

| | |
|--|----|
| EDITORIAL | 2 |
| NOTICIÁRIO SPQ | |
| Semifinais das Olimpíadas de Química Júnior 2010 | 3 |
| As Finais das Olimpíadas de Química Júnior 2010 em Coimbra | 5 |
| 2nd Portuguese Young Chemists Meeting | 7 |
| Prémio Químicos Jovens / Gradiva 2010 | 8 |
| 3rd EuCheMS Conference: "O Critério foi a Excelência" | 8 |
| Revistas Europeias | 12 |
| NOTICIÁRIO ESCOLAS | |
| Semana Cultural do Instituto D. João V: Escola Saudável – Educação e Promoção para a Saúde Louriçal 24, 25 e 26 de Março de 2010 | 13 |
| ANO INTERNACIONAL DA QUÍMICA | |
| Ano Internacional da Química/IYC 2011 – A SPQ em Acção | 15 |
| Água – Uma Solução Química | 16 |
| ENTREVISTA | |
| Kurt Wüthrich – Prémio Nobel da Química em 2002 Entrevista conduzida por Luís Mafra | 19 |
| ARTIGOS | |
| Ressonância Magnética Nuclear – Ferramenta Versátil em Química Farmacêutica e Imagiologia Médica <i>Konstatin Luzyanin e Marta Abrantes</i> | 25 |
| RMN Biomolecular – Desenvolvimentos Recentes Aplicações Modernas da RMN à Biologia <i>Sofia R. Pauleta e José J. G. Moura</i> | 31 |
| FOLHAS DE QUÍMICA | |
| Um Século de Medições de pH <i>M. Filomena Camões</i> | 39 |
| QUÍMICA E ENSINO | |
| Previsão de Curvas de Titulação (II): Ácidos Polipróticos <i>J.L.G.F.S. Costa Pereira</i> | 43 |
| ROTEIROS DE EXPLORAÇÃO | |
| Simulação "Movimentos Corpusculares": dos Estados Físicos da Matéria à Mobilidade e Agregação Corpuscular <i>Carla Morais</i> | 51 |
| DESTAQUES | 57 |
| AGENDA | 60 |

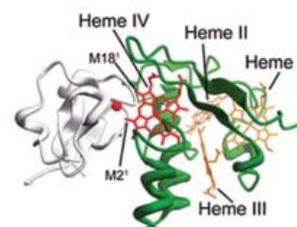
Entrevista 19

Entrevista ao Prof. Kurt Wüthrich, laureado com o Prémio Nobel da Química em 2002, pela sua contribuição na RMN de proteínas.



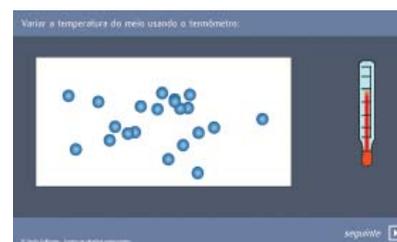
ARTIGO 31

Desenvolvimentos recentes da espectroscopia de RMN permitem a aplicação desta técnica a problemas biológicos complexos.



Roteiros de Exploração 51

Um Roteiro de Exploração para tirar o máximo proveito de um recurso educativo digital sobre simulação de "movimentos corpusculares".





Helder Gomes
bquimica@ipb.pt
www.spq.pt

Este é o primeiro número da nova equipa editorial do QUÍMICA que aceitou o desafio de dar continuidade a este projecto, procurando manter o nível de qualidade a que fomos habituados pelo Prof. Jorge Morgado, a quem aproveitei para agradecer o sucesso desejado e todo o empenho e disponibilidade mostrados na transição da pasta. Para marcar a mudança, o aspecto gráfico do QUÍMICA surge renovado, esperamos que do vosso agrado. A missão é de responsabilidade e de exigência, mas simultaneamente também, aliciente, aproximam-se efemérides e oportunidades importantes para fortalecer a importância da Química e da SPQ na Sociedade.

2011 foi declarado pela UNESCO e pela IUPAC como Ano Internacional da Química (IYC 2011), uma celebração Mundial que deverá ser aproveitada para destacar esta disciplina como a principal ferramenta para fazer face aos desafios que se colocam actualmente à Humanidade: a investigação e o desenvolvimento de novas fontes de energia renováveis, o aumento da disponibilidade de alimentos para o combate à fome, e a exploração de recursos numa forma sustentável, para destacar alguns. Os preparativos para a comemoração do IYC 2011 já se iniciaram e os projectos de actividades multiplicam-se. A SPQ irá contribuir para esta grande celebração e encontra-se a delinear um programa ambicioso e, que se deseja, marcante. Procuraremos nas páginas do QUÍMICA dar a conhecer todos os desenvolvimentos que irão sendo tornados públicos, quer por iniciativa da SPQ, que por iniciativas de Departamentos, Escolas e outras entidades público-privadas. Para tal criamos uma nova secção dedicada especialmente ao IYC 2011, inaugurada pela Secretário Geral da SPQ que nos fornece uma antevisão das actividades em preparação. Informamos ainda sobre os avanços do Comité para o Ensino da Química da IUPAC no sentido de organizar uma Experiência Química Global dedicada ao tema da Água. 2011 é também o ano em que a SPQ comemora os 100 anos da sua existência. Foi precisamente no dia 28 de Dezembro de 1911, que a SPQ foi fundada por um pequeno grupo de cientistas portugueses, o mais ilustre dos quais terá sido Ferreira da Silva que foi, também, o seu primeiro presidente. Para comemorar esta importante efeméride, a SPQ está a elaborar um plano de actividades, cujos detalhes pretendemos fazer-lhe chegar até si nos próximos números do QUÍMICA.

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é tema de capa deste número. Aproveitando a presença no 2º Encontro de Químicos Jovens, realizado no passado mês de Abril em Aveiro, do laureado com o Prémio Nobel da Química em 2002, Prof. Kurt Wüthrich, pelo seu trabalho de desenvolvimento de técnicas de espectroscopia de RMN para determinação de estruturas tridimensionais de macromoléculas biológicas em solução, publicamos uma entrevista exclusiva realizada a este eminente cientista, que nos relata algumas etapas do percurso que o levou ao sucesso e transmite alguns conselhos importantes aos Jovens que desejam seguir uma carreira de investigação de topo na área da Química. Para complementar a temática pode encontrar também no interior deste fascículo dois artigos sobre RMN, que nos descrevem os princípios básicos desta técnica e seus desenvolvimentos e aplicações nas áreas da Química Farmacéutica, Imagiologia Médica e RMN Biomolecular.

Completam este número um apontamento histórico sobre os 100 anos de medidas de pH (mais uma efeméride marcante), um artigo sobre a previsão de curvas de titulação de ácidos polipróticos (a extensão do método numérico aplicado a ácidos monoprotóticos publicado no QUÍMICA 112), um roteiro de exploração sobre simulação de movimentos corpusculares (um instrumento de potenciação pedagógica de recursos educativos para ser usado por alunos do ensino básico em sala de aula) e um conjunto de notícias e actualidades que, esperamos, julguem interessantes.

Termino este editorial, desejando-vos uma boa leitura, mas desafiando-vos igualmente a contribuir activamente para a continuidade deste projecto.

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 117, Abril – Junho 2010

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

Editor
Helder Gomes

Editores-Adjuntos
Carlos Baleizão, Carlos Folhadela,
Joana Amaral, João Paiva

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

Colaboram neste número
Ana Vaz Pinto (AVP), Frederico Ferreira (FF),
Joana Niz Ribeiro (JNR), João Sérgio Seixas
de Melo (JSSM), Maria João Sottomayor (MJS),
Mariana Sardo (MS), Paulo Brito (PB),
Pedro Góis (PG), Pedro Vaz Pinto (PVP),
Sérgio Santos (SS), Vânia Calisto (VC)

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

Design Gráfico e Paginação
Paula Martins

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

Tiragem
1800 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 no fascículo Outubro-Dezembro de cada ano e no sítio *web* da SPQ.

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

SEMIFINAIS DAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA JÚNIOR 2010

Decorreram no dia 17 de Abril de 2010, em diversas Universidades de norte a sul do país, as semifinais das Olimpíadas de Química Júnior (OQJ). A iniciativa, organizada pela Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) em conjunto com diversos Departamentos das Universidades intervenientes, contou com uma forte afluência por parte dos alunos do ensino básico (8º e 9º anos de escolaridade). Este ano participaram 579 equipas, correspondendo a um total de 1737 alunos, distribuídos da seguinte forma: 161 equipas em Lisboa (Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e Instituto Superior Técnico), 41 equipas no Porto (Faculdade de Ciências da Universidade do Porto), 85 equipas em Aveiro (Universidade de Aveiro), 38 equipas em Faro (Universidade do Algarve), 59 equipas na Covilhã (Universidade da Beira Interior), 69 equipas em Coimbra (Universidade de Coimbra), 75 equipas em Braga (Universidade do Minho) e 51 equipas em Vila Real (Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro).

De uma forma geral, as provas realizadas nas diversas Universidades englobaram uma componente teórica e outra prático-laboratorial. Em várias Universidades, enquanto os alunos participantes se encontravam atarefados na realização das provas, os respectivos Professores acompanhantes foram convidados a participar em actividades ou a assistir a palestras organizadas pelos diferentes departamentos. A título de exemplo, na Universidade do Minho os Professores acompanhantes assistiram às palestras “Química e Imagem Médica”, proferida pelo Doutor João Paulo André, e “Química: uma carreira” apresentada pela Doutora Sílvia Pereira Lima. Já na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto puderam assistir à palestra “A Química e o Homem” a cargo do Doutor João Paiva. Na Universidade da Beira Interior (UBI) os professores acompanhantes tiveram ao seu dispor uma visita guiada a dois dos núcleos do Museu de Lanifícios da UBI, nome-

adamente ao Núcleo da Real Fábrica Veiga/Centro de Interpretação dos Lanifícios (ainda não aberto ao público) e ao Núcleo da Real Fábrica de Pannos. Já a Universidade de Coimbra, proporcionou um workshop e palestra a cargo do Clube de Robótica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, um grupo muito dinâmico que tem ganho muitas competições nacionais e irá participar em eventos internacionais.

Em cada semifinal foram premiadas as 3 melhores equipas (medalhas de “Ouro”, “Prata” e “Bronze”). No entanto, apenas passaram as duas melhores equipas à Final Nacional, que se realizou no Departamento de Química da Universidade de Coimbra, no dia 8 de Maio, numa competição colectiva que incluiu uma prova teórica e uma prova prática laboratorial. As equipas vencedoras e seleccionadas para disputar a Final Nacional foram as seguintes:

FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DE LISBOA

1º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Professor Egas Moniz (Massamá) – equipa constituída por Ana Marta Afonso, Bruno Sampaio e Tiago Santos, coordenada pela Professora Maria de Fátima D. Martins;

2º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Professor Egas Moniz (Massamá) – equipa constituída por Catarina Beja, Ji Caiwei e Joana Martins, coordenada pela Professora Maria de Fátima D. Martins;

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

1º lugar: Externato “Frei Luís de Sousa” (Almada) – equipa constituída por Ana Rita Bello, Francisco António Parente e João Pedro Ferreira, coordenada pelo Professor Miguel Nuno Oliveira;

2º lugar: Externato “Frei Luís de Sousa” (Almada) – equipa constituída por Inês Álvaro Franco, Pedro Xavier Coito e Tomás Monteiro Fernandes, coordenada pelo Professor Miguel Nuno Oliveira;

FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

1º lugar: Colégio da Trofa (Trofa) – equipa constituída por Afonso João B.C.C. Silva, Francisco A.D. Amorim e Lígia Beatriz S.A. Dias, coordenada pela Professora Cecília Azevedo;

2º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Dr. Flávio Gonçalves (Póvoa de Varzim) – equipa constituída por Guilherme F.M. Silva, Mariana R. Macieira e Rita S.B. Lima, coordenada pela Professora Helena Maria C.F. Tavares;

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

1º lugar: Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico do Restelo (Lisboa) – equipa constituída por João Machado, Luís Magalhães e Sebastião Carvalho, coordenada pela Professora Carla Reptsina Santos;

2º lugar: Colégio “D. Afonso V” (Mem Martins) – equipa constituída por Joana C.M. Silva, Maria del Pilar B. Simões, José Elísio S. Santos, coordenada pela Professora Maria José G.F.M. Sequeira;

UNIVERSIDADE DE AVEIRO

1º lugar: Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico de Gouveia (Gouveia) – equipa constituída por João Pedro Silva, Luís Miguel Mimoso e Pedro Miguel Ferreira, coordenada pelo Professor Armando Almeida;

2º lugar: Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico Dr. Jaime Magalhães Lima (Esgueira) – equipa constituída por Ana Micaela Nunes, Bárbara Rosário e Diana Carvalho, coordenada pela Professora Isabel Maria T. Branco;

UNIVERSIDADE DO ALGARVE

1º lugar: Escola Básica Integrada com Jardim de Infância de Montenegro (Montenegro) – equipa constituída por Ana Alho, Jessica Jacinto e Sofia Luz, coordenada pela Professora Patrícia Raposo;

2º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de D. Afonso III (Faro) – equipa constituída por Alexandre Poeira, Ana Rute Baptista e Inês Brigas, coordena-

nada pela Professora Cláudia Marisa C.D. Neves;

UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

1º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Serra da Gardunha (Fundão) – equipa constituída por Inês V. Martins, Filipa C.P. Catarro e Vanessa Sofia M. Santos, coordenada pela Professora Maria Júlia G.N. Gil;

2º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Serra da Gardunha (Fundão) – equipa constituída por Ana Cláudia B. Honório, Ana Rita S.S. Henriques e Laura Soares Ramos, coordenada pela Professora Maria Júlia G.N. Gil;

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

1º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos com Ensino Secundário do Eng.º Dionísio Augusto Cunha (Canas

de Senhorim) – equipa constituída por Carolina Fernandes, João Santos e Pedro Peixoto, coordenada pela Professora Maria Teresa C.M. Almeida;

2º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Eugénio de Castro (Coimbra) – equipa constituída por Bernardo da Silva Alves, João Luís Janela e Rita Gomes Teixeira, coordenada pela Professora Isabel Prata;

UNIVERSIDADE DO MINHO

1º lugar: Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico de Camilo Castelo Branco (Vila Nova de Famalicão) – equipa constituída por Gonçalo Bem, Luís Costa e Paulo Ribeiro, coordenada pela Professora Rute M.L. Barreto;

2º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Caldas das Taipas (Guimarães) – equipa constituída por Ana

Catarina Ferreira, Ana Sofia Martinho e João Miguel Gomes, coordenada pela Professora Fernanda Clara M. Ramos;

UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO

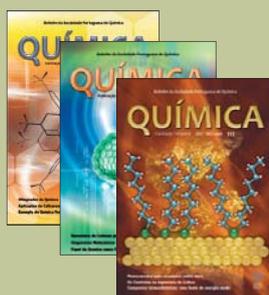
1º lugar: Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos D. Manuel de Faria e Sousa (Felgueiras) – equipa constituída por João Miguel F. Silva, Marcelo F.T. Oliveira, Raquel D.L. Cunha, coordenada pelo Professor Pedro Goucho;

2º lugar: Colégio “Nossa Senhora da Boavista” (Vila Real) – equipa constituída por Luís Pereira, Patric Ribeiro e Rui Quintelas, coordenada pelos Professores Carlos Manuel Pires e Manuel Soares;

JA



Fotografias de algumas das equipas vencedoras e dos momentos emocionantes vivenciados nas provas e em sessões de recepção dos alunos e de entrega de prémios em diferentes Universidades



VAMOS ENRIQUECER O MUNDO DA QUÍMICA!
COLABORE CONNOSCO: ENVIE-NOS O SEU ARTIGO,
NOTÍCIA OU ACTUALIDADE E FAÇA PARTE DO
CONCEITUADO LEQUE DE AUTORES QUE JÁ ESCREVEU
E ESCREVE PARA O QUÍMICA



AS FINAIS DAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA JÚNIOR 2010 EM COIMBRA

No dia 8 de Maio, em Coimbra, decorreram as Finais das Olimpíadas de Química Júnior (OQJr) de 2010. Nesta 3ª edição das finais para os mais novos – as primeiras na Universidade do Porto e as segundas na Universidade de Lisboa – as OQJr ocorreram em plena Queima das Fitas de Coimbra.

Contaram com 60 participantes, vindos dos 4 cantos do nosso Portugal Continental, apurados dos vencedores nas semifinais (primeiro e segundo classificados) nos Departamentos de Química da Universidade do Minho (Vila Nova de Famalicão e Caldas das Taipas), UTAD (Margaride e Vila Real), Universidade do Porto (Trofa e Póvoa de Varzim), Universidade de Aveiro (Esgueira e Gouveia), Universidade da Beira Interior (Fundão), Universidade de Coimbra (Coimbra e Canas de Senhorim), Instituto Superior Técnico-Lisboa (Restelo-Lisboa, Mem Martins), Universidade Nova de Lisboa (Almada), Universidade de Lisboa (Massamá) e Universidade do Algarve (Montenegro e Faro).

O programa era recheado e muitos dos participantes tiveram de chegar ainda de véspera. Logo de manhã foi grande a azáfama. E também com pequenos percalços, como aconteceu com a escola de Gouveia, que teve um pequeno acidente rodoviário, prontamente resolvido, mas que atrasou a chegada desta escola ao DQ.

Depois da sessão inaugural e de apresentação que contou com o vice-reitor Henrique Madeira e o Director do DQ, Prof. S. J. Formosinho, seguiram-se as provas práticas e teóricas. De acordo com alguns desabafos posteriores, foram “puxadas”. Como diria o aluno Paulo Ribeiro da escola de Vila Nova de Famalicão, ao JN, “Correu bem, mas tivemos algumas dificuldades na parte mais avançada da matéria, aquela que estamos a dar agora. (...)”.

