache, França, do ITER, o projecto mundial de construção de um reactor que pretende demonstrar que a fusão nuclear é uma fonte de energia viável. O plano de construções de grandes infraestruturas elaborado pelo ESFRI (*European Strategy Forum on Research Infrastructures*) e publicado em 2006 enumera 35 projectos. Embora a UE não disponha dos fundos necessários à sua construção, decidiu no entanto avançar com estudos de *design* preliminares, de modo a colocar os projectos numa situação em que possam ser objecto de uma decisão política.

Colapso do ano. Crise financeira.

A baixa repentina de vendas que se tornou numa contracção do crédito e no outono de 2008 numa crise financeira global deixa uma grande mancha no desempenho económico de 2008 e consequências que, tudo aponta, se farão sentir nos próximos anos. O pânico atingiu as bolsas mundiais, companhias de investimento entraram em colapso e grandes empresas e indústrias atravessam graves crises ou entraram mesmo em processos de falência. Felizmente a investigação científica não sentiu ainda um impacto directo mas os cientistas sentem, como todos, as consequências desta crise e os orçamentos para a ciência podem vir a sofrer cortes. Empresas que necessitam de capital para desenvolver novas tecnologias estarão sem dinheiro, projectos para o desenvolvimento de energias serão certamente atrasados e universidades e laboratórios financiados pelo estado irão certamente reduzir gastos em novas instalações e, porventura, em contratações.

JM

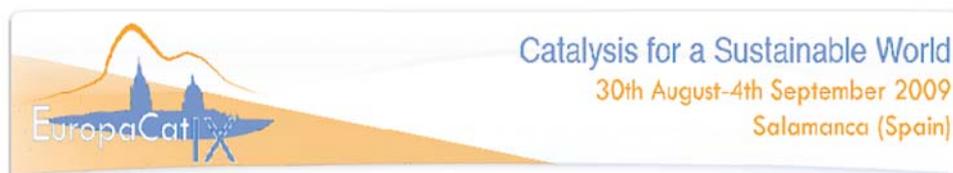
12TH EUChEMS INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMISTRY AND THE ENVIRONMENT
14-17 JUNHO 2009 EM ESTOCOLMO, SUÉCIA



Realiza-se em Estocolmo, Suécia, entre 14 e 17 de Junho de 2009, a 12^a Conferência Internacional EuCheMS sobre Química e o Ambiente.

O programa da conferência está organizado de forma a cobrir de uma forma alargada a ciência relacionada com a Química e o Ambiente, focando nomeadamente os seguintes temas: (i) metodologia analítica, (ii) química atmosférica, (iii) química sustentável, (iv) química inorgânica ambiental, (v) química orgânica ambiental, (vi) toxicologia química ambiental, (vii) ferramentas computacionais para a avaliação de riscos químicos e (viii) química na conservação, arqueologia e arte.

E: ulrika@chemsoc.se URL: www.chemsoc.se/sidor/KK/icce2009.htm



EUROPACAT IX - CATALYSIS FOR A SUSTAINABLE WORLD
30 AGOSTO- 4 SETEMBRO 2009 EM SALAMANCA, ESPANHA

A Sociedade Portuguesa de Química, através da Divisão de Catálise e Materiais Porosos, co-organiza, com a Sociedade Espanhola de Catálise, a EuropaCat IX, que se realiza em Salamanca, Espanha, entre 30 de Agosto e 4 de Setembro de 2009. Este evento pretende continuar a ser um fórum de referência de divulgação dos avanços na investigação sobre catálise e tecnologias catalíticas, necessários ao desenvolvimento sustentável da Federação Europeia das Sociedades de Catálise (EFCATS).