Mas as provas foram mesmo apelativas e estimulantes como se pode ver de algumas das fotos apresentadas. E enquanto os alunos faziam a sua pro-



Uma das equipas participantes em plena prova



Uma outra equipa participante também em prova

va, os professores foram ao Museu da Ciência da UC e depois seguiram com os “percursos químicos”, uma iniciativa do colega Sérgio Rodrigues que visa efectuar “passeios ao encontro de moléculas e materiais que podemos encontrar nas ruas e jardins, nas cidades e no campo”. Neste dia o passeio foi feito pela UC, com início no Museu da Ciência. E dentro deste percurso pudemos ver na Biblioteca Joanina uma exposição de livros históricos e raros de Química.

De tarde após um merecido almoço e convívio entre todos, tivemos uma estimulante palestra pelo Prof. Alexandre

Costa, o professor que recebeu o Prémio Nacional de Professores deste ano, por sinal um professor de Físico-Químicas! Foi muito revelador e ficámos todos a saber como se formaram os elementos existentes na Terra existentes na nossa (dos químicos!) Tabela Periódica. O Professor Alexandre Costa contou-nos que durante o Big Bang foram produzidos apenas hidrogénio, hélio e quantidades vestigiais dos elementos mais leves da Tabela Periódica. E que as estrelas, sendo fábricas de produzir elementos, são capazes de produzir elementos até ao Magnésio. Depois, os elementos mais pesados são produzidos na nucleos-



Os professores à porta do Museu da Ciência antes de partirem para os percursos químicos



O Prof. Alexandre Costa na apresentação de "Big Bang, evolução estelar e a Tabela Periódica dos elementos"



Os vencedores (1º lugar) das finais das Olimpíadas de Química Júnior de 2010, ladeados, à esquerda, pelo professor João Gabriel (director da FCTUC) e pela professora Cecília Azevedo e, à direita, pelo Prof.º Sebastião Formosinho. Por trás a Prof.ª Maria João Moreno e o Prof. Sérgio Seixas de Melo (organizadores)

síntese estelar em reacções nucleares que podem, no caso das estrelas mais massivas, chegar até à produção do Ferro-56. A partir deste elemento, devido ao balanço energético envolvido, apenas é possível a produção de elementos mais pesados em supernovas. Esperemos que com esta palestra os nossos alunos tenham sentido a química como uma ciência central e fundamental até para a interpretação do nascimento do Universo!

E terminada a palestra, ainda foi proporcionada, aos alunos, uma ida rápida ao Museu da Ciência. Chegados todos, foi a vez da cerimónia de entrega dos prémios. Uma sessão cheia de suspense pelo resultado final dado que todos acalentavam legítimas expectativas de vitória. Todos os participantes tiveram classificações acima dos 60%, tendo os 3 primeiros classificações acima dos 85%. E os vencedores foram:

1º Lugar: Colégio da Trofa, Trofa, com os alunos: Afonso João da Silva, Francisco Amorim e Lígia Dias e com a professora Cecília Azevedo.

2º Lugar: Externato Frei Luís de Sousa, Almada, com os alunos: Ana Rita Bello, Francisco António Parente e João Pedro Ferreira e com o professor Miguel Bruno Oliveira.

3º Lugar: Escola Básica 2º e 3º Ciclos de Eugénio de Castro, de Coimbra, com os alunos: Bernardo da Silva Alves, João Luís Janela, Rita Gomes Teixeira e a professora Isabel Prata.

Os nossos vencedores, o Afonso, o Francisco e a Lígia, irão preparar-se durante o próximo ano para participar nas Olimpíadas de ciências, as EUSO - European Union Science Olympiad - cuja nona edição decorrerá em 2011 em Praga. Para eles os nossos votos de muito sucesso. E no final, mesmo a calhar em pleno ambiente de Queima das Fitas, tivemos a Quantunna (a Tuna da FCTUC), a animar o lanche e a despedida.

Aos mini-olímpicos, professores, alunos e colegas da UC; patrocinadores (FCTUC, DQ; BPI, Reitoria, MC, Porto Editora, CMC), o nosso muito obrigado por nos terem proporcionado este dia pleno de animação, convívio e química!.

JSSM

2ND PORTUGUESE YOUNG CHEMISTS MEETING

De 21 a 23 de Abril de 2010, realizou-se, na Universidade de Aveiro, o 2nd Portuguese Young Chemists Meeting - 2PYCheM. Este Encontro contou com a presença efectiva de 240 Químicos Portugueses, maioritariamente jovens investigadores. Além do elevado número de participantes, o 2PYCheM foi também responsável por reunir jovens investigadores de diversos departamentos das Universidades de Aveiro (UA), Coimbra (UC), Lisboa (UL), Porto (UP), Minho (UMinho), Beira Interior (UBI), Nova de Lisboa (UNL), Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), Madeira (UMA), Évora (UE), Santiago de Compostela (USC), Técnica de Yildiz (Istambul) e dos Institutos Politécnico de Viseu (IPV), Superior Técnico (IST) e Tecnológico e Nuclear (ITN).

Com o sucesso desta segunda edição, o PYCheM deu um grande passo na sua consolidação como um evento nacional de renome que esperamos que possa ser aguardado, de dois em dois anos, com grande expectativa. Este encontro envolveu a participação de quatro oradores de reconhecido mérito, sendo eles o Prof. Kurt Wüthrich (Prémio Nobel da Química 2002, ETH-Zürich e The Scripps-California) - *"The protein universe: structural biology in the post-genomic era"*, Prof. Carlos Pascoal Neto (Universidade de Aveiro) - *"New materials from renewable resources"*, Prof. José Moura (Universidade Nova de Lisboa) - *"Coordination chemistry working for biology: enzymatic activity mastered by altering metal environment"* e Prof. Manuela Ribeiro Carrott (Universidade de Évora) - *"Templated mesoporous materials: expectations, facts and challenges"*. No entanto, o enfoque principal foi dado a jovens químicos que tiveram uma excelente oportunidade para apresentarem e discutirem o seu trabalho científico em 131 comunicações em painel e 23 comunicações orais das mais diversas áreas da Química. Foram premiadas duas comunicações orais - Konstantin Luzyanin (IST) e Cláudia Rocha (UA) e 2 comunicações em painel - Carlos Lima (UP) e Ângela Pereira (UA).



Para além da indispensável vertente científica, o 2PYCheM desenvolveu também algumas actividades de carácter social, dando a possibilidade aos seus participantes de conhecerem os aspectos mais típicos que caracterizam a região de Aveiro. Salientamos também a participação de um elevado número de instituições académicas e industriais, às quais expressamos o nosso profundo agradecimento pelo apoio prestado à organização. Estas instituições foram, sem dúvida, parte integrante do êxito do Encontro. Tendo em conta o enorme sucesso desta iniciativa do Grupo de Químicos

Jovens da Sociedade Portuguesa de Química, é com agrado que anunciamos a sua continuidade. A próxima edição, a ser organizada por um grupo de investigadores do Departamento de Química da Universidade do Porto, irá realizar-se em 2012, em data a anunciar. Até lá, estejam atentos ao sítio www.spq.pt/gqj onde poderão estar actualizados acerca das actividades desenvolvidas no âmbito do Grupo de Químicos Jovens.

VC, MS, SS

(Pela Comissão Organizadora do 2PYCheM)



Palestra do Prof. Kurt Wüthrich



Passeio de Moliceiro pelos canais da Ria de Aveiro

PRÉMIO QUÍMICOS JOVENS / GRADIVA 2010

O Prémio Químicos Jovens / Gradiva 2010 teve o seu epílogo com a cerimónia de entrega dos prémios durante o 2nd Portuguese Young Chemists Meeting (2PYChem), que se realizou em Aveiro de 21 a 23 de Abril de 2010.

O prémio visa promover a excelência da Química desenvolvida por Jovens Investigadores, com especial enfoque na divulgação e impacto desta disciplina na Sociedade.

A avaliação teve como base a qualidade de um artigo de divulgação científica elaborado pelo candidato a partir do trabalho desenvolvido no seu doutoramento, tendo em conta o impacto do trabalho exposto e a capacidade de comunicação com a sociedade.

Com esta iniciativa, o Grupo de Químicos Jovens da Sociedade Portuguesa de Química pretende dinamizar e consciencializar os jovens químicos para a importância de divulgar ciência, com enfoque na Química.

O desafio lançado pelo Grupo de Químicos Jovens e pela Gradiva aos recém-doutorados foi aceite por quinze jovens investigadores. O Júri constituído pelo Professor Jorge Morgado (IST), Professor Eurico Cabrita (FCT-

-UNL), Doutora Mónica Bettencourt Dias (IGC) e Dr. Guilherme Valente (Gradiva), atribuiu o prémio exequo a Joana Barata (Departamento de Química, Universidade de Aveiro) e a David Marçal (Instituto de Medicina Molecular, Universidade de Lisboa), tendo cada um ganho 500 euros e uma comunicação oral no 2PYChem.

O Júri decidiu ainda atribuir duas menções honrosas exequo a Cláudia

Silva (Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto) e Nuno Candeias (Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa).

Os artigos dos vencedores e das menções honrosas serão publicados no próximo número do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, bem como uma entrevista a cada um dos vencedores.

CB, FF, PG



Da esquerda para a direita: Joana Barata, David Marçal, Cláudia Silva e Nuno Candeias

3RD EUChemS CONFERENCE: “O CRITÉRIO FOI A EXCELÊNCIA”

A 3rd European EuChemS Conference é uma plataforma ideal para evidenciar a química como a principal fonte de soluções sustentáveis para os mega-tópicos e desafios que todos enfrentamos actualmente: energia, alimentos e recursos num ambiente saudável. A revista *Nachrichten aus der Chemie* conversou com François Diederich e Andreas Hirsch, co-Presidentes da Comissão Científica.

Nachrichten aus der Chemie: Todas as coisas boas surgem em trios. Entre 29 de Agosto e 2 de Setembro de 2010, a 3rd EuChemS Conference irá ter

lugar em Nuremberga. Quais as diferenças que podemos esperar das conferências de Budapeste e de Turim?

François Diederich: Em primeiro lugar, essas duas conferências tiveram um sucesso científico enorme. Por isso mantivemos tal e qual algumas das estruturas que funcionaram muito bem em Budapeste e em Turim como nossa “marca registada”, da mesma maneira que o faz a American Chemical Society nos seus encontros, que mantém o mesmo formato durante anos. A ressonância positiva da Budapeste 2006 e da Turim 2008 de certeza tornou mais

fácil desta vez o recrutamento de organizadores de simpósios e de oradores convidados de topo. Mantivemos também a estruturação temática vertical que levou ao grande sucesso dos dois encontros anteriores.

Nachrichten: Como é que é esta “estruturação vertical”?

Andreas Hirsch: A estrutura básica do evento é suportada em sete tópicos principais (Materiais Inovadores; Recursos e Ambiente; Sistemas Supramoleculares; Catálise; Ciências da Vida Molecular; Análise, Manipulação

e Simulação; Avanços em Química Orgânica e Inorgânica), sendo cada um dos tópicos introduzido por um plenariante eminente. Mas, no congresso de Nuremberga, o painel de plenariantes é diferente do de Turim: embora fortemente internacional, os plenariantes Europeus estão aqui em destaque.

Nachrichten: Quais foram os critérios para a escolha destes sete temas principais?

Hirsch: Os temas principais foram seleccionados pela sua importância em termos de impacto futuro. A química consegue muito do seu progresso e descobertas para uma sociedade sustentável dentro destas sete áreas. Os plenariantes são líderes em cada uma destas áreas, como o são também os organizadores dos simpósios, cuja reputação atraiu um grupo de oradores convidados de elevado nível. Estas pessoas contribuem para um “quem é quem” virtual de nomes excepcionais, quer na Europa, quer globalmente.

Nachrichten: Cada tópico principal será então discutido em vários sub-simpósios.

Diederich: Correcto. Cada um dos sete temas principais será discutido em três ou quatro simpósios, cada um com cerca de seis oradores convidados da Europa e do resto do mundo, apresentações curtas e apresentações

em poster. Os simpósios são organizados por cientistas proeminentes que atraíram oradores convidados de elevado nível de toda a Europa. O único critério para a selecção dos oradores foi a excelência. Os simpósios são um formato ideal para apresentar e debater os desenvolvimentos científicos básicos necessários para enfrentar os mega-temas do futuro.

Hirsch: Para além do programa central, serão também organizados vários simpósios especiais pelas divisões da EuCheMS de Ciências da Vida, Química Inorgânica, Educação Química no Trabalho, Química Orgânica, Grupo de Química-Física, e dois encontros satélite na Universidade de Erlangen-Nuremberga.

Nachrichten: É então isto que faz a estrutura vertical da conferência...

Diederich: Sim, 132 horas de apresentações orais e mais de 1000 posters. Depois, para além desta estrutura vertical, a estrutura horizontal da conferência é de certeza apelativa para especialistas da indústria e da academia.

Nachrichten: Estrutura horizontal?

Diederich: Sim. Cada área – química orgânica, inorgânica, analítica, física, como também a biologia química e as ciências dos materiais – irá também ser apresentada e debatida du-

rante todos os quatro dias. Por isso, cada especialista irá encontrar algo na sua área específica durante toda a conferência. Desta forma, o encontro irá fornecer perspectivas que são facilmente traduzíveis para o público em geral – quão essencial é a química para a investigação na área da energia, para o fornecimento de alimentos a nível mundial, para a sustentabilidade ambiental, etc. – como também um programa especializado de elevado nível nas várias sub-disciplinas dentro de cada área. Os especialistas e os peritos irão procurar contribuições de elevada qualidade na sua disciplina durante todo o período da conferência. É isto que significa a estrutura horizontal.

Nachrichten: Existem algumas lacunas científicas no programa? Mesmo que sejam intencionais?

Hirsch: Não existem congressos que consigam abarcar tudo. Nós procuramos aceitar o facto de que, hoje em dia, as conferências competem activamente entre si. Os organizadores dos simpósios – todos membros da Comissão Científica – registaram uma resposta excepcionalmente positiva a todos os convites realizados aos oradores convidados.

Diederich: Por isso nós temos agora razões para esperar que esta excelente moldura programática irá atrair muitos mais cientistas – da indústria, da academia e de agências governamentais – e que estes irão apresentar posters e discutir pessoalmente o seu trabalho em contribuições orais. Estas apresentações, que são seleccionadas a partir dos resumos dos participantes, oferecem uma plataforma única, especialmente aos cientistas mais jovens, quer da academia, quer da indústria, para divulgar as descobertas e os desafios encontrados na investigação. Afinal de contas, são os jovens de hoje que irão enfrentar os desafios de amanhã.

Nachrichten: Quais são os benefícios que a conferência da EuCheMS oferece aos jovens cientistas?

Diederich: Permite-lhes obter uma visão mais alargada sobre os temas



François Diederich (esquerda) e Andreas Hirsch

principais da química no futuro e sobre que ferramentas e métodos estão a ser desenvolvidos para atingir cada objetivo chave. Podem conhecer cientistas Europeus e internacionais de topo, pessoalmente ou em apresentações, e fazer contactos para colaborações científicas e para oportunidades de pós-doutoramento. Podem também conhecer cientistas da indústria e as oportunidades que as suas empresas tem para oferecer. Podem também ver em primeira mão quão próspera está a química na Europa e que vale muito a pena pertencer a esta criativa força científica. Irão ser organizados pela Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) e pela Rede Europeia de Jovens Químicos os denominados Dias da Carreira e uma feira de empregos para jovens químicos à procura de empregos na indústria. No passado, estes eventos tornaram os encontros da ACS muito mais atractivos. Esperamos que venham também a ser um destaque desta série de congressos.

Nachrichten: Irão ser disponibilizadas bolsas de viagem para jovens químicos?

Hirsch: A Fundação Karl Ziegler oferece subsídios para participantes Alemães até ao limite de 400 €. Num esforço para fortalecer e impulsionar a Rede Europeia de Químicos Jovens e atrair jovens químicos talentosos da Europa de Leste a Nuremberga, o Fórum de Químicos Jovens da Alemanha irá também atribuir bolsas de viagem a cientistas da Europa de Leste: 10 bolsas no valor de 250 € cada. As Sociedades de Química Francesa e Inglesa também anunciaram programas de subsídios.

Nachrichten: Irá a 3rd EuCheMS Conference atrair também químicos da indústria?

Hirsch: Sem dúvida! Os mega-tópicos e mega-tendências na indústria e na academia são exactamente os mesmos: energia, alimentos, recursos e ambiente, novos métodos e ferramentas analíticas, novos materiais funcionais, novos métodos sintéticos, catálise, etc....

Diederich: Os laboratórios de investigação académicos e da indústria irão precisar de rumar juntos no futuro para enfrentar estes desafios. O congresso oferece uma plataforma para os químicos industriais alargarem o seu conhecimento científico e para conhecerem os cientistas académicos que realizam trabalhos originais que ajudem uma empresa a conseguir concretizar os seus objectivos. Podem contactar com muitos jovens cientistas, de doutoramento ou de pós-doutoramento, nos Dias da Carreira e na feira de empregos – e também em outros locais mais informais dentro ou em redor do local do encontro. Os químicos industriais irão obter uma perspectiva mais alargada sobre o que se passa e sobre o que está disponível em toda a Europa – e não apenas no país onde vivem e trabalham. O facto de todas as contribuições científicas serem realizadas debaixo do mesmo tecto no excelente centro de conferências assegura muitas oportunidades para contactos. Espera-se uma exibição muito atractiva. Uma longa lista de empresas e de vendedores, bem como editoras científicas, anunciaram já a sua participação.

Nachrichten: É caro participar na conferência?

Diederich: Felizmente foi possível manter os preços de inscrição ao nível das conferências anteriores, 400€ para os 150000 membros das 50 so-

iedades de 34 países membros da EuCheMS e 200 € para estudantes com menos de 35 anos.

Nachrichten: Porque foi escolhida Nuremberga para local da realização da 3rd EuCheMS Conference?

Hirsch: Nuremberga tem um centro de congressos moderno e excelente com uma boa infra-estrutura – tudo a preços razoáveis. Existem também as muitas ofertas culturais. A Nuremberga medieval com o Castelo do Imperador é muito atractiva, muito interessante e com muito significado histórico.

Nachrichten: A 4th EuCheMS Conference irá realizar-se em Praga, apenas a 250 km de Nuremberga: é a Europa de Leste uma localização favorecida?

Hirsch: A posição de Nuremberga na interface entre os primeiros países da União Europeia e os novos países é importante. Os químicos da Polónia, República Checa, Eslováquia, Eslovénia e Hungria podem vir facilmente de carro, o que é conveniente e económico. Esperamos uma grande participação da Europa do Leste e preparamos especificamente algumas partes do programa para esta audiência. Estou certo de que existe muito talento na química por descobrir nos países da Europa de Leste. Esperamos que muitos Europeus de Leste



François Diederich e Andreas Hirsch entrevistados pelo editor da Nachrichten aus der Chemie, Ernst Guggolz (Sociedade Alemã de Química)

participem e nos mostrem nas suas apresentações o que fizeram e o que podem fazer. Por exemplo, os químicos orgânicos nos países da Europa de Leste focam na sua investigação a química heterocíclica, que é essencial para o desenvolvimento de fármacos. A química teórica está também proeminentemente representada. Por isso, estes tópicos destacam-se no programa. Esperamos fazer uma transição suave para Praga 2012.

Nachrichten: Se estou a contar bem, irão ser apresentados aqui mais prémios do que alguma vez foi. É verdade?

Diederich: É verdade. Para referir alguns, temos o August-Wilhelm von Hoffmann-Denkünze da GDCh, o Prémio Europeu dos Químicos Jovens da EuCheMS, o Prémio Heinrich Emanuel Merck para as Ciências Analíticas, o Prémio de doutoramento Reaxys e, pela primeira vez, o Prémio Europeu de Química Sustentável, patrocinado pela SusChem, Agência Europeia do Ambiente e Cefic.

Nachrichten: Qual é o impacto da EuCheMS comparado com outras conferências internacionais?

Diederich: O formato das conferências da EuCheMS, em muitos aspectos, assemelha-se aos dos encontros da ACS, com simpósios das divisões organizados por cientistas eminentes, uma exibição, dias da carreira e sessões de prémios. A Química Europeia precisa de um Encontro Europeu regular. É como o desporto. É bom ter encontros nacionais, mas os eventos mais vibrantes envolvem toda a Europa e níveis mais elevados de competição – tal como na Liga do Campeões de Futebol. A maior qualidade das revistas de química Europeias demons-

tra os benefícios da mudança do apenas nacional para o Europeu.

Nachrichten: Espera portanto que as Conferências da EuCheMS desempenhem também este papel?

Diederich: Sem dúvida. À medida que formos mudando de encontros nacionais para encontros Europeus de nível mais elevado e mais competitivos, a visibilidade e o impacto das ciências químicas Europeias irá crescer muito para além da Europa. Estes encontros irão inevitavelmente atrair cientistas eminentes dos outros países fortes na química, como os Estados Unidos da América, Japão, Índia e China. Particularmente, uma participação grande de cientistas da indústria e de jovens, para além de constituir um terreno fértil para discussão científica, é um dos factores de impacto que marcam a qualidade e o sucesso de uma conferência. Esperamos certamente ter um impacto elevado. As comunidades científicas Asiáticas percebem isto também, e estão a investir muito trabalho e recursos na realização de congressos Asiáticos.

Nachrichten: O que é especificamente “Europeu” nas conferências da EuCheMS?

Hirsch: Um evento de nível científico elevado num local medieval histórico só é possível na Europa. Os oradores e a audiência reflectem, não apenas a grande diversidade existente entre as comunidades científicas, mas também as culturas dos vários países Europeus. Países diferentes possuem também diferentes pontos fortes na química. Reuni-los todos numa única vitrine, permite uma visão geral extraordinária da ciência Europeia. Este tipo de imagem actualizada do

panorama Europeu na investigação, fornece um grande empurrão para a criação de uma rede de investigação Europeia. Por exemplo, a química supramolecular é um destaque e um ponto forte da investigação Europeia, por isso espera-se que este tema tenha um peso particular no programa da conferência.

Nachrichten: Acha que as sociedades Europeias individuais estão propriamente cientes de que a EuCheMS é a sua própria conferência? Fazem o suficiente para a promover?

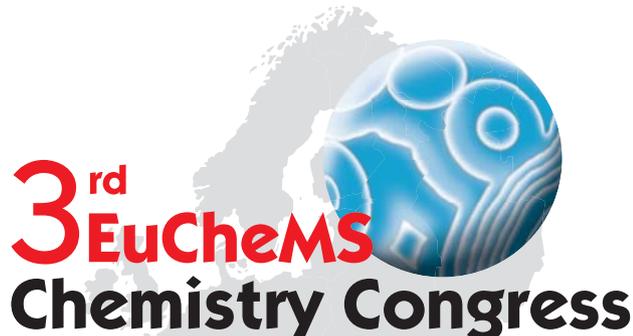
Hirsch: Existe um vídeo na página principal da conferência, que vale a pena ver, mostrando o forte apoio de toda a Europa à conferência. A aceitação das 50 sociedades membros da EuCheMS para participar na conferência é já substancialmente positivo. Vale a pena referir em particular a grande divulgação da Sociedade Italiana de Química.

Nachrichten: Pessoalmente, o que espera da conferência da EuCheMS em Nuremberga?

Diederich: Estamos muito entusiasmados com o local do congresso e com o seu programa científico. Prometem ser alguns dias muito recompensadores e enriquecedores, que serão uma contribuição única para afirmar o Congresso da EuCheMS como o principal evento Europeu de química de realização bienal. Vemo-nos em Nuremberga!

(fonte: EuCheMS)
HG

www.euchems-congress2010.org



**3rd EuCheMS
Chemistry Congress**

REVISTAS EUROPEIAS

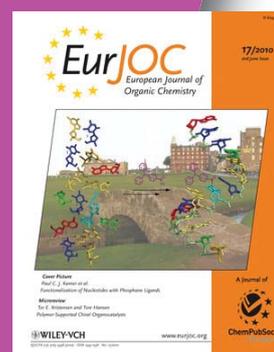
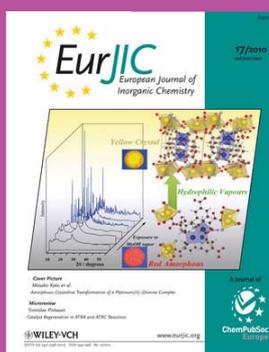
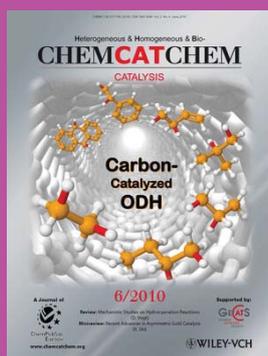
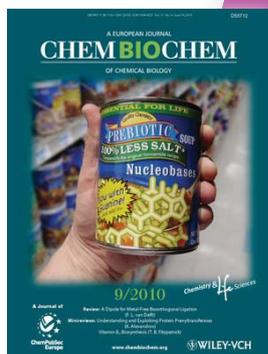
A Sociedade Portuguesa de Química é membro fundador da ChemPubSoc Europe (<http://www.chempubsoc.eu>), União Editorial de Sociedades de Química europeias, e que integra actualmente 14 sociedades de química de 13 países: Alemanha (GDCh), Áustria (GÖCH), Bélgica (KVCV, SRC), Espanha (RSEQ), França (SFC), Grécia (EEX), Holanda (KNCV), Hungria (MKE), Itália (SCI), Polónia (PTC), Portugal (SPQ), República Checa (CSCH) e Suécia (SK).

A Sociedade Portuguesa de Química é no âmbito deste consórcio co-proprie-

tária de oito revistas de química: **Chemistry - A European Journal** (com uma quota de 5%), **European Journal of Organic Chemistry** (EurJOC), **European Journal of Inorganic Chemistry** (EurJIC), **ChemPhysChem**, **ChemBioChem**, **ChemMedChem**, **ChemSusChem** e **ChemCatChem**.

Este conjunto de revistas tem como base a revista **Chemistry - A European Journal**, que é uma das mais prestigiadas revistas de química. Em publicação desde 1995, atingiu um índice de impacto de 5.454 (valor mais recente disponível, relativo a 2008).

O índice de impacto dos restantes periódicos da ChemPubSoc Europe é também elevado, e tem vindo a aumentar progressivamente. Em 2008 foi de 3.636 para o **ChemPhysChem**, de 3.322 para o **ChemBioChem**, de 3.150 para o **ChemMedChem**, de 3.016 para o **EurJOC**, e de 2.694 para o **EurJIC**. As novas revistas **ChemSusChem** e **ChemCatChem**, por serem muito recentes, ainda não têm índice de impacto atribuído. Ao publicar artigos nas revistas do consórcio ChemPubSoc Europe estará a apoiar financeiramente a SPQ e a química em Portugal.



SEMANA CULTURAL DO INSTITUTO D. JOÃO V: ESCOLA SAUDÁVEL – EDUCAÇÃO E PROMOÇÃO PARA A SAÚDE Louriçal 24, 25 e 26 de Março de 2010

O Instituto D. João V promoveu, nos dias 24, 25 e 26 de Março de 2010, mais uma edição da Semana Cultural, desta vez subordinada ao mote Escola Saudável – Promoção e Educação para a Saúde.

Na definição das múltiplas actividades que integraram o Programa estiveram dois princípios fundamentais: envolver os alunos e promover hábitos saudáveis.

Os alunos são os protagonistas do universo escolar e, por isso, foram chamados a participar activamente em toda a dinâmica associada à Semana Cultural – delinearam projectos, agiram no sentido da sua prossecução e tornaram-nos públicos.

Assim, nestes dias, o Instituto D. João V dinamizou um vasto conjunto de actividades dirigidas à própria comunidade escolar, mas também aos alunos do 1.º Ciclo da sua área pedagógica.

Do programa, constou a realização de exposições permanentes, dramatizações, concursos em torno da língua portuguesa, acções de formação/ate-liês, actividades físicas, sessões de cinema e outras actividades científicas e culturais, nomeadamente a apresentação pública de diversas Áreas de Projecto do 12.º ano no âmbito da Química, da Física e da Biologia.

Nos Laboratórios de Física e Química, alunos do Ensino Secundário explicaram técnicas de diagnóstico de doenças, tais como a utilização dos raios X nas radiografias, a medição da febre utilizando os termómetros (foram construídos termómetros de líquido) e a medição da tensão (ou pressão) arterial. Explicaram também como os conhecimentos de óptica são importantes para corrigir problemas de visão – mostraram como actuam as lentes convergentes e divergentes. Mais no âmbito da Química, o laboratório foi transformado numa Indústria Farmacêutica e os alunos produziram alguns medicamentos e outros produtos com efeito preventivo: protectores



Microprojecto Ciência Viva "Produção de Biodiesel" – Energia Saudável

solares de vários tipos (com efeito químico e com efeito químico e físico), ceras e batons labiais, pastilhas para a garganta (de goma Karaya e com vitamina C), pasta de dentes, gel para desinfecção das mãos, creme anti-acne, pastilhas anti-ácido, xarope para a tosse, tintura de iodo, e sintetizaram ainda paracetamol (princípio activo do conhecido *Ben-u-ron*) e ácido acetil-salicílico (princípio activo da *Aspirina*).

Houve ainda espaço para divulgar o Microprojecto Ciência Viva "Produção de Biodiesel" – Energia Saudável – que foi elaborado com base num trabalho de Área de Projecto de dois alunos, desenvolvido no passado ano lectivo e que irá ser desenvolvido com todos os alunos do 3.º Ciclo e Secundário da nossa escola.

AVP, PVP



Síntese de paracetamol

Chemistry Enabling Drug Discovery

ISSN print 1860-7179
ISSN electronic 1860-7187
2010. Volume 5. 12 issues.

Founding Societies:



Società Chimica Italiana (SCI)



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

CHEMMECHEM

CHEMISTRY ENABLING DRUG DISCOVERY

Novel Inhibitors of
Trypanothione Reductase

Impact Factor*:

3.150

*2008 Journal Citation Report
(Thomson Reuters, 2009)

A Journal of



Review: Screening for the Drug-Phospholipid Interaction
(J.-M. Alakoskela)

Communication: Endocannabinoid-Hydrolyzing Enzyme Inhibitors
(A. Minkkila and S. M. Saario)

www.chemmedchem.org

WILEY-VCH

ChemMedChem is a top journal for research at the interface of chemistry, biology and medicine. The journal publishes an attractive mix of:

- Full Papers and Communications
- Reviews and Minireviews
- Highlights and Concepts
- Book and Multimedia Reviews

ChemMedChem is published on behalf of ChemPubSoc Europe, and is covered in many databases including MEDLINE. **ChemMedChem** is a sister journal of *Angewandte Chemie*.



SUBSCRIBE NOW!

cs-journals@wiley.com (Americas, Europe, Middle East and Africa, Asia Pacific)

service@wiley-vch.de (Germany, Austria, Switzerland)

cs-japan@wiley.com (Japan)

WILEY-VCH

Karl-Heinz Altmann (ETH Zürich, Switzerland)

"Since its inception in 2006 *ChemMedChem* has rapidly risen to one of the leading medicinal chemistry journals internationally. Based on excellent editorial work, the journal has been able to attract high-quality contributions from first-rate laboratories all over the world, and it has thus become mandatory reading for everybody with a serious research interest in medicinal chemistry. And I firmly believe that *ChemMedChem*'s weight will continue to increase in the future."



Ivano Bertini (University of Florence, Italy)

"...*ChemMedChem* is a much needed journal in the field of drug discovery and medicinal chemistry. The high standards of the publishing team results in both serious evaluation and rapid publication."



François Diederich (ETH Zürich, Switzerland)

"Highly attractive to both academic and industrial medicinal chemists and efficient in manuscript handling, within only a few years *ChemMedChem* has become a leading platform for the publication of the hottest and most important results in drug discovery research, thereby greatly stimulating the exchange between scientists at the interface of chemistry, biology and medicine."



www.ChemMedChem.org

ANO INTERNACIONAL DA QUÍMICA/IYC 2011 – A SPQ EM ACÇÃO



Desde o início da iniciativa Ano Internacional da Química 2011 (IYC 2011) que a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) se assumiu como o representante nacional desta acção global. Comprometeu-se desde logo com os objectivos de promover e aumentar a apreciação do público em geral para a química e sobretudo incentivar o interesse dos jovens sobre esta disciplina que desde o século XIX se afirmou como a ciência central. Apenas na química é possível encontrar intersecções de todas as outras ciências fundamentais como a física, a matemática e a biologia, e mais do que fazer a ponte entre elas, a química é o ponto de confluência de todas. Por vezes, na pressa do dia-a-dia tendemos a deixar de nos aperceber como a química está presente à nossa volta, desde a roupa que vestimos, aquilo que comemos até ao sítio onde trabalhamos. É impossível conceber o nosso modo de vida actual sem a intervenção da química e contudo na maior parte das vezes não pensamos nisso.

Além da representação nacional assegurada pela SPQ, a rede IYC conta já com cerca de 20 contribuições individuais que cobrem geograficamente Portugal de Norte a Sul, mostrando o compromisso implícito de vários químicos portugueses (membros ou não da SPQ) com os princípios deste projecto.

Na preparação para a celebração do IYC 2011, a SPQ tem recebido inúmeras consultas sobre a possibilidade de apoiar as mais variadas acções. E tendencialmente pretendemos dar cobertura a todas elas, na medida das nossas possibilidades e salvaguardando o património da SPQ.

Estamos a ultimar um portal dedicado à iniciativa onde iremos colocar todas as acções planeadas e em curso. Estamos a elaborar uma Comissão Nacional, encabeçada por um dos nossos químicos mais eminentes, ca-

paz de conferir às nossas acções a dignidade e a consistência que elas merecem. Desde já podemos adiantar que além de algumas actividades já anunciadas e que seguramente irão tomar forma nos próximos meses, teremos um programa de exposições, palestras, experiências a nível local e a nível global, acções colectivas com muitos jovens, bastantes materiais interactivos na rede global, demonstrações interactivas ao vivo em laboratórios escolares, universitários e de outras instituições de pesquisa e desenvolvimento.

Para reforçar este plano vamos sempre que possível associar à celebração do



Ano Internacional da QUÍMICA 2011

IYC uma outra que nos é muito cara e que nos acompanhará durante grande parte de 2011 e 2012: a celebração do Centenário – a SPQ faz 100 anos em Dezembro de 2011.

Estes 100 anos fazem da SPQ uma das mais antigas, mas também das maiores e mais activas associações científicas nacionais, sendo inegavelmente uma instituição idónea e respeitada não só a nível nacional mas também a nível europeu e até mundial. E não se chega a este ponto sem a necessária capacidade de renovação, redescoberta e mesmo reinvenção que só se adquire quando o sangue novo se junta à experiência dos seus mais respeitados membros. Ainda recentemente durante a aber-

tura do 2º Encontro de Químicos Jovens Portugueses (2PYChem) pude expressar publicamente o apreço da SPQ por este grupo que representa sem dúvida algo de muito valioso no seu património – uma promessa de futuro.

Nos tempos actuais em que uma das marcas mais características da sociedade é, de forma irónica, a sua descaracterização, mesmo a sua desorientação, fruto de um pressão desmedida em objectivos quantificáveis, é normal um jovem questionar-se sobre o porquê de associar-se à SPQ. Não raras vezes, a resposta está num objectivo de curto prazo, ou na influência de um professor, ou mesmo, na passagem, quando era ainda mais jovem, pelas Olimpíadas de Química. Há alguns anos a SPQ distribuiu uma brochura sobre 7 razões para ser sócio da SPQ que ainda circula (e que pode ser obtida a pedido junto do nosso secretariado). Há mais anos atrás, era eu também jovem estudante de Engenharia Química no IST, quando decidi fazer-me sócio. Tenho a certeza que não pensei em nenhuma das tais 7 razões específicas. Creio que era sobretudo a vontade de fazer parte de algo maior que eu próprio e a excitação de poder participar naquele universo misterioso da química. Grande parte dessa excitação ainda se mantém e gostaria que a SPQ de hoje conseguisse de igual modo motivar os jovens a entrar neste universo. Por essa razão, fizemos disso um dos nossos objectivos para o Ano Internacional da Química.