O conceito científico, Catálise para um Mundo Sustentável, foi escolhido com a percepção de que um número considerável de contribuições científicas está enquadrado nas seguintes categorias: novos processos mais limpos e novos catalisadores mais selectivos conducentes à minimização de subprodutos, incluindo catálise homogénea e enzimática; eliminação de poluentes e/ou produtos indesejados; novos vectores energéticos e o uso racional de energia; e síntese, caracterização e recuperação de catalisadores. Estão previstas as seguintes contribuições científicas: 6 lições plenárias, 28 lições *keynote*, 188 apresentações orais e 3 sessões de posters. Estão confirmadas as lições plenárias proferidas pelos seguintes oradores: M. S. Rigutto, *Shell Research and Technology Centre*, Amesterdão, Holanda (Tópico: "Present and future challenges in refining and petrochemistry"); P. T. Anastas, *Yale University*, EUA (Tópico: "Green chemistry"); E. Iglesia, *University of California at Berkeley*, EUA (Tópico: "Kinetics, reaction mechanisms and active sites"); J. Lercher, *Technical University of Munich*, Alemanha (Tópico: "Activation of alkanes"); e P. Gallezot, *IRCELYON*, França (Tópico: "Biomass to chemicals").

Informações adicionais e detalhadas sobre o evento podem ser obtidas na respectiva página *Web*.

E: europacat.secretariat@universitas.usal.es URL: www.europacat2009.eu

GLUPOR 8 - 8TH INTERNATIONAL MEETING OF THE PORTUGUESE CARBOHYDRATE GROUP
6-10 SETEMBRO 2009 EM BRAGA



Os encontros internacionais do Grupo de Carbohidratos da Sociedade Portuguesa de Química (mais conhecidos por GLUPORs) iniciaram-se em 1995 (GLUPOR 1). A multidisciplinaridade que os caracteriza permitiram tornar estes eventos numa oportunidade de reunião bienal de investigadores nacionais e internacionais a trabalhar em qualquer tema relacionado com a química dos carbohidratos para apresentarem e discutirem os desenvolvimentos mais recentes.

O GLUPOR 8 irá realizar-se em Braga entre 6 e 10 de Setembro de 2009. Esta edição pretende manter a multidisciplinaridade dos encontros anteriores, garantindo a participação de especialistas de diferentes áreas da glicociência, com lições plenárias de interesse relevante. O programa científico compreende ainda lições convidadas e comunicações orais e em poster. Para informações mais completas sobre o evento, consultar a respectiva página *web*.

E: glupor8@quimica.uminho.pt URL: www.glupor8.quimica.uminho.pt

II HANDS-ON COURSE IN PROTEINS AND PROTEOMICS
7-19 SETEMBRO 2009 NA CAPARICA

O Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa organiza o 2º curso prático sobre proteínas e proteómica. Os principais temas a abordar incluem: (i) purificação de proteínas, (ii) cristalografia de raios-X de proteínas, (iii) RMN de proteínas, (iv) espectrometria de massa de proteínas e (v) electroquímica de proteínas. O objectivo global do curso é fornecer a cada aluno conhecimento fundamental e experiência prática necessária que lhe permita realizar e analisar experiências com proteínas, desde a sua purificação e identificação, a informação estrutural, e aprender como identificar novas oportunidades na aplicação de estudos relacionados com proteínas na sua própria investigação.

E: jlcapelom@dq.fct.unl.pt URL: www.dq.fct.unl.pt/master



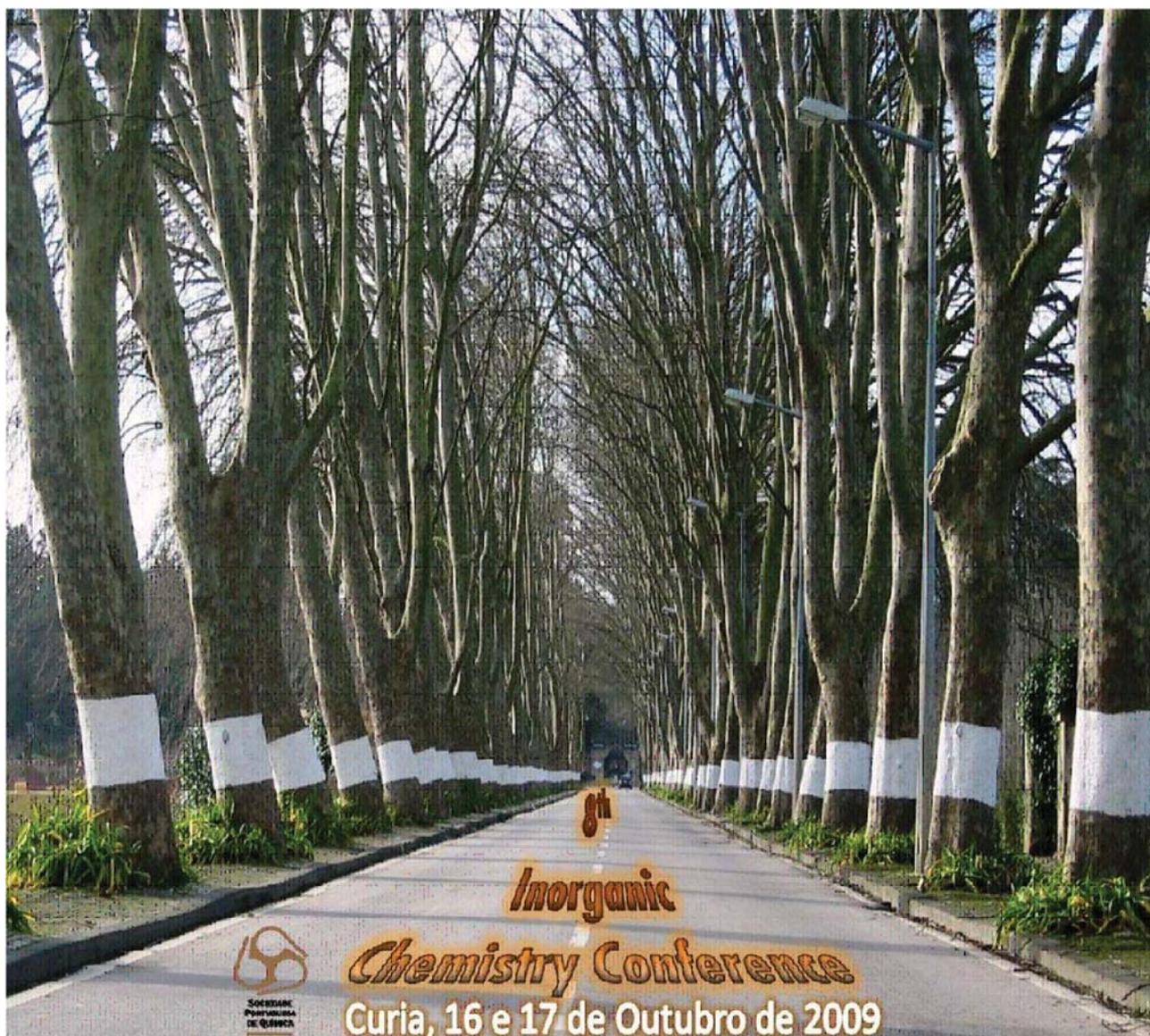
XIII ENCONTRO NACIONAL DE EDUCAÇÃO EM CIÊNCIAS (ENEC) - EDUCAÇÃO E FORMAÇÃO:
CIÊNCIA, CULTURA E CIDADANIA
24-26 SETEMBRO 2009 EM CASTELO BRANCO

O XIII Encontro Nacional de Educação em Ciências (XIII ENEC), nesta edição com o tema central *Educação e Formação: Ciência, Cultura e Cidadania*, irá decorrer em Castelo Branco, entre 24 e 26 de Setembro de 2009, dando assim continuidade a uma vontade de reunir a comunidade de Investigação em Educação em Ciências, periodicamente, de dois em dois anos e, alternadamente, numa Universidade e num Politécnico. A par do aprofundamento de conhecimento, teórico e prático, da criação de laços de convivialidade e de troca de experiências, estes Encontros têm vindo a afirmar-se como importantes oportunidades na partilha e debate de informação, na discussão de problemas de investigação, na elaboração de projectos comuns e na partilha de situações de prática. As contribuições apresentadas serão organizadas em Actas e distribuídas a todos os participantes. Informações mais detalhadas estão disponíveis no sítio da internet do Encontro.

E: enec2009@ese.ipcb.pt URL: enec2009.ese.ipcb.pt

8ª CONFERÊNCIA DE QUÍMICA INORGÂNICA
16-17 OUTUBRO 2009 NA CURIA

A Divisão de Química Inorgânica da Sociedade Portuguesa de Química, em colaboração com o Laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro, organiza a 8ª Conferência de Química Inorgânica, que irá decorrer este ano no coração da Bairrada, na Curia, durante os dias 16 e 17 de Outubro. Trata-se de uma excelente oportunidade para se discutirem temas actuais de Química Inorgânica e suas implicações em outras áreas científicas, aproveitando um local aprazível e propício à reflexão.