Estamos a planear imensos eventos para celebrar o IYC 2011. Convido-os a passarem regularmente pelo nosso portal, seguirem o nosso boletim e a nossa *newsletter*, informarem-se das nossas actividades, envolverem-se com a nossa Sociedade Portuguesa de Química e através dela com o resto da comunidade química global.

Joaquim Luís Faria
Secretário-Geral SPQ
www.spq.pt

ÁGUA - UMA SOLUÇÃO QUÍMICA

Desde a vez anterior em que dirigi uma carta aberta (<http://www.spq.pt>) aos químicos portugueses, particularmente aos sócios da SPQ, com as informações existentes à data sobre a organização de uma experiência química global, para celebrar o Ano Internacional da Química, IYC 2011, o Comité para o Ensino da Química (CCE) alargou os seus contactos para além da IUPAC, de forma a dialogar directamente com outras organizações e instituições com interesses afins.

Desde Outubro de 2009, que o Cefic (European Chemical Industry Council) tem organizado conferências telefónicas regulares, que têm agregado personalidades e instituições de todas as partes do Planeta, de Norte a Sul e de Leste a Oeste, representativas de competências e sensibilidades complementares, nas quais temos participado.

Fazendo o balanço de propostas e sugestões várias, chegou-se ao consenso de que a Experiência Química Global, GCE, obedeceria ao tema **Água - uma Solução Química**, tirando partido da multiplicidade de significados da palavra “solução”:

- A) A água, H₂O, uma substância química de propriedades únicas, que é a substância mais abundante do Globo Terrestre, essencial à vida, que cobre mais de 70% da sua superfície, e que integra uma vasta gama de sistemas químicos, desde água ultra-pura às misturas mais complexas;
- B) Um sistema aquoso que pode necessitar de ser tratado, eventualmente por reacções químicas, de molde a torná-lo apropriado para determinadas utilizações, sejam elas o consumo humano, aplicações industriais e laboratoriais e mesmo outras mais exigentes em termos de controlo da qualidade, como sejam aplicações clínicas;
- C) Um recurso material e energético para múltiplas aplicações tecnológicas.

Foram estabelecidos critérios a ter em conta na selecção da GCE:

A Experiência Global deverá conduzir à discussão de questões socialmente relevantes, em torno do papel vital que a Química desempenha,

1 - Explorando tópicos que sejam

- a) acessíveis a estudantes e ao público em geral;
- b) baseados em conceitos e objectivos de aprendizagem comuns aos programas escolares dos ensinamentos básico e secundário;
- c) fruto da herança de gerações de descobertas científicas;
- d) uma demonstração clara do valor da Química para a Sociedade, em particular, da forma como a Química contribui para que sejam atingidos os objectivos das Nações Unidas para o Milénio.

2 - Executando uma actividade experimental que

- a) requeira o uso de um mínimo de equipamentos para além de reagentes e materiais comuns e disponíveis na grande generalidade das várias regiões do Globo;
- b) não represente perigo de manipulação;
- c) possa ser desenvolvida a diferentes níveis de elaboração consoante os interesses, capacidades e competências dos executantes.

3 - Dando origem a dados e informação de interesse geral, quaisquer que sejam os níveis etário e de formação escolar e que

- a) aprofundem perspectivas sobre a recolha e validação de dados;
- b) possam ser facilmente disponibilizados e apresentados à escala global, em particular através de uma base de dados da IYC.

Foram entretanto constituídos grupos de trabalho tendo-nos sido atribuída a coordenação do Sub-grupo “Experiências”, em conjunto com Anthony Wright - Escola de Ciências de Educação da Universidade de Queensland - Austrália. Concluído o prazo

previamente acordado, foi elaborado um relatório-resumo das experiências seleccionadas e das vias recomendadas para a sua prossecução e apresentado à reunião magna dos órgãos de gestão da IUPAC, em Paris, a 16 de Abril de 2010.

Face às experiências submetidas e aos cenários multifacetados possíveis, foi decidido que a GCE terá duas vertentes, uma de “Purificação da Água” e outra de “Qualidade da Água”. No que respeita à primeira, serão dadas duas alternativas à escolha, de modo a ir ao encontro do que possam ser os interesses prioritários e as sensibilidades de comunidades locais e regionais. Uma será direccionada para a filtração, coagulação e desinfecção, designadamente cloração para destruição de microorganismos. A outra versa a dessalinização, eventualmente assistida por energia solar, dirigida à remoção das substâncias dissolvidas. Sendo um facto que, seja qual for o tratamento da água posto em prática, a sua eficácia é limitada tanto em termos qualitativos como quantitativos, e seja qual for o parâmetro de qualidade medido, a informação que ele possa fornecer é insuficiente para decidir sobre o uso da água com plena segurança, é sugerida uma selecção de parâmetros e respectivos processos de medição, que façam particular sentido e, através de medições antes e depois do tratamento, permitam avaliar, sobretudo, o seu grau de eficácia. Poderá ser, por exemplo, num caso, a medição do cloro residual, noutros a determinação do resíduo seco, da clorinidade, a medição da condutividade, do pH, ou da dureza.

Encontram-se em preparação textos simples de apoio para executantes/alunos e acompanhantes/professores. Serão fornecidas propostas-base para o trabalho de forma a harmonizar as escolhas e a execução. Apela-se no entanto à criatividade, tanto em termos da originalidade dos materiais utilizados, eventualmente de características regionais, como em termos de geometria e operacionalidade. Os relatos

das observações poderão conduzir a interessantes e originais conclusões.

O início do próximo ano lectivo, 2010/2011, é uma boa meta para aderir ao que se pretende venha a ser a maior experiência química conduzida à mais vasta escala mundial.

Deseja-se e vislumbra-se o maior e mais entusiasta envolvimento de todos, quer por iniciativas individuais, ou de pequenos grupos, quer por via de estruturas nacionais, públicas e privadas representativas de áreas de intervenção da Química. Haverá certeza prémios aliciantes a assinalar

a efeméride e, se mais não for, haverá a alegria e as memórias da participação!

Maria Filomena Camões
fcamoes@fc.ul.pt



ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

DANOS ÓSSEOS REVELADOS POR NANOPARTÍCULAS DE OURO

Em virtude do desgaste contínuo do tecido ósseo, tanto os indivíduos fisicamente activos como os idosos são um alvo fácil de sofrerem risco de fracturas ósseas. Neste sentido, torna-se essencial explorar novas ferramentas que possam ser utilizadas no diagnóstico precoce da fragilidade óssea.

Até aos dias de hoje, as técnicas de imagem utilizadas para esse fim limitam-se a pequenas secções do osso, apresentando ainda um carácter invasivo e destrutivo, tal como relevou Ryan Roeder da Universidade de Notre Dame. Como alternativa a estas, a sua equipa desenvolveu um sistema não destrutivo que permitiu a obtenção de imagens tridimensionais de

tecido ósseo danificado recorrendo ao uso de nanopartículas de ouro funcionalizadas, que podem ser aplicadas *in vivo*.

Trata-se de um novo agente de contraste de raios-X, no qual o grupo amina do ácido glutâmico (aminoácido escolhido para a funcionalização das nanopartículas) se encontra ligado às nanopartículas de ouro enquanto que o respectivo grupo carboxílico se encontra disponível para se ligar ao mineral ósseo que se encontra exposto como resultado de danos da superfície óssea.

Thorfinnur Gunnlaugsson, especialista em química medicinal na Universi-

dade de Dublin (Irlanda), elogia esta nova conquista de Roeder e realça ainda um aspecto peculiar das nanopartículas que as sobrevaloriza. De facto, uma vez que são possuidoras de uma grande área de superfície, as nanopartículas podem ser altamente revestidas com o aminoácido o que permite obter maiores concentrações do agente de ligação e, por consequência, alcançar zonas mais específicas de dano ósseo.

(Fonte: http://www.rsc.org/Publishing/ChemScience/Volume/2010/03/gold_nanoparticles.asp)
JNR

NANOMOTORES SEM COMBUSTÍVEL: NOVAS ESTRATÉGIAS BIOMÉDICAS

Cientistas norte americanos desenvolveram nanomotores que podem ser vistos como potenciais ferramentas de aplicação biomédica, incluindo libertação de fármacos e microcirurgia.

Neste âmbito e em contraste com os nanomotores clássicos, Joseph Wang da Universidade da Califórnia (San Diego, USA) desenvolveu um novo tipo de nanomotor (baseado em nanotubos de poli-pirrol-cádmio possuidores de um díodo) que ao contrário

dos anteriormente propostos não exigem a presença adicional de químicos. Tratam-se então de nanotubos cujo mecanismo de propulsão se deve à aplicação de um campo eléctrico de corrente alterna, corrente essa que permite a conversão da energia eléctrica em movimento e que, por conseguinte, os leva a percorrer em apenas um segundo uma distância equivalente a sete vezes o seu comprimento. Graças a esta característica ("fuel-free"), este tipo de nanomotores são

adequados a aplicações biomédicas, onde o uso de um campo eléctrico pode ser mais viável que o estabelecimento e manutenção de gradientes de concentração locais.

(Fonte: http://www.rsc.org/Publishing/ChemScience/Volume/2010/03/nanomotors_go.asp)
JNR

3rd EuCheMS Chemistry Congress

Chemistry – the Creative Force



29.08. – 02.09.2010 · NÜRNBERG · GERMANY

Topics

Innovative Materials
Resources and Environment
Supramolecular Systems
Catalysis
Molecular Life Sciences
Analysis, Manipulation and Simulation
Advances in Organic and Inorganic Chemistry



Chairmen

François Diederich

Swiss Federal Institute of Technology Zurich/CH

Andreas Hirsch

University Erlangen-Nuremberg/D

www.euchems-congress2010.org

EuCheMS, the European Association for Chemical and Molecular Sciences incorporates 50 member societies which in total represent some 150,000 individual chemists in academia, industry and government in over 35 countries across Europe.

Contact: Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. · Congress Team · P.O. Box 90 04 40 · 60444 Frankfurt am Main · Germany

Phone: +49 69 7917-358/-366 · E-mail: euchems-congress2010@gdch.de



KURT WÜTHRICH

PRÉMIO NOBEL DA QUÍMICA EM 2002

ENTREVISTA CONDUZIDA POR LUÍS MAFRA*



O Prof. Kurt Wüthrich foi um dos laureados com o Prémio Nobel da Química em 2002 pela sua contribuição na Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de proteínas. Aproveitando a sua presença no 2º Encontro de Químicos Jovens realizado no passado mês de Abril em Aveiro, aceitou realizar uma entrevista exclusiva para o Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, conduzida por um Químico Jovem com interesses científicos na Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido.

LM: Quais as grandes mudanças na sua vida após ter recebido o Prémio Nobel, excluindo as inúmeras entrevistas e viagens que deve ter realizado?

KW: Bem, tentei levar uma vida idêntica à que tinha antes. Continuar a fazer investigação tal como costumava fazer. De certo modo, teve alguns efeitos na minha vida, uma vez que tornou mais fácil continuar a investigar mesmo depois de ter atingido a idade da reforma, que aconteceu um ano após ter recebido o Prémio Nobel.

LM: Tinha consciência, anos antes, de que poderia vir a ser um dos vencedores do Prémio Nobel? Se tinha consciência dessa possibilidade, planeou de alguma maneira estratégias que o levassem a aumentar as hipóteses de o ganhar?

KW: Bem ... na realidade, não. A questão é que ... porquê e como poderia fazer isso? E claro que sabia que tinha estado nesse caminho durante muitos anos, mas um colega meu recebeu sozinho o Prémio em 1991 e por isso não tinha qualquer motivo para sequer sonhar com o Prémio Nobel da Química. Foi por isso completamente inesperado e ele surgiu.

LM: Em 1960 começou a trabalhar em ressonância magnética, nomeadamente em Ressonância Paramagnética Electrónica (RPE) e em 1967 iniciou o seu pós-doutoramento nos Laboratórios Bell, onde se realizou um dos desenvolvimentos mais revolucionários (por exemplo, o UNIX estava por essa altura a ser desenvolvido). Como é que foram esses tempos passados num ambiente tão privilegiado e de que modo isso influenciou a sua carreira futura?

KW: Bem, acho que a minha passagem por Berkeley, como também pelos Laboratórios Bell, deu-me um sentido muito forte para não fazer nada que me compromettesse. As condições eram tão boas que tinha necessariamente que fazer um bom trabalho. Seria demasiado evidente entre todos se fizesse um mau trabalho.

LM: Sente então que poderia nunca ter seguido essa tendência se tivesse permanecido na Suíça?

KW: Sim, nessa altura nunca poderia ter feito o que fiz se não tivesse começado a trabalhar nos Estados Unidos e realizado lá uma grande descoberta. Isso é inegável.

LM: Certo ... saltemos agora para 2001, pode-nos dizer que circunstâncias o levaram a iniciar um laboratório

no "The Scripps Research Institute" na Califórnia?

KW: Sim, isso foi muito claro. Eu estava prestes a atingir a idade da reforma na Suíça e ... em 2003 não havia qualquer hipótese de se alongar o tempo de trabalho activo como Professor na Suíça e isto foi investigado. Quando ficou claro que nada podia ser feito pela lei, o Presidente da Universidade disse-me que me apoiaria em tudo o que fizesse para tentar continuar a trabalhar noutra sítio. Tornei então público o meu interesse em trabalhar em qualquer lugar e imediatamente recebi ofertas que, posso dizer-lhe, eram quase tão boas como as que se fazem aos melhores avançados no futebol (*sorriso nos lábios*). Pude assim escolher e decidi ir para a Califórnia. Outra vez! Para o melhor lugar que me ofereceram.

LM: Como sabe, as proteínas de membrana e as fibrilas são difíceis de cristalizar, e muitas vezes impossíveis de solubilizar. Nos últimos anos foram feitos muitos desenvolvimentos na RMN de estado sólido. Na sua opinião até onde poderá chegar a RMN de estado sólido no estudo de tais sistemas biológicos?

* CICECO/UA, lmafra@ua.pt



Prof. Kurt Wüthrich durante a sua palestra no 2º Encontro de Químicos Jovens

KW: Bem, não me sinto em posição de emitir uma opinião muito forte por falta de experiência própria. De uma forma muito geral, não acredito que a biologia seja o melhor uso para os métodos de RMN de estado sólido. Penso que a RMN de estado sólido tem missões muito mais importantes e promissoras a cumprir, na investigação de materiais em particular.

LM: E qual vai ser a próxima grande descoberta no campo das proteínas? Será que nos podemos atrever a tentar adivinhar?

KW: Bem ... acho que existem tantas possibilidades para desenvolvimentos em áreas individuais, que não devo fazer uma sugestão específica. Este campo está hoje em dia em tão rápido desenvolvimento que irão acontecer bastantes descobertas.

LM: A propósito da RMN, está ciente do que pode ser um grande avanço?

KW: Penso que seria possível dar um grande passo em frente se houvesse maior investimento na RMN em solução, uma vez que esta não teve quase possibilidades de conseguir mais avanços nos últimos anos, pois o investimento foi quase totalmente para equipamento de RMN de estado sólido. Esta situação dramática é assim na Europa e nos EUA.

LM: Como é que é possível mantermo-nos no topo da ciência com inspiração por longos períodos e ao mes-

mo tempo dedicar o tempo necessário à família e fazer todas as outras actividades normais que as outras pessoas fazem?

KW: Bem, neste caso tenho que ser muito franco e dizer que a maior parte das coisas que as pessoas fazem eu não as faço. Excepto dispor de algum tempo para me manter em forma, fisicamente, normalmente não faço o que os outros fazem. Nunca vou a um bar, não vou ao cinema, quando vou a algum sítio numa viagem de negócios, isso faz parte do trabalho.

LM: Se calhar é uma parvoíce o que vou dizer, mas isso tem alguma coisa a ver com a disciplina que adquiriu com o desporto por exemplo?

KW: Ohh! Tem muito a ver com isso, sim. Absolutamente! De duas maneiras. Isto é, por um lado alcançar objectivos mensuráveis e por outro fazer parte de uma equipa. E eu fiz ambas as coisas. Competi em atletismo onde a performance individual conta muito e joguei futebol durante décadas em equipas e aprendi muito com as duas experiências no que respeita ao trabalho em ciência.

LM: Se olharmos para o passado, os grandes acontecimentos mundiais foram a força motriz que motivaram as pessoas a enveredar pela ciência. Por exemplo, o programa Sputnik depois da 2ª Grande Guerra entusiasmou muita gente a iniciar estudos científicos, etc ... Parece que o

público em geral, principalmente os jovens, têm perdido a fé na ciência nas últimas décadas. Existe alguma explicação para isto? Concorda com o que estou a dizer? Tem outro ponto de vista?

KW: Bem, tornou-se moda atacar a ciência em muitos níveis. Menciono apenas as campanhas contra o uso das plantas geneticamente modificadas e os esforços enormes na protecção dos animais, que muitas vezes tem levantado acções judiciais contra os cientistas. Tem havido também alguns acidentes, especialmente com indústrias químicas, que através da imprensa tiveram um grande impacto devido aos comentários exaustivos sobre estes acidentes; para além disso as pessoas esquecem-se do papel crucial que a investigação científica tem tido na melhoria da qualidade de vida e no aumento da longevidade das pessoas. Muito genericamente, melhora a qualidade de vida do dia-a-dia. Também na saúde as pessoas esquecem-se que a ciência tem tido efeitos muito decisivos no que somos hoje em dia.

LM: Podemos dizer que estamos a sofrer os efeitos secundários dos enormes desenvolvimentos científicos do último século (Internet, Jogos, Telemóveis), que tendem a distrair os jovens? Acha que isto poderá ser uma explicação ou não?

KW: A sua utilização está sujeita a uma quantidade ilimitada de informação que não é pedida. É-lhes simplesmente atirada e nunca aprenderam como lidar com informação. Portanto, nunca conheceram quão difícil é procurar num dicionário a palavra correcta numa língua estrangeira, isto só para dar um exemplo específico. Por isso a vida dos nossos filhos hoje é muito diferente da vida que tivemos.