Entre os vários temas a abordar a organização destaca: Química de Materiais e Nanociências, Compostos Organometálicos, Catálise, Compostos Inorgânicos e Energia, Metais em Sistemas Biológicos e Medicina. A conferência conta com um excelente painel de palestrantes convidados, entre os quais os cientistas europeus Bruno Chaudret (Prémio Sir Geoffrey Wilkinson 2009), com uma contribuição que aborda a aplicação de compostos organometálicos na síntese de nanomateriais magnéticos, e Tamás Kiss, cuja palestra irá focar estudos actuais em química bio-inorgânica. Para além das palestras convidadas dos cientistas João Rocha (materiais híbridos funcionais), Joaquim Faria (fotocatálise), Joaquim Marçalo (química de elementos do bloco-f) e Olga Iranzo (design de metalo-péptidos), o programa conta com várias comunicações orais e escritas apresentadas pelos conferencistas.

E: 8confqi@dq.ua.pt URL: www.spq.pt/eventos/8confqi



**3RD INTERNATIONAL CONGRESS OF ENERGY AND ENVIRONMENT ENGINEERING AND MANAGEMENT
25-27 NOVEMBRO 2009 EM PORTALEGRE**

O 3º Congresso Internacional sobre Energia e Engenharia e Gestão Ambiental, organizado pelo Instituto Politécnico de Portalegre e pela Universidade de Extremadura, realiza-se em Portalegre, entre 25 e 27 de Novembro de 2009. Tem como objectivo principal reunir académicos, investigadores e profissionais de empresas dos sectores Energético e Ambiental, e promover a partilha de experiências, novos conhecimentos e projectos sobre o uso racional e eficiente da Energia e dos Sistemas de Conversão Energética, bem como analisar diferentes soluções de redução do impacto causado pelos sistemas energéticos no ambiente e sua preservação. De modo a tornar o congresso o mais abrangente possível, este está estruturado em seis áreas científicas diferentes, nomeadamente: (i) instalações energéticas, (ii) energias renováveis, (iii) engenharia e gestão ambiental, (iv) electromecânica, (v) materiais e (vi) engenharia de projectos. Os autores de comunicações consideradas de elevada qualidade terão a possibilidade de submeter os seus trabalhos para publicação em revistas de circulação internacional (*Fuel Processing Technology* e *Avanced Materials Research*).

E: ciiem@estgp.pt URL: www.ciiem.com.pt

**6º ENCONTRO NACIONAL DE CROMATOGRAFIA
7-9 DEZEMBRO 2009 NO FUNCHAL**

O 6º Encontro Nacional de Cromatografia realizar-se-á nos dias 7, 8 e 9 de Dezembro de 2009, na cidade do Funchal. O programa inclui conferências plenárias e sessões de apresentação de comunicações orais e painéis, sobre aspectos nas seguintes áreas: (i) preparação de amostras, (ii) sistemas de amostragem, (iii) tecnologia de colunas, (iv) cromatografia gasosa e líquida, (v) cromatografia multidimensional, (vi) cromatografia enantioselectiva, (vii) electromigração, (viii) sistemas de detecção, (ix) técnicas hífenadas – GC-MS, LC-MS, GCxGC, (x) análise vestigial e (xi) validação de métodos. A Comissão Científica aceitará, para apreciação, resumos de comunicações focando aspectos científicos e tecnológicos em temas actuais relacionados com técnicas cromatográficas e electroforéticas. As comunicações aceites constarão de um livro de Actas e/ou suporte informático, que será entregue aos participantes durante a Recepção do Encontro. Mais informações, incluindo as datas limites para o envio de resumos e para a inscrição no encontro, serão oportunamente divulgadas no *site* em preparação.

E: jsc@uma.pt

14-17 Junho 2009 em Estocolmo, Suécia

12th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment
E: ulrika@chemsoc.se
URL: www.chemsoc.se/sidor/KK/icce2009.htm

14-19 Junho 2009 em Biarritz, França

CARBON 2009 - The Annual World Conference on Carbon
E: marc.monthioux@cemes.fr
URL: www.carbon2009.org

15-16 Junho 2009 em Aveiro

7º Encontro Nacional da Divisão de Química Física (9ENQF)
1st Iberian Meeting on Ionic Liquids
E: enqf@dq.ua.pt
URL: path.web.ua.pt/9enqf

15-17 Junho 2009 no Porto

15th International Conference on Composite Structures (ICCS/15)
E: ferreira@fe.up.pt
URL: paginas.fe.up.pt/~ferreira

22-25 Junho 2009 em Gotemburgo, Suécia

XVIII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry
E: eucomc18@chemsoc.se
URL: www.chemsoc.se/sidor/KK/comc18/index.htm

29 Junho-2 Julho 2009 em Barcelona, Espanha

Congreso de Métodos Numéricos en Ingeniería 2009
E: MetNum09@cimne.upc.edu
URL: congress.cimne.upc.es/MetNum09

13-15 Julho 2009 em Granada, Espanha

III Reunión Ibérica de Colóides de Interfaces (RICI)
VIII Reunión del Grupo especializado de Coloides e Interfases de las Reales Sociedades de Química y Física (GECI)
E: rici3@ugr.es * URL: rici3.ugr.es

20-24 Julho 2009 no Porto

Integrity - Reliability – Failure. Challenges and Opportunities (IRF'2009)
E: sg@fe.up.pt
URL: paginas.fe.up.pt/clme/nano2009

2-7 Agosto 2009 em Glasgow, Escócia

IUPAC 42nd Congress: Chemistry Solutions
E: iupac2009@rsc.org
URL: www.iupac2009.org

30 Agosto-4 Setembro 2009 em Salamanca, Espanha

EuropaCat IX - Catalysis for a Sustainable World
E: europacat.secretariat@universitas.usal.es
URL: www.europacat2009.eu

6-10 Setembro 2009 em Braga

GLUPOR 8 - 8th International Meeting of the Portuguese Carbohydrate Group
E: glupor8@quimica.uminho.pt
URL: www.glupor8.quimica.uminho.pt

7-19 Setembro 2009 na Caparica

II Hands-on Course in Proteins and Proteomics
E: jlcapelom@dq.fct.unl.pt
URL: www.dq.fct.unl.pt/master

9-11 Setembro 2009 em Nicosia, Chipre

2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP2)
E: eaop2@topkinisis.com
URL: www.eaop2.com

17-18 Setembro 2009 em Bragança

III Conferência Nacional em Mecânica dos Fluidos, Termodinâmica e Energia (MEFTE – BRAGANÇA 09)
E: elizabeth@ipb.pt
URL: www.mefte09.ipb.pt

24-26 Setembro 2009 em Castelo Branco

XIII Encontro Nacional de Educação em Ciências (ENEC) - Educação e Formação: Ciência, Cultura e Cidadania
E: enec2009@ese.ipcb.pt
URL: enec2009.ese.ipcb.pt

30 Setembro-3 Outubro 2009 na Caparica

5th Congress of the Portuguese Proteomics Network (ProCura)
1st International Congress on Analytical Proteomics (ICAP)
E: procura.icap@dq.fct.unl.pt
URL: www.cqfb.fct.unl.pt/Procura_ICAP

16-17 Outubro 2009 na Curia

8ª Conferência de Química Inorgânica
E: 8confqi@dq.ua.pt
URL: www.spq.pt/eventos/8confqi

17-21 Outubro 2009 na Praia da Rocha

VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design (EQUIFASE 2009)
E: equifase@fe.up.pt
URL: www.fe.up.pt/~equifase

25-28 Outubro 2009 em Delft, Holanda

11th International Symposium on Catalyst Deactivation
E: www.catdeact2009.com
URL: www.ti.kviv.be/conf/Catdeact2009

25-29 Outubro 2009 em Torremolinos, Espanha

III International Conference on Carbons for Energy Storage and Environment Protection
URL: www.cesep09.com

25-27 Novembro 2009 em Portalegre

3rd International Congress of Energy and Environment Engineering and Management
E: ciem@estgp.pt
URL: www.ciem.com.pt

7-9 Dezembro 2009 no Funchal

6º Encontro Nacional de Cromatografia
E: jsc@uma.pt

Secção compilada por Helder Gomes