LM: Então talvez precisemos de um novo grande acontecimento, como o do programa Sputnik, para motivar jovens cientistas?

KW: Não deve esquecer também que a vida de um cientista exige muito trabalho. Para além dos estudos, receio que os jovens de hoje em dia tenham um nível de vida tão alto nas

suas casas que não estão dispostos a esforçar-se para o fazer. Sabe, recorde frequentemente que no meu tempo considerava um privilégio ter condições excelentes para fazer experiências. Considerava por exemplo que era uma oportunidade única ter disponível em Basileia um equipamento de RPE. O que me permitiu fazer coisas que mais ninguém tinha feito antes. E isto era um privilégio! E depois foi um privilégio estar em Berkeley no meio de todos aqueles cientistas excepcionais que lá trabalhavam. E ainda com todo o dinheiro que eu precisava para fazer o trabalho que eu queria fazer. E o mesmo nos Laboratórios Bell. E eu considerei isto ... isto não era trabalho! Foi um privilégio ter esta oportunidade. E esse sentimento não é fácil de encontrar na maioria dos jovens de hoje entre os vinte e os trinta anos. E principalmente também nos seus parceiros que nunca tiveram de suportar o tipo de vida que eu tive, que chegava a não ir a casa dormir porque estava a fazer experiências e poderia não ir a casa durante 3 dias e a minha mulher ia visitar-me ao laboratório e levava-me comida e, percebe, este tipo de coisas! (*sorriso nos lábios e entusiasmo*)

LM: Parece que, hoje em dia, a ciência tem sido focada totalmente na “quantidade” e não necessariamente na “qualidade”. A alocação de recursos para a investigação é cada vez mais baseada nos tão chamados indicadores “bibliométricos”. Os cientistas hoje só são considerados como tendo sucesso na única condição de que o seu trabalho seja citado muitas vezes. Esta tendência mundial parece granjear adeptos não só nas instituições de financiamento, mas também nos próprios cientistas (que parecem gostar do estatuto de celebridades). Podem encontrar-se muitos efeitos perversos na política científica baseada em indicadores bibliométricos e portanto, o meu ponto de vista é que, os (jovens) cientistas são encorajados a produzir “bons números” para as instituições de financiamento, mesmo que para isso a qualidade seja sacrificada. Pode fazer um comentário sobre isto?

KW: Bem, é claro que esses dados estatísticos devem ser encarados com cautela. Mas veja, um parâmetro que

está a ser particularmente focado é o índice-h. Agora posso dizer-lhe que não sabia o que era um índice-h até um dia em que li na Nature de que sou o quarto químico mais citado. Na química tenho o quarto maior índice-h! E estando na realidade fora da química convencional! Fiquei mesmo orgulhoso! E ainda estou porque acho que o facto de ter ... cerca de 130 artigos que foram citados pelo menos 134 vezes representa mais do que ganhar qualquer prémio.

LM: E ficaria preocupado se não fosse o quarto na lista do maior índice-h na química? No seu caso não precisa de ficar preocupado por ser o quarto?

KW: Mas eu nunca teria ganho o Prémio Nobel se não tivesse escrito essas publicações ... quer dizer, não se podem ignorar. Acho que não é possível escapar fazendo estas avaliações quantitativas. Se uma pessoa só tiver 3 publicações, então temos que ver atentamente estas 3 publicações, se alguém tem 500 então temos que ver o número de citações desses trabalhos e ver com mais atenção os que são mais citados. E talvez investigar também todas as publicações que ele considere serem muito importantes. Acho que se deve fazer este tipo de abordagem. Mas também acho que não se pode nem se deve ignorar a informação estatística. Deve desempenhar o seu papel. O que é muito pior é o impacto que as revistas como a Nature, Science e Cell têm nas carreiras dos cientistas juniores. Isso é mesmo mau, porque a avaliação dos artigos é muitas vezes baseada na tentati-

va de obter histórias fantásticas que irão unicamente aumentar as vendas destas revistas. Estas revistas são empresas comerciais! E o facto de serem tidas em grande consideração na tomada de decisões dos cientistas seniores, assim como nas decisões de contratação, isso é realmente mau. Veja! Os meus artigos mais citados estão no Biochemical and Biophysical Research Communications (BBRC), no Journal of Magnetic Resonance (JMR) e no Journal of Biomolecular NMR! Com milhares de citações! (*sorriso nos lábios*) Tenho artigos na Science e na Nature e nenhum deles está próximo das mil citações. Veja, se alguém tiver artigos numa revista desconhecida com um grande número de citações então deve vê-los. Ter toda esta informação disponível é valioso para a avaliação, caso contrário as portas estariam abertas para nada. Se não tiver em conta estes factos e aceitar que os elementos do júri avaliem da maneira que quiserem os candidatos, então isso irá colocá-lo numa situação muito pior.

LM: Então, sendo um especialista de RMN deve sempre publicar regularmente em revistas especializadas em RMN em vez de investir demasiados esforços para publicar em revistas como a Nature ou a Science, pois tem que de ser conhecido pela sua comunidade. Concorda com o que estou a dizer?

KW: Acho que grande parte do meu sucesso se deveu a não perder tempo a tentar publicar artigos nessas revistas. Eu nem sequer sabia que era



Prof. Kurt Wüthrich durante a entrevista

mais importante publicar na Nature do que no JMR. Eu não sabia, eu era muito ingénuo! Mas o mais importante é que publicámos esses artigos no BBRC antes de os submeter a outra revista qualquer. O trabalho é aceite pela primeira revista para a qual o submetemos.

LM: Qual é a sua opinião sobre a importância do ensino na carreira científica?

KW: Fui professor do ensino secundário durante 5 anos da minha vida. Ensinava química, física e desporto. Fui professor de esqui durante 8 épocas e gosto de o fazer. Gosto de ensinar e ainda ensino alunos de licenciatura em Zurique. Na semana passada dei aulas a alunos de licenciatura e na próxima semana vou dar aulas a alunos de mestrado e gosto de o fazer, gosto do contacto com os alunos e gosto dos seus comentários e é assim que eu consigo os meus estudantes de doutoramento.

LM: E acha que o ensino é uma das principais formas de conseguir estudantes para trabalhar nas nossas áreas?

KW: Claro! Quer dizer, a maior parte dos meus alunos de pós-doutoramento obtive-os em contactos no final das minhas palestras realizadas por todo o mundo e a maioria dos alunos de doutoramento obtive-os facilmente de fora quando vinham às minhas aulas ou a aulas de cursos em Zurique.

LM: Digo isso porque alguns cientistas muito bons que existem no mundo por vezes não ensinam estando dedicados à investigação a 100%. E queixam-se que não conseguem obter alunos? Então é uma espécie de paradoxo. Se tiver que dar aulas, o que por vezes lhe ocupa uma boa parte do dia, não tem tempo para realizar investigação, mas mais facilmente conseguirá obter alunos.

KW: Bem, é importante não voltar à posição de professor outra vez. Quer dizer, não poderia aspirar a um programa de investigação de topo se tivesse que dar 20 horas de aulas por semana. Nunca dei mais do que 5 ou 6 horas de aulas por semana. E normalmente dava-as todas num só dia.

Depois ficava livre para a investigação. Mas também gosto de ensinar, não é propriamente um fardo. E tenho tempo para me preparar tal como me preparei para a palestra de hoje. Nunca uso os mesmos slides! Estou sempre descontente com detalhes de como estão, refazendo coisas e assim por diante ... isso é muito importante para mim. O ensino e a preparação das palestras também me dão frequentemente impulso para novos projectos. Ontem à noite quando estava a preparar a palestra, estava a tomar notas sobre algumas coisas que necessariamente têm de ser feitas agora. E isso irá sem demoras para o laboratório na Califórnia. *(riso)*

LM: Pergunto-me agora como é que conseguiu gerir mais de 200 alunos que trabalharam consigo durante o seu percurso até ao Prémio Nobel quando a RMN de proteínas ainda estava na sua infância?

KW: É emocionante trabalhar em algo que nunca foi feito.

LM: Mas, consegue encontrar esta forma de pensar na Europa ou só a encontrou nos EUA?

KW: Não, fiz tudo isto na Europa. Quer dizer, nunca tive um grupo nos EUA antes de 1970. A primeira equipa que desenvolvi foi em Zurique. Bem, trabalhei duro quando estivemos nessa fase. Posso na prática ilustrar isto pelo facto de que nunca fui esquiador entre 1971 e 1984 porque me iria tirar muito tempo. Jogava regularmente futebol porque compramos uma casa ao lado do estádio de futebol para que eu não tivesse desculpa para não ficar com a equipa. Mas isto tirava-me pouco tempo, percebe? Por vezes desequipava-me em casa e não ficava lá para não correr o risco de acabar por ir beber cervejas depois de alguns jogos. Ficava em casa debaixo do chuveiro e depois voltava ao trabalho. Mas isso foi tudo o que fiz. Durante esse período nunca fui esquiador e depois, quando concluímos o projecto, parei, e fui esquiador durante dois anos. Por isso, trabalhei dia e noite! Houve um período em que quando tinha que trabalhar, fazia os ensaios no equipamento de RMN entre a meia-noite e meia e as cinco da manhã. Estas eram as únicas horas em que os eléc-

tricos na cidade não interferiam com a homogeneidade do campo.

LM: Conseguiu manter então o mesmo ritmo mesmo quando começou a formar família? Quando temos filhos precisamos em geral de dispor mais tempo para a família, o que pode ter impacto na ciência. Depende, mas...

KW: Bem, a minha mulher queria ter filhos por isso ela tem filhos! *(riso)* E eu faço ciência. *(riso)* É muito mau dizer isto, mas isto foi como aconteceu. *(riso)*

LM: Para um jovem estudante à procura do seu primeiro emprego num instituto científico com elevados padrões de qualidade, existe alguma regra geral para:

- O número de artigos que o candidato deve ter publicados?
- É relevante ser o primeiro autor?
- É preferível ter experiência pós-doutoramento?
- Que outro aspecto consideraria relevante para aconselhar jovens estudantes?

KW: Isso depende do que eles quiserem fazer na vida deles. Se querem seguir a carreira académica, então posso apenas aconselhar muito firmemente que procurem entrar na instituição de maior nível possível para um trabalho pós-doutoral com o melhor cientista que conseguirem. Se se juntarem a um grupo que se dedica à confirmação de trabalho de investigação então farão trabalho de confirmação toda a sua vida. E não é fácil para os estudantes, nem para iniciar pós-doutoramento, decidir para onde devem ir. Mas isto é extremamente importante! Ter publicações como primeiro autor é extremamente importante. Não ter qualquer artigo como primeiro autor pode ser fatal para uma carreira académica.

LM: Quais são as pistas que lhe revelam que uma determinada pessoa pode ir longe na ciência? Quer dizer, se olhar para um jovem cientista, como consegue identificar que ele poderá ser um bom cientista no futuro? Consegue captar alguns sinais dessa pessoa que o façam pensar que ele poderá evoluir rápido na ciência e talvez fazer uma grande descoberta no futuro? Há muitas maneiras de lhe colocar esta questão.

KW: Bem, veja ... tipicamente, um cientista júnior permanece comigo entre 3 a 6 anos e após este período de tempo eles serão bons ou não. Quer dizer, na minha área não existe outra opção. Isto é, após 3 anos alguém que tenha capacidades para chegar a qualificações de topo deverá ser capaz de fazer muitas coisas melhor do que eu. E deverá ser capaz de ser capaz de desenvolver ideias para além do nível até onde vão as minhas próprias ideias. Não consigo dar uma receita, mas acho que um jovem apenas tem de tentar e depois ser avaliado.

LM: Acha que ficar com o mesmo orientador durante o doutoramento e o pós-doutoramento, por exemplo, pode ser uma desvantagem em comparação com estudantes que tenham estado em sítios diferentes? Ou, na realidade, isso não significa nada?

KW: Bem, eu aconselharia a mudar de orientador o mais rápido possível logo após terminar a tese de doutoramento.

LM: Se vir que tem um estudante de doutoramento brilhante no seu laboratório mantém esse conselho? Normalmente, eu diria que tentaria mantê-lo a seu lado. Como gere uma situação dessas?

KW: Eu encorajava-o muito a ir embora e depois talvez a voltar. Se eles são realmente muito bons eu encorajava-

os a ir embora e a voltarem mais tarde porque ... quer dizer, na Suíça, se eles não se tivessem ausentado seria muito difícil enfrentar uma avaliação para uma posição académica.

LM: Há uma duração mínima para permanecer no estrangeiro?

KW: Se decidisse ir para fora para um pós-doutoramento nunca deveria ser por um período inferior a dois anos, especialmente se mudar de área.

LM: A forma de alcançar um elevado nível na ciência é variado. Na sua opinião qual é a forma mais favorável para o atingir? Aconselharia os jovens investigadores a permanecerem durante muito tempo a trabalhar numa área muito especializada? Ou aconselharia experiências em diferentes áreas de investigação? Ou tem outra opinião?

KW: Se quer estar à frente tem que ser altamente especializado. Como conselho, na prática não existe outra possibilidade. Se mudar de área cada dois anos também terá grandes problemas em conseguir um reconhecimento fazendo uma ou duas contribuições numa determinada área e depois ir embora. Por outro lado deve ter uma visão muito alargada. Percebe? Mas quando olhar para o que fizemos durante anos, verá que sempre usamos RMN em solução. Nunca usamos

sequer RMN de estado sólido. Muito raramente fizemos cristalografia sozinho e por isso simplesmente estive muito focado.

LM: Podemos dizer que é a técnica que definiu o seu foco.

KW: Neste caso é a técnica que define o foco. Por isso tem de ver que logo que resolvemos a estrutura da ciclosporina e da ciclofilina, fui considerado especialista em supressão imune e passei a dar plenárias em grandes congressos médicos sobre supressão imune (*sorriso nos lábios*). Por isso aprendi melhor sobre o assunto e rápido! Depois resolvemos a estrutura do homeodomínio e passei a dar plenárias em congressos de biologia celular. Tive que aprender biologia celular! E rápido também! Depois vieram os priões! E quanto tempo pensa que eu andei a estudar literatura sobre encefalopatia espongiforme transmissível? Para perceber sobre experiências em animais e depois ir para o laboratório P3 de animais, e verificar o que está a ser feito, e fazer relatórios e reclamar e ... está a ver? Embora estejamos sempre rigidamente a trabalhar na determinação estrutural por RMN, havia um campo muito alargado de interesse.

LM: A entrevista chegou ao fim, agradeço a sua disponibilidade.



ACTUALIDADE CIENTÍFICA

SOLVENTE HIDROFÓBICO E HIDROFÍLICO: CARA E COROA

A nível industrial, a separação de solventes dos demais produtos é geralmente feita por meio de destilação, a qual requer a adição de solventes voláteis e uma grande quantidade de energia. Presentemente, novas portas no campo do processamento químico industrial foram abertas por Philip Jessop e a sua equipa da Queen's University em Kingston (Canadá) ao desenvolverem um novo tipo de solvente que é capaz de modificar a sua natureza hidrofóbica para hidrofílica, permitindo a remoção de solventes sem destilação. Após o estudo de várias guanidinas e amidinas, a equipa

de P. Jessop descobriu que o solvente N,N,N'-tributilpentanamidina, geralmente possuidor de uma natureza hidrofóbica, se torna completamente miscível com a água quando é adicionado ao meio CO₂. A extracção do óleo de soja é um exemplo de aplicação desta nova técnica a situações reais, que destrona o clássico uso de hexano e consequente destilação. Neste caso o novo solvente é usado na sua forma hidrofóbica para extrair o óleo. Seguidamente é adicionada água carbonatada, o que faz com que o solvente assuma a sua forma hidrofílica, originando um sistema bifásico

que contém uma fase constituída por óleo de soja puro e outra mais hidrofílica, contendo a fase aquosa. No seguimento do processo, a fase oleosa é rejeitada por decantação, o CO₂ é facilmente removido da fase aquosa por aquecimento e o solvente em causa retoma ao estado hidrofóbico o que permite a sua separação da água e, por isso, a sua reutilização.

(Fonte: http://www.rsc.org/Publishing/ChemScience/Volume/2010/04/switchable_solvents.asp)

JNR

BORO-OXIGÉNIO TRIPLO

Através do uso de platina como estabilizador, uma equipa de químicos inorgânicos liderada por Holger Braunschweig da Universidade de Würzburg, na Alemanha, estabeleceu um conjunto de condições electrónicas adequadas para a obtenção de um dos últimos feitos químicos no campo das ligações: a criação de um composto isolável contendo uma ligação tripla Boro-Oxigénio (*Science* 2010, 328, 345). Para além de ser o primeiro complexo metálico com um ligante de monóxido de Boro, o complexo oxoborílico de platina poderá ser útil em aplicações diversas como, por exemplo, a catálise.

O Boro é conhecido pela sua deficiência electrónica e a sua consequente propensão para a compensar através da sua participação em ligações multicentradas, o que lhe permite usufruir da densidade electrónica dos átomos vizinhos. No entanto, os investigadores raramente identificaram a participação de Boro em ligações duplas ou triplas. Lai-Sheng Wang da Universidade de Brown e colaboradores verificaram anteriormente que compostos gasosos como $Au_2B \equiv O^-$ possuem uma ligação $B \equiv O$ de estabilidade comparável às ligações triplas nos complexos electronicamente equivalentes CN^- e CO . Wang afirma “nenhum complexo metálico oxoborílico tinha sido até agora sintetizado, o que nos colocava uma questão séria, já que, por outro lado, CN^- e CO são ligantes ubíquos em Química Inorgânica”. A equipa de Braunschweig demonstra que “o truque parece estar relacionado com a estabilização da ligação $B \equiv O$ através de uma significativa interacção covalente Platina-Boro”, acrescenta Wang.

O grupo de Braunschweig demonstrou anteriormente como o centro metálico pode ser usado na estabilização da ligação $B \equiv N$ em complexos iminoborílicos. A partir deste trabalho, Braunschweig, Krzysztof Radacki e Achim Schneider sintetizaram o complexo $B \equiv O$ através do tratamento de $Pt(PR_3)_2$, onde R é o grupo ciclohexil, com $Br_2BOSi(CH_3)_3$ em tolueno, à temperatura ambiente. O intermediário resultante elimina $BrSi(CH_3)_3$, obtendo-se finalmente $B \equiv O$ como um novo ligante em $(PR_3)_2PtB \equiv O$. Este complexo exibe uma inabitual estabilidade ao calor e à luz, e mesmo quando tratado com tiofenilato de amónio, o grupo tiofenílico demonstra maior afinidade com o ligante de Boro, formando um complexo oxoborílico tiofenílico. Armin Berndt da Universidade Philipps, em Marburg, Alemanha, um especialista em ligações múltiplas e aromaticidade em compostos de Boro, afirma que a obtenção da ligação $B \equiv O$ é o pináculo de um conjunto de estudos muito importantes sobre a estabilização de compostos raros de Boro através de complexação metálica.

(Adaptado do artigo de 19/04/2010 de Steve Ritter: *Boron-Oxygen Triple Play* Chemical & Engineering News- <http://pubs.acs.org/cen/news/88/i16/8816notw2.html>)

PB

CRISTALIZAÇÃO: AS ENZIMAS ASSUMEM O CONTROLO!

Os materiais tecnológicos do futuro irão exigir métodos de síntese que sejam energeticamente mais eficientes e ambientalmente benignos. Na natureza, muitas proteínas são peritas em controlar a cristalização de iões inorgânicos sob condições atmosféricas. Por esta razão, tem-se observado uma intensificação recente na investigação sobre como as propriedades de mineralização de todos os tipos de biomoléculas podem ser aproveitadas na síntese de materiais com aplicações práticas. Dingguo Xia e colegas da Universidade de Tecnologia de Pequim, China, usaram enzimas para sintetizar três estruturas cristalinas diferentes de dióxido de titânio, um material usado em várias aplicações, por exemplo em células solares, catalisadores e mesmo como pigmentos de tintas. O novo processo de síntese exige apenas um precursor de titânio, enzimas e tempo. Deixando as soluções preparadas em repouso à temperatura ambiente durante três semanas, produzem-se nanopartículas de dióxido de titânio com estruturas rutilo, anatase e fases mistas. A forma cristalina obtida depende do precursor e enzima usada. “No início, queríamos imobilizar a glicose oxidase e a catalase num suporte de dióxido de titânio para produzir sensores. A lisozima foi usada como controlo”, diz Xia. “No entanto, observamos este interessante fenómeno de crescimento dos nanocristais.” A combinação de técnicas espectroscópicas com análises termogravimétricas revelaram que os materiais de anatase e de fases mistas permaneceram associados com as enzimas que os ajudaram na sua formação. No entanto, surpreendentemente, o material de rutilo apresentou-se quase livre de enzima. Análises por difracção de raios-X realizadas durante o processo de cristalização revelaram que a amostra de rutilo continha inicialmente anatase, enquanto que as outras amostras (anatase e fases mistas) permaneceram na mesma fase durante toda a cristalização. Os investigadores sugeriram que a formação de rutilo é o resultado de interacções fracas entre a enzima e o precursor, deixando que mecanismos de dissolução e re-cristalização conduzam à produção de cristais sem enzima. Por outro lado, atribuíram a formação de anatase e fases mistas a fortes interacções entre a enzima e o precursor, que impedem o mecanismo de re-cristalização, resultando num composto dióxido de titânio-enzima. Xia e colegas acreditam que os seus nanocristais de rutilo, observados por microscopia electrónica como um material agregado microporoso, podem ser utilizados como ânodo em baterias de ião-lítio. Experiências preliminares mostram resultados promissores. “O nosso objectivo agora é sermos capazes de controlar a forma, estrutura e polimorfos dos óxidos metálicos à micro/nanoescala usando as propriedades únicas das proteínas”, explica Xia.

(adaptado de *NPG Asia Material research highlight*: doi:10.1038/asiamat.2010.36)

HG

RESOLVENDO UM PROBLEMA DE PROTEÍNAS!

Desde há 20 anos que os investigadores sabem que a velocidade de síntese de proteínas no ribossoma de bactérias é igual à velocidade de produção de mRNA, mas como a célula mantém estes dois componentes da produção de proteínas a funcionar ao mesmo ritmo tem sido um mistério. Agora, um par de artigos revela o mecanismo e a cinética que relaciona os processos de transcrição e de tradução em bactérias. As descobertas vão em sentido oposto à hipótese que prevalece há muito tempo de que a RNA polimerase, que transcreve DNA em mRNA, estabelece o ritmo da relação. Em vez disso, os estudos realizados mostram que o ribossoma é que controla a velocidade da relação transcrição-tradução. As descobertas podem também fornecer um novo alvo nas bactérias para o desenvolvimento de antibióticos. Uma equipa de investigadores liderada por Paul Rösh, um químico de proteínas da Universidade de Bayreuth, Alemanha, usou espectroscopia de ressonância magnética nuclear para encontrar o “elo perdido” entre a transcrição pela RNA polimerase e a tradução pelo ribossoma. O elo envolve a ligação de uma proteína ribossomal chamada NusE a uma proteína chamada NusG, que pode ligar-se simultaneamente à maquinaria de transcrição (*Science* 2010, 328, 501). “A relação entre a transcrição e a tradução é conhecida desde há muito tempo, mas a grande descoberta aqui é a ligação física directa entre os dois mecanismos”, comenta Robert Landick, um bioquímico da Universidade de Wisconsin, EUA, que estuda a transcrição em bactérias. “O que nunca tinha sido pensado até agora é que na realidade o ribossoma se movimenta com uma ligação física à RNA polimerase”. Interferir com a ligação entre a NusE e a NusG “pode ser uma nova forma de interferir com a expressão genética nas bactérias, obtendo-se assim um novo alvo na terapia anti-microbiana”, refere Evgeny Nudler, um bioquímico da Escola Universitária de Medicina de Nova Iorque. Nudler liderou a equipa de investigadores que deslindaram como as cinéticas de transcrição e de tradução se conjugam (*Science* 2010, 328, 504). Descobriram que quando um ribossoma se liga a mRNA e começa a produzir proteína, este por sua vez impele a RNA polimerase a aumentar a velocidade de síntese de mRNA. Quando as bactérias são tratadas com um antibiótico que procura o ribossoma, ou quando as bactérias são projectadas para produzir proteínas ribossomais defeituosas, a RNA polimerase abranda – e por vezes pára completamente – para compensar. Embora a relação física entre a transcrição e a tradução aconteça em células de bactérias, é improvável que ocorra em células humanas (ou em qualquer célula eucariótica), uma vez que a RNA polimerase e o ribossoma trabalham em compartimentos separados das células eucarióticas, diz Landick.

(adaptado de *Chemical & Engineering News* 2010, 88 (17), 9)

HG

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – FERRAMENTA VERSÁTIL EM QUÍMICA FARMACÊUTICA E IMAGIOLOGIA MÉDICA

KONSTATIN LUZYANIN E MARTA ABRANTES*

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica analítica versátil que pode ser utilizada desde a análise de compostos químicos simples à elucidação estrutural e investigação da dinâmica de proteínas e imagiologia de órgãos de seres vivos de um modo não invasivo e não destrutivo. O presente artigo pretende fornecer aos leitores uma breve introdução teórica sobre esta técnica e apresentar algumas aplicações da mesma nas áreas da Química Farmacêutica e Imagiologia Médica.

O QUE É A RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR?

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica analítica que permite obter informação estrutural e dinâmica sobre a matéria, e que se baseia na detecção das propriedades magnéticas dos núcleos (Figura 1) [1–3].



Figura 1 – Espectrómetro de RMN (500 MHz) no Instituto Superior Técnico (IST/UTL) pertencente à Rede Nacional de Ressonância Magnética Nuclear (PTNMR). Para mais informações sobre a rede – consultar o site http://cqe.ist.utl.pt/networks/nmr/index_nmr.php

Foi descoberta em 1945 por Bloch e Purcell (Prémios Nobel da Física em 1952) na sequência dos trabalhos de Isidor I. Rabi (Prémio Nobel da Física em 1944). Ao longo do tempo, muitos outros investigadores contribuíram de forma decisiva para o desenvolvimento e para a aplicação desta técnica,

como se pode constatar pela lista de investigadores que foram laureados com o Prémio Nobel por contribuições para a RMN (Tabela 1) [4].

Apesar de existirem núcleos que não exibem qualquer campo magnético (por exemplo, o ^{12}C), a maior parte dos núcleos comportam-se como

Tabela 1 – Prémios Nobel relacionados com a Ressonância Magnética Nuclear

| | | |
|------|---|---|
| 1943 | Otto Stern, EUA | Prémio Nobel da Física "pelas suas contribuições na descoberta do momento magnético do prótio." |
| 1944 | Isidor I. Rabi, EUA | Prémio Nobel da Física "pelo seu método de ressonância para registar as propriedades magnéticas de núcleos atómicos." |
| 1952 | Felix Bloch, EUA Edward M. Purcell, EUA | Prémio Nobel da Física "pela descoberta de novos métodos para medições magnéticas nucleares precisas e pelas respectivas descobertas associadas." |
| 1991 | Richard R. Ernst, Suíça | Prémio Nobel da Química "pelas suas contribuições para o desenvolvimento da metodologia da espectroscopia de RMN de alta resolução." |
| 2002 | Kurt Wüthrich, Suíça | Prémio Nobel da Química "pelos seus desenvolvimentos da espectroscopia de RMN para a determinação tridimensional da estrutura de macromoléculas biológicas em solução." |
| 2003 | Paul C. Lauterbur, EUA Peter Mansfield, UK | Prémio Nobel da Fisiologia ou Medicina "pelas descobertas relativas a imagiologia de ressonância magnética." |

A RMN explora as propriedades magnéticas dos núcleos dos átomos. Os núcleos dos átomos podem ser vistos como pequenos piões com carga que rodopiam em torno do seu eixo, gerando o seu próprio pequeno campo magnético (Figura 2).

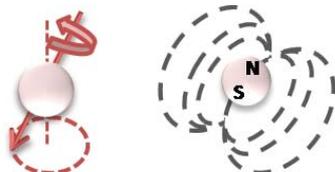


Figura 2 – Representação de um núcleo a rodopiar como um pião (à esquerda), que se comporta como um ímã tendo um pólo sul e um pólo norte (à direita)

pequenos ímãs (por exemplo, o ^1H ou o ^{13}C).

Normalmente, estes núcleos estão dispostos de forma aleatória (Figura 3).

No entanto, quando colocados sob a influência de um forte campo magnético externo, são obrigados a alinhar-se em orientações específicas.

Estas orientações alinhadas com o campo magnético caracterizam-se por terem diferentes níveis energéticos.

* Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa
Av. Rovisco Pais, 1, 1049-001 Lisboa, Portugal
E-mail: marta.abrantes@ist.utl.pt

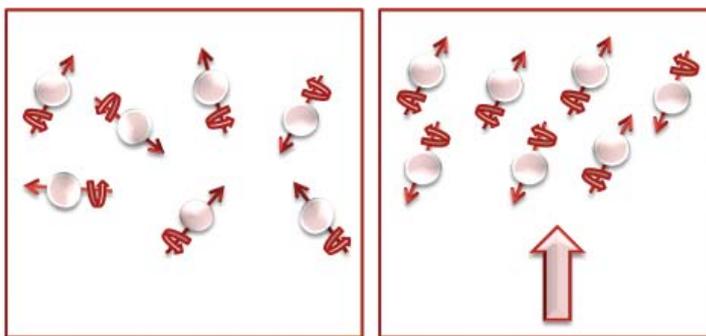


Figura 3 – Os núcleos estão normalmente dispostos de forma aleatória (à esquerda). Quando sujeitos a um intenso campo magnético (aqui representado pela seta a cheio), são obrigados a alinhar-se em orientações específicas que podem ser paralelas ou anti-paralelas ao campo magnético aplicado. Estas orientações são determinadas pelo estado energético do núcleo

Quando expostos a uma radiação electromagnética na frequência rádio, os núcleos recebem energia e são obrigados a “saltar” para uma outra orientação (de nível energético superior) (Figura 4). Ao retomarem a sua orientação original os núcleos libertam energia, emitindo uma radiação característica. Este fenómeno designa-se por ressonância magnética nuclear e dá o nome a esta técnica de caracterização. Diz-se também que a RMN é uma técnica espectroscópica, uma vez que faz uso de radiação electromagnética (neste caso na frequência rádio).

Com base neste fenómeno, numa experiência de RMN sujeita-se uma amostra a um intenso campo magnético (Figura 5). Seguidamente, expõe-se a amostra a um varrimento de radiação electromagnética na frequência rádio. No momento em que a frequência do aparelho corresponde exactamente à frequência de ressonância característica do núcleo (que se designa por frequência de Larmor), os núcleos mudam para outra orientação. Desligando a fonte de radiação electromagnética, os núcleos retomam a sua orientação original emitindo uma radiação que origina

um sinal eléctrico. Após tratamento matemático (transformação de Fourier - FT) é possível traçar um gráfico da intensidade do sinal em função da frequência aplicada a que chamamos espectro de RMN.

As frequências de ressonância dos núcleos dependem, não só da natureza do núcleo em estudo, mas também do ambiente químico, aparecendo em sítios diferentes do espectro de RMN.

As frequências de ressonância são expressas numa unidade que se designa por desvio químico (e é expressa em ppm). Este desvio químico indica a localização de um sinal de RMN em relação a um padrão, que por convenção tem um desvio químico igual a 0 ppm.

Assim sendo, a RMN permite determinar o número e o tipo de grupos químicos num composto, sendo desta forma uma técnica valiosa para a obtenção de informação sobre a estrutura de moléculas. Nas figuras 6 e 7 são apresentados, a título de exemplo, espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do etanol.

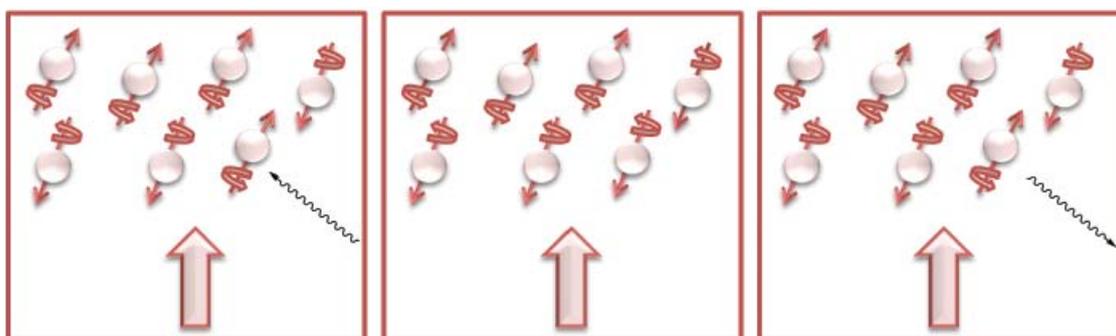


Figura 4 – O fenómeno da ressonância magnética nuclear. Quando núcleos expostos a um campo magnético intenso (seta a cheio) são também expostos a radiação electromagnética na frequência rádio (seta ondulada) (à esquerda), os núcleos “saltam” para outra orientação (ao centro). Ao retomarem a sua orientação original emitem uma radiação característica

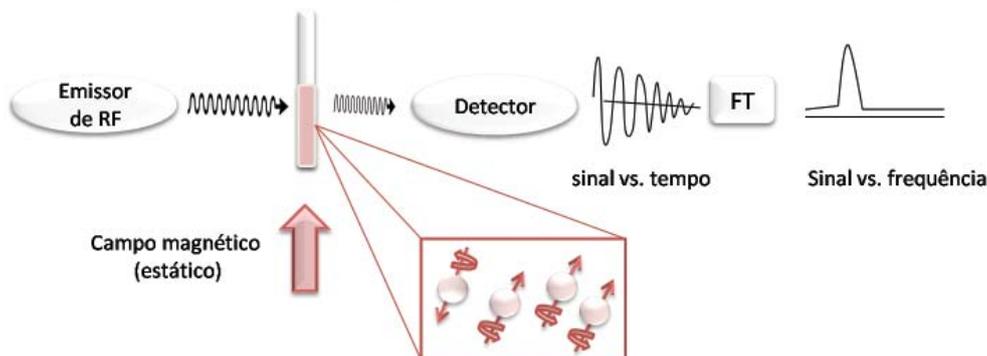


Figura 5 – A amostra a analisar é colocada no interior do aparelho dentro de um tubo e diluída com solvente deuterado (a utilização de um solvente deuterado permite minimizar os sinais que provêm deste mesmo solvente). A amostra contém núcleos activos, dispostos de forma aleatória. Após aplicação de um campo magnético (estático), os núcleos alinham-se na direcção do campo magnético. Um emissor de radiações electromagnéticas na frequência rádio emite uma sequência de ondas com diferentes frequências. Quando a frequência de ressonância do núcleo (também designada por frequência de Larmor) é atingida, os núcleos “saltam” para outra orientação. Ao retomarem a sua orientação original emitem uma radiação que é detectada originando um sinal eléctrico (designado por sinal FID). O tratamento matemático deste sinal, aplicando a transformada de Fourier (FT), origina um espectro de sinal em função da frequência aplicada com os sinais correspondentes aos núcleos em estudo, que se designa por espectro de RMN

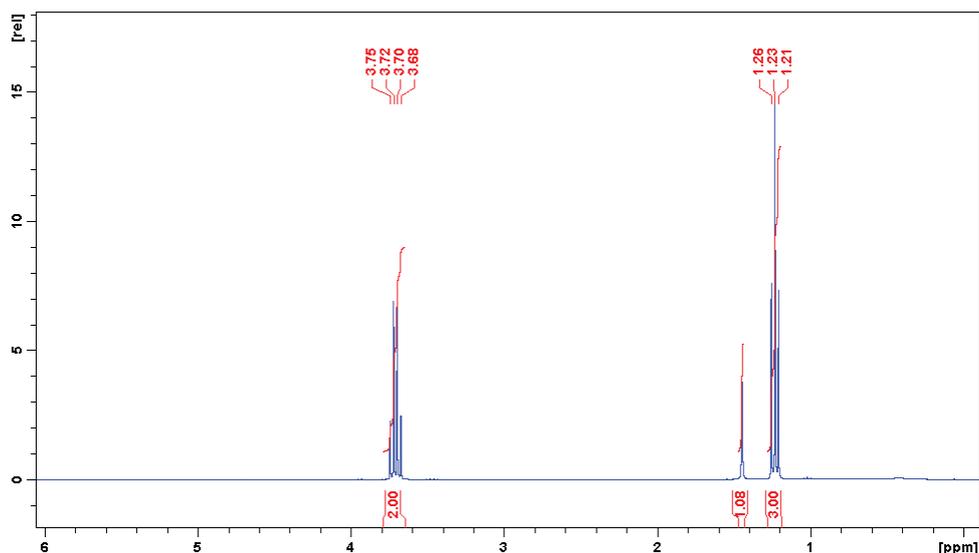


Figura 6 – Espectro de RMN de ^1H de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (diluído em clorofórmio deuterado) que permite detectar os núcleos de ^1H . São visíveis três sinais. Dois destes sinais (um quadrupletto a cerca de 3.7 ppm e um triplete a 1.3 ppm) correspondem a grupos protões que têm um mesmo ambiente químico (protões dos grupos CH_2 e CH_3). O sinal a 1.6 ppm corresponde aos protões da água presente no clorofórmio deuterado. O protão do grupo OH do etanol não é visível porque está sujeito a uma troca com os protões da água. O sinal relativo ao solvente deuterado aparece fora da escala apresentada

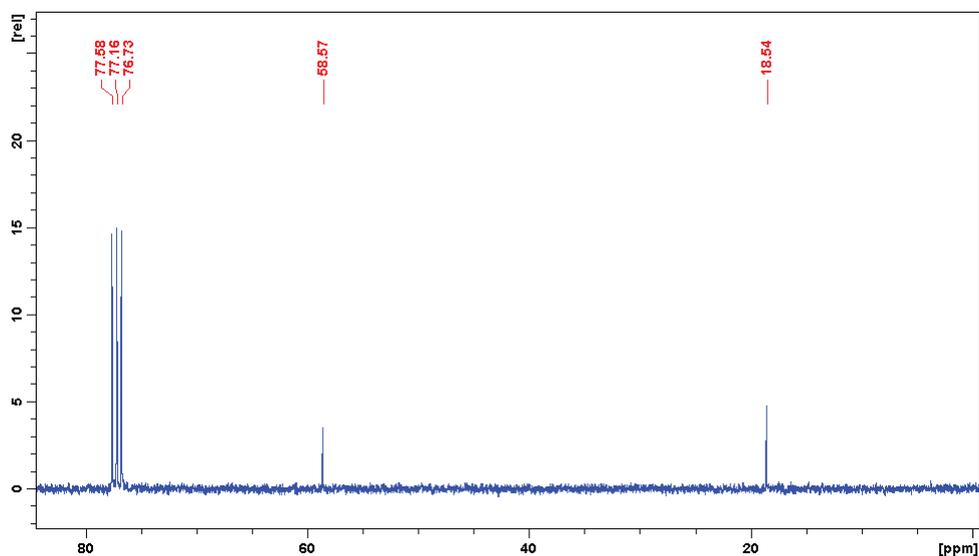


Figura 7 – Espectro de RMN de ^{13}C de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (diluído em clorofórmio deuterado) que permite detectar os núcleos de ^{13}C . São visíveis três conjuntos de sinais. Dois destes (a cerca de 18.5 e 58.6 ppm) correspondem aos dois carbonos presentes no etanol. O conjunto de sinais a 77 ppm provém do solvente deuterado

PARA QUE SE USA A RMN?

A espectroscopia de RMN é hoje usada de forma generalizada por todos os que se dedicam a estudar directa ou indirectamente compostos ou fenómenos químicos. A espectroscopia de RMN é uma técnica analítica sofisticada e poderosa que tem aplicações em diferentes áreas. A diversidade de aplicações só foi possível devido ao contínuo desenvolvimento de diferentes técnicas que se baseiam no fenómeno de RMN. Este desenvolvimento permitiu que ao longo dos tempos cada técnica fosse optimizada de acordo com as necessidades da

respectiva aplicação. A RMN pode ser utilizada tanto para a análise qualitativa como quantitativa e as suas aplicações vão desde a análise de compostos químicos simples a seres vivos intactos, de um modo não invasivo e não destrutivo.

Os campos mais comuns de aplicação da RMN incluem:

- 1) Análise estrutural aplicada à química e à biologia;
- 2) Imagiologia médica: tomografia de ressonância magnética nuclear ou imagiologia de ressonância magnética nuclear (maior área de aplicação);

- 3) Prospecção geofísica (por exemplo, de petróleo): geotomografia de ressonância magnética nuclear.

O presente artigo vai focar-se sobre as duas primeiras aplicações.

ANÁLISE ESTRUTURAL APLICADA À QUÍMICA E À BIOLOGIA

A utilização da espectroscopia de RMN está muito associada à determinação da estrutura molecular em solução mas os estudos efectuados em estado sólido são também frequentes. A RMN pode ser aplicada não só na elucidação estrutural de pequenas e

médias moléculas, como também no estudo de macromoléculas, como proteínas ou ácidos nucleicos. Para além de ser muito útil na elucidação da estrutura molecular, a RMN pode ser também usada para estudar processos dinâmicos de moléculas e para estudar interações/reacções entre moléculas.

As experiências mais comuns de espectroscopia de RMN baseiam-se na observação directa de núcleos de ^1H em solução. As características favoráveis deste núcleo (elevada abundância natural, elevada razão giromagnética) possibilitam medições de alta sensibilidade e baixo tempo de aquisição para este núcleo e são responsáveis pelo vasto número de aplicações desta técnica que vai desde compostos muito simples com baixo peso molecular até proteínas.

Por exemplo, no espectro de ^1H do etanol (Figura 6) são obtidos três sinais com 3 desvios químicos diferentes: um para o grupo CH_3 , o outro para o grupo CH_2 e um último para o grupo OH . Um grupo CH_3 tem tipicamente um desvio químico por volta de 1 ppm, um grupo CH_2 ligado a um grupo OH tem um desvio químico por volta de 4 ppm e um grupo OH tem um desvio químico entre os 2 e os 3 ppm dependendo do solvente utilizado na experiência. O formato do sinal e a sua área dão mais informação sobre a estrutura química. A área do sinal está relacionada com o número de prótons relativos a um sinal. No exemplo em questão, o sinal do grupo CH_2 tem uma área de integração que equivale a 2/3 do tamanho do sinal do grupo CH_3 . O formato dos sinais (singuletos, dupletos, tripletos, etc.) está essencialmente relacionado com a vizinhança de núcleos do mesmo tipo.

O mesmo tipo de raciocínio pode ser aplicado para os outros tipos de núcleos que são frequentemente estudados por RMN, tais como, por exemplo, ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F , ^{195}Pt . No entanto, é importante mencionar que a relação entre a área de um sinal e o número de núcleos a que corresponde só é possível para espectros de RMN de ^1H .

Uma aplicação interessante da espectroscopia de RMN consiste em

estabelecer a pureza isomérica de espécies farmacologicamente activas. Por exemplo, a *cisplatina*, fármaco antitumoral (Figura 8A), é um complexo metálico que contém platina como centro metálico. Um dos principais problemas associados à aplicação biológica destes complexos metálicos está associado ao facto de estes complexos poderem existir sob forma de vários isómeros, por exemplo, *cis-* e *transplatina* (Figura 8A e B, respectivamente).

A presença do isómero *trans* (*transplatina*) e/ou de outros complexos de Pt origina picos com diferentes desvios químicos, podendo desta forma ser claramente distinguidos da *cisplatina*. As técnicas de RMN que mencionámos até agora são técnicas unidimensionais (1D). Estas técnicas revelam informação sobre o tipo e proporção de núcleos sob observação, mas nem sempre dão informação sobre a forma como os núcleos estão ligados uns aos outros, ou seja nem sempre pro-

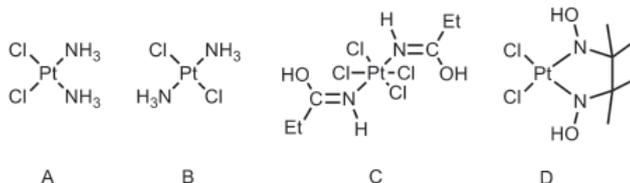


Figura 8 – Complexos de platina caracterizados por RMN de ^{195}Pt

Para aplicações farmacológicas os compostos devem ser utilizados em formas isomericamente puras já que diferentes isómeros podem ter efeitos terapêuticos/tóxicos muito diversos. Por essa razão, existe a necessidade de utilizar métodos simples e fidedignos para confirmar a pureza destes compostos. No caso das espécies baseadas em platina pode ser utilizada a espectroscopia de RMN de ^{195}Pt . O desvio químico da ^{195}Pt é sensível à natureza dos átomos doadores ligados à platina e ao isomerismo geométrico. Os desvios químicos da RMN de ^{195}Pt surgem numa larga escala de 12000 ppm (Tabela 2), o que permite uma distinção clara entre sinais sem sobreposição dos mesmos.

videnciam informação suficiente sobre as ligações intramoleculares. Esta informação pode ser obtida usando técnicas de espectroscopia de RMN multidimensional, tais como, $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC, $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HSQC. Na Figura 9 exemplifica-se uma destas técnicas aplicada à identificação da molécula ciclosporina (representada na Figura 10).

A espectroscopia de RMN tem vindo a enfatizar a aplicação em sistemas biomoleculares e tem um papel muito importante na biologia estrutural. Com os desenvolvimentos, tanto na metodologia, como na instrumentação nas últimas duas décadas, a RMN tornou-se numa das mais poderosas técnicas

Tabela 2 – Desvio químico de ^{195}Pt RMN dos compostos seleccionados

| Composto | Desvio químico, ppm | Referência |
|--|---------------------|------------|
| Na_2PtCl_6 | 0 | [5] |
| <i>cis</i> - $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ (<i>cisplatina</i>) (A) | -2149 | [6] |
| <i>trans</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (<i>transplatina</i>) (B) | -2145 | [6] |
| <i>trans</i> - $[\text{PtCl}_4(\text{NH}=\text{C}(\text{OH})\text{Et})_2]$ (C) | 36 | [7] |
| $[\text{PtCl}_2\{\text{HOHNCMe}_2\text{CMe}_2\text{NHOH}\}]$ (D) | -2492 | [8] |

O espectro de RMN de ^{195}Pt da *cisplatina* isomericamente pura origina um sinal a -2149 ppm relativamente a Na_2PtCl_6 (que é usado como padrão).

cas espectroscópicas para a análise de biomacromoléculas, permitindo a caracterização de biomacromoléculas e seus complexos até 100 kDa.

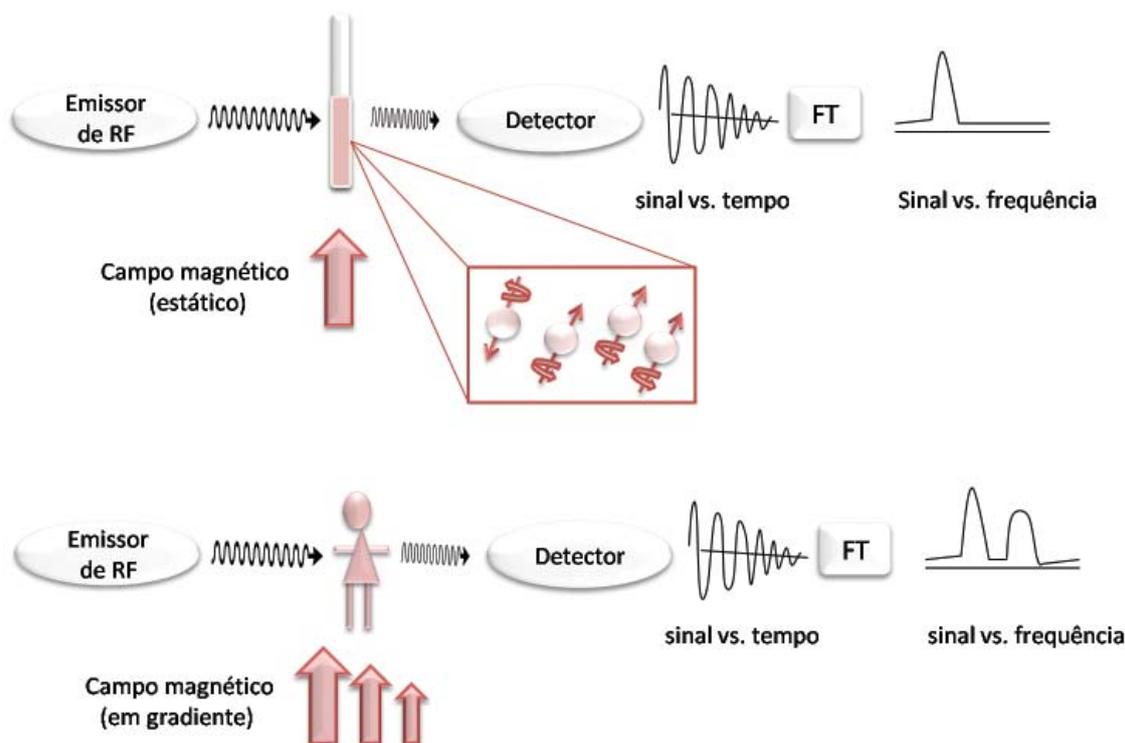


Figura 12 – Em relação a uma experiência de RMN de ^1H convencional a IRM permite obter informação sobre a localização espacial de prótons em tecidos. A aplicação de um campo magnético em gradiente origina um sinal que contém informação não só sobre a existência de prótons mas também sobre a sua localização

A figura 12 ajuda a visualizar o fenómeno por detrás da IRM [9]. Na RMN de ^1H sujeita-se uma amostra (e desta forma os seus prótons) a um intenso campo magnético homogéneo e, de seguida, a uma radiação com frequência rádio (tal como descrevemos anteriormente). Como aplicamos um campo magnético igual a toda a amostra (estático) e a frequência do sinal dos prótons depende deste campo magnético, todos os prótons com as mesmas características (ou ambiente químico) originam espectros com um só sinal.

Este sinal revela a presença de prótons mas não dá informação sobre a sua localização. Na IRM aplica-se a um tecido um campo magnético com um gradiente calibrado. Com o aumento do campo magnético (da esquerda para a direita) a frequência emitida pelos núcleos (após exposição à rádio frequência) aumenta também da esquerda para a direita na amostra. Ou seja, para duas zonas com o mesmo tipo de prótons são emitidos dois sinais a diferentes frequências.

Este é o princípio para a localização dos prótons. Na figura 12 só está esquematizada a localização ao longo de um eixo horizontal. No entanto, se for utilizado um campo magnético rotativo, recolhe-se informação sobre os vários eixos, que se for combinada com o auxílio de informática, produz um mapa tridimensional da densidade de prótons (que pode ser visualizada em cortes).

Uma vez que, como mencionámos antes, a densidade de prótons varia com o tipo de tecido (por causa dos diferentes conteúdos de água dos mesmos), diferentes sinais são também obtidos para diferentes tipos de tecidos.

REFERÊNCIAS

Recomendamos as referências [1-3] para os que pretendem aprofundar os conhecimentos na área de RMN.

[1] Timothy D.W. Claridge, *High-resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier, 1999.

[2] J.N.S. Evans, *Biomolecular NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1995.

[3] R. Abraham, J. Fisher, P. Loftus, *Introduction to NMR Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1988.

[4] (<http://nobelprize.org>)

[5] R.K. Harris, E.D. Becker, S.M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger. *Pure Appl. Chem.* 2001, 73, 1795–1818.

[6] D.P. Bancroft, C.A. Lepre, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6860–6871.

[7] K.V. Luzyanin, M. Haukka, N.A. Bokach, M.L. Kuznetsov, V.Yu. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 1882–1887.

[8] K.V. Luzyanin, P.V. Gushchin, A.J.L. Pombeiro, M. Haukka, V.I. Ovcharenko, V.Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 6919–6930.

[9] Para explicar a técnica de IRM a um público mais jovem recomendamos vivamente o jogo didáctico sobre este tema que está alojado no site do Prémio Nobel em (http://nobelprize.org/educational_games/medicine/mri/).

RMN BIOMOLECULAR – DESENVOLVIMENTOS RECENTES

APLICAÇÕES MODERNAS DA RMN À BIOLOGIA

SOFIA R. PAULETA¹ E JOSÉ J. G. MOURA²

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é considerada uma das técnicas mais versáteis para estudar a nível atómico a estrutura/função e a dinâmica de biomoléculas em solução, tais como proteínas e ácidos nucleicos, e caracterizar problemas de interacção e reconhecimento molecular. Desenvolvimentos recentes têm permitido estudar problemas complexos desde a consideração de macromoléculas de elevada massa molecular, proteínas solúveis e membranares, proteínas contendo centros paramagnéticos, e abordar outros problemas, tais como a desnaturação de proteínas. A RMN é a única técnica espectroscópica com a qual se pode obter informação estrutural de biomoléculas com resolução atómica e em condições fisiológicas, pelo que as aplicações *in vivo* são muito exploradas. A aplicação de RMN no estado sólido a proteínas membranares é um domínio emergente. Este artigo pretende indicar desenvolvimentos recentes que permitem a aplicação da RMN a problemas biológicos complexos.

Palavras chave

Ressonância Magnética Nuclear, Aplicações Biológicas, Desenvolvimentos recentes.

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é hoje em dia considerada como sendo uma das técnicas mais versáteis para estudar a nível atómico a estrutura e a dinâmica de macromoléculas como proteínas e ácidos nucleicos, e também caracterizar a interacção e reconhecimento molecular, nomeadamente interacções proteína-proteína, proteína-ligando ou proteína-ácidos nucleicos.

Um dos maiores problemas da RMN é a sua baixa sensibilidade, devido às transições magnéticas nucleares serem pouco intensas. No entanto, nos últimos anos têm-se verificado diversos avanços na técnica que permitem contornar este problema, permitindo a expansão da aplicação da RMN a tópicos, tais como:

- i. Proteínas com mais de 25 kDa,
- ii. Proteínas membranares,
- iii. Proteínas contendo centros paramagnéticos,

- iv. Proteínas desnaturadas,
- v. RMN de proteínas em células *in vivo*.

A aplicação da RMN a estes tópicos de interesse biológico foi possível devido a avanços significativos não só ao nível da instrumentação de RMN (campos magnéticos mais elevados e crio-sondas de maior sensibilidade), como também no desenvolvimento de novas sequências de pulsos, novos esquemas de aquisição de espectros multidimensionais, a detecção directa de ¹³C, e também a marcação selectiva de aminoácidos, assim como a possibilidade de introduzir sondas paramagnéticas em proteínas.

Para além destas inovações na RMN de proteínas no estado líquido, tem-se assistido nos últimos anos ao desenvolvimento da RMN de sólidos aplicada a proteínas membranares, a proteínas contendo regiões desordenadas ou homomultímeros de elevada massa molecular.

Uma vez que estes avanços abrangem diversos tópicos, o artigo destaca

somente algumas destas inovações: métodos rápidos de RMN, detecção directa de ¹³C e uso de sondas paramagnéticas, e são usados como exemplos a utilização da RMN na triagem de condições das amostras nos projectos de genómica estrutural e nos estudos de complexos transientes proteína-proteína.

Designaremos RMN biomolecular à aplicação de RMN a problemas de interesse biológico.

Os núcleos que são frequentemente observados por RMN biomolecular têm abundância natural (¹H e ³¹P) ou podem ser enriquecidos através da expressão heteróloga, usando fontes de carbono e azoto enriquecidos nestes isótopos (¹³C e ¹⁵N).

Uma vez que cada um destes núcleos dá origem a um sinal num espectro RMN, é de esperar que haja um grande número de sinais que se encontrem sobrepostos, e que têm de ser identificados de forma a se extrair toda a informação estrutural que contêm. Uma das formas de solucionar o

REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

¹ Email: srp@dq.fct.unl.pt

² Email: jose.moura@dq.fct.unl.pt

problema da sobreposição de sinais nos espectros de RMN foi a introdução de espectros multidimensionais, RMN nD. Estes espectros correlacionam a frequência de um sinal numa dimensão com outras frequências noutras dimensões, permitindo a identificação de sinais sobrepostos observados nos espectros unidimensionais.

Um dos espectros mais utilizados na RMN biomolecular, e que pode ser considerado como o espectro base, é o ^1H - ^{15}N HSQC (correlação heteronuclear de quantum-simples), em que cada sinal observado corresponde a um próton ligado a um núcleo ^{15}N . Uma vez que, numa proteína, cada resíduo, à excepção da prolina e do resíduo N-terminal, tem um próton ligado a um azoto na ligação peptídica, o número de sinais observados num ^1H - ^{15}N HSQC de uma proteína deve corresponder ao número de resíduos da sua cadeia polipeptídica (as cadeias laterais dos resíduos de asparagina e glutamina contribuem com dois sinais cada) (ver Figura 3A). Por este motivo, este espectro é considerado como sendo a *impressão digital* de uma proteína, e a dispersão dos sinais observados indica que a proteína se encontra estruturada.

1) MÉTODOS RÁPIDOS DE RMN

Apesar das vantagens evidentes, a aquisição de espectros multidimensionais requer um maior tempo experimental para a aquisição de várias repetições das sequências de pulso, de forma a obter-se informação suficiente nas outras dimensões (denominadas de indirectas). Assim, apesar de um espectro de RMN 2D poder ser adquirido em apenas alguns minutos, o aumento de mais uma dimensão, espectro 3D, significa que a experiência poderá durar vários dias, pelo que a aquisição de espectros com um maior número de dimensões pode tornar-se impraticável (tanto pela estabilidade das proteínas como pelo tempo disponível e custo associado à utilização do aparelho).

Para ultrapassar este problema têm sido desenvolvidas formas mais rápidas para a realização de espectros de RMN que podem ser agrupadas em dois grupos: *i) métodos de amo-*

stragem reduzida, que se baseiam na optimização do número de pontos experimentais de uma experiência, por limitação do número de pontos adquiridos, e *ii) métodos de pulso rápido*, em que há a optimização do tempo de aquisição por redução do tempo de cada uma das repetições (Tabela 1).

Tabela 1 – Metodologias que podem ser aplicadas na aquisição rápida de espectros de RMN

| Técnicas | | |
|----------------------------|-----------------------------------|-----|
| Amostragem reduzida | Amostragem não-uniforme | [1] |
| | Subamostragem | [2] |
| | Espectroscopia de projecção | [3] |
| | Espectroscopia de Hadamard | [4] |
| | Codificação espacial | [5] |
| Pulso-rápido | Aumento da relaxação longitudinal | [6] |
| | Optimização do ângulo de Ernst | [7] |

ii) métodos de amostragem reduzida

Considere-se uma experiência 3D que requer uma amostragem numa grelha bidimensional formada pelas variáveis temporais t_1 e t_2 (Figura 1A). Numa amostragem linear convencional, o espaçamento entre dois pontos sucessivos é determinado pelo inverso do intervalo do desvio químico (janela espectral) da frequência do núcleo observado, e o número de pontos adquiridos depende da resolução pretendida.

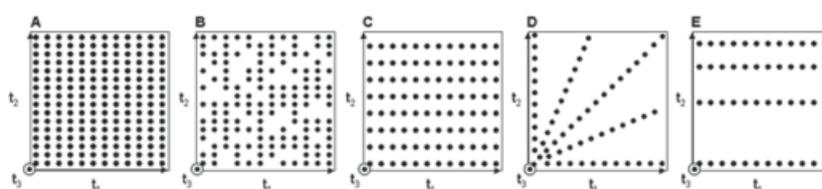


Figura 1 – Representação esquemática dos vários tipos de métodos de amostragem reduzida

Assim, se se pretende diminuir o tempo total de aquisição de um espectro de RMN multidimensional, pode-se adquirir apenas um número menor de pontos escolhendo ao acaso pares (t_1 , t_2) da grelha de amostragem, o que é denominado de amostragem não-uniforme (Figura 1B) [1]. O processamento destes dados não pode ser feito através dos métodos convencionais, como a Transformada de Fourier ou previsão linear, sendo necessário recorrer à utilização de algoritmos de processamento para a reconstrução do espectro de RMN multidimensional, como a reconstrução por máxima

entropia [1], ou decomposição multidimensional [8].

Uma outra metodologia para reduzir a amostragem consiste na subamostragem do domínio de tempo da grelha (Figura 1C), o que reduz aparentemente a janela espectral. Neste caso,

o que se obtém é o *folding* do espectro, pois a largura espectral é menor que o intervalo dos desvios químicos dos spins nucleares observados [2]. Esta metodologia tem que ser usada com cuidado, de forma a não sobrepor os sinais, mas pode reduzir, por exemplo, quatro vezes o tempo de aquisição de um espectro ^1H - ^{15}N HSQC, quando se aplica a subamostragem à dimensão ^{15}N .

Por outro lado, a espectroscopia de projecção consiste no incremento si-

multâneo de vários tempos de evolução indirectos (neste caso, t_1 e t_2), e traduz-se numa amostragem radial do domínio temporal indirecto da grelha de amostragem (Figura 1D). As projecções nos domínios de frequência são depois utilizadas para reconstruir o espectro de RMN completo, através de algoritmos específicos [3, 9]. Um exemplo desta metodologia são as sequências desenvolvidas por Wüthrich e seus colaboradores, designadas por APSY (Espectroscopia de Projecção automatizada, *Automated Projection Spectroscopy*) [10], para a identificação de ressonâncias da cadeia

carbonada de proteínas de tamanho médio (15 kDa) [11], e de proteínas intrinsecamente desnaturadas [12]. Neste tipo de espectroscopia, APSY, a análise da projecção dos espectros é feita automaticamente (sem a análise humana dos espectros multidimensionais), obtendo-se no final uma lista das frequências correspondentes aos sinais que seriam observados nesses espectros multidimensionais. Por exemplo, numa experiência APSY-HNCO-CA 4D [10], obtém-se uma lista com os desvios químicos dos spins: H_i , N_i , C'_{i-1} e $C_{\alpha i-1}$ (Figura 2).

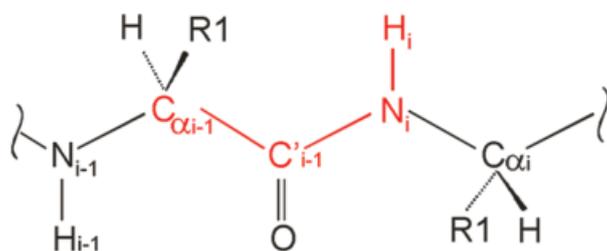


Figura 2 – Representação da cadeia polipeptídica, evidenciando os núcleos, cujo desvio químico é obtido através da sequência APSY-HNCOCA 4D

A espectroscopia de Hadamard (Figura 1E) explora o facto de se conhecer *a priori* os desvios químicos das frequências de interesse e de, por este motivo, se poder escolher os spins que se pretendem excitar. Desta forma, substitui-se o domínio temporal por um domínio de frequência. Nestas sequências de pulsos utilizam-se pulsos de radio-frequência selectivos, que são aplicados simultaneamente (um para cada frequência de interesse) em substituição dos pulsos não selectivos para a excitação dos spins nas sequências convencionais [4, 13]. A experiência é repetida N vezes, e em cada repetição os pulsos são aplicados de forma a que o sinal de cada frequência é modelado de acordo com a matriz de Hadamard de ordem N estabelecida. Esta mesma matriz, escolhida para codificar as frequências, é posteriormente utilizada no processamento do espectro, de forma a separar cada uma dessas frequências.

Esta metodologia permite adquirir espectros contendo somente frequências de interesse, como as correspondentes aos grupos amida de resíduos do centro activo de uma proteína (útil no teste e procura de ligandos) [14], ou obter espectros 1H - ^{15}N HSQC codificados por classe de aminoácido

(7 classes de aminoácidos podem ser definidas com base na diferente multiplicidade das ligações C-C e C-H [15]).

ii) métodos de pulso rápido

As técnicas de RMN de pulso rápido consistem na diminuição do “tempo de espera” entre cada scan sucessivo, fazendo com que o tempo para se adquirir o mesmo número de scans seja menor. Esta técnica pode ser acoplada às técnicas de amostragem reduzida mencionadas anteriormente,

o que pode reduzir de forma significativa o tempo de aquisição de espectros de RMN.

Este “tempo de espera” é necessário para permitir que os spins, que foram excitados, relaxem ao seu estado de equilíbrio. Uma das formas de diminuir este intervalo de tempo é através do aumento da relaxação longitudinal, que explora o facto da eficiência de relaxação spin-rede de 1H poder ser aumentada se os prótons na sua vizinhança não forem perturbados pela sequência de pulsos, podendo por isso receber energia através de interações dipolo-dipolo ou por processos de permuta [6].

Em conclusão, a aquisição de espectros de RMN (multidimensionais) de uma forma mais rápida possibilita a aplicação desta técnica a proteínas não estruturadas (por apresentarem grande número de ressonâncias sobrepostas) [12], a proteínas de maior massa molecular (em que devido a um maior número de sinais, se irá ter uma maior sobreposição espectral) [16], e permite ainda seguir reacções em tempo real, e obter informação sobre a cinética de reacções químicas [17, 18], ou seguir o processo de desnatura-

ção ou renaturação de proteínas em solução [19].

2) DETECÇÃO DIRECTA DE HETERONÚCLEOS

A elevada razão giromagnética, γ , dos prótons, que é responsável pela sua elevada sensibilidade também causa grandes interações dipolo-dipolo que levam a uma rápida relaxação dos núcleos. Este efeito provoca o alargamento das ressonâncias (que podem mesmo desaparecer) na vizinhança de um centro paramagnético ou em proteínas de elevada massa molecular.

O efeito do alargamento de linha devido à rápida relaxação transversa do próton em proteínas de elevada massa molecular pode ser diminuído com recurso a sequências de pulsos como TROSY (espectroscopia de relaxação transversa otimizada, *transverse relaxation-optimized spectroscopy*) [20], CRIPY (transferência de polarização induzida por relaxação-cruzada, *cross-relaxation-induced polarization transfer*) [21] ou CRINEPT (transferência de polarização correlacionada por aumento da relaxação, *cross-correlated relaxation-enhanced polarization transfer*) [22], ou através de esquemas mais elaborados de marcação isotópica, como a marcação isotópica de aminoácidos específicos, ou dos seus metilos, em que os restantes prótons da proteína se apresentam deuterados [23, 24]. Uma outra forma de diminuir este efeito, é o recurso à detecção directa de spins nucleares com uma razão giromagnética pequena, como é o caso do ^{13}C .

Esta metodologia foi introduzida por John L. Markley em 1988 [25], e mais recentemente, Bertini e colaboradores desenvolveram sequências de pulsos com detecção directa de ^{13}C para a identificação completa de heteronúcleos da cadeia carbonada, que podem fornecer informação sobre a estrutura e dinâmica das proteínas [26]. A detecção directa de spins nucleares de ^{13}C tem sido utilizada não só em proteínas de elevada massa molecular, como é o caso por exemplo da ferritina (um dodecahedro de 22 kDa por monómero) [27], mas também na identificação de resíduos na vizinhança de um centro paramagnético [28].

Este facto deve-se à detecção directa de ^{13}C não ser tão afectada pelo centro paramagnético como o ^1H , devido à pequena razão giromagnética do ^{13}C gerar uma diminuição nas contribuições paramagnéticas dipolares para a sua relaxação por um factor de $(\gamma_{\text{C}}/\gamma_{\text{H}})^2$. Uma outra aplicação destas novas sequências de pulsos é o estudo de proteínas intrinsecamente não estruturadas [29], uma vez que ao contrário do próton, o ^{13}C apresenta uma maior dispersão de desvios químicos, o que soluciona o problema da grande sobreposição de sinais que se observa na frequência do ^1H dos espectros

destas proteínas, mesmo sem ter de se recorrer a espectros 3D. Nesta metodologia, o espectro que correlaciona o ^{15}N do grupo amida com o carbonilo da ligação peptídica, CON, é o espectro equivalente ao espectro ^1H - ^{15}N HSQC (Figura 3B), como sendo o espectro base para a identificação de todos os sistemas de spin (nomenclatura equivalente ao resíduo) da proteína e posterior identificação sequencial desses mesmos sistemas de spin. Para tal, foram concebidas uma série de experiências que estão esquematicamente representadas na Figura 4.

3) SONDAS PARAMAGNÉTICAS

Até recentemente, a presença de um ião paramagnético nas amostras de RMN era vista como uma desvantagem, e frequentemente tentava-se substituir este ião por outro diamagnético, de forma a evitar os efeitos de alargamento de linha nas ressonâncias de núcleos na sua vizinhança. No entanto, nos últimos anos, o uso de sondas contendo metais paramagnéticos tem ganhado interesse, uma vez que podem ser usadas como uma ferramenta para a obtenção de informação estrutural em proteínas [31], e de orientação e dinâmica de complexos proteína-proteína [32] e proteína-ligando [33]. A utilização destas sondas permite a obtenção de restrições a longa-distância, através da determinação do aumento da relaxação paramagnética, de desvios de pseudocontacto e de acoplamentos dipolares residuais (RDCs) [34, 35].

O tipo de efeito que se observa depende do ião paramagnético que é utilizado nestes estudos, sendo que os desvios de pseudocontacto e os acoplamentos dipolares residuais são observados quando o ião paramagnético (a maioria dos lantanídeos, Dy^{3+}) apresenta uma distribuição anisotrópica do spin electrónico. Os acoplamentos dipolares residuais (RDCs) são provocados pelo alinhamento induzido pelo paramagnetismo no campo magnético, e estendem-se a toda a molécula, podendo ser utilizados na definição das orientações relativas de domínios numa proteína ou de proteínas em complexos transientes, enquanto que os desvios de pseudocontacto, provocados pela interacção através do espaço com o electrão desemparelhado, podem ser observados até uma distância de 40 Å do ião paramagnético, e são proporcionais a $1/d^3$ (sendo d a distância entre o spin nuclear e o ião paramagnético) [34].

No caso dos iões paramagnéticos que apresentam uma distribuição isotrópica de spin electrónico (ex., radicais nítrógeno, e iões Mn^{2+} ou Gd^{3+}), observa-se somente o aumento da relaxação paramagnética, que se deve à grande interacção magnética dipolar que existe entre o electrão desemparelhado num centro paramagnético e um

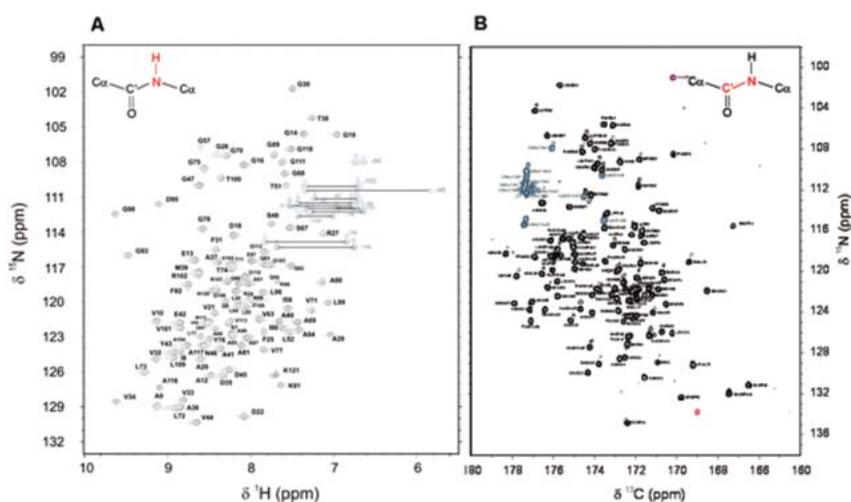


Figura 3 – Espectros ^1H - ^{15}N HSQC (A) e CON (B) da apo-Orange Protein de *Desulfovibrio gigas* Adaptado de [30]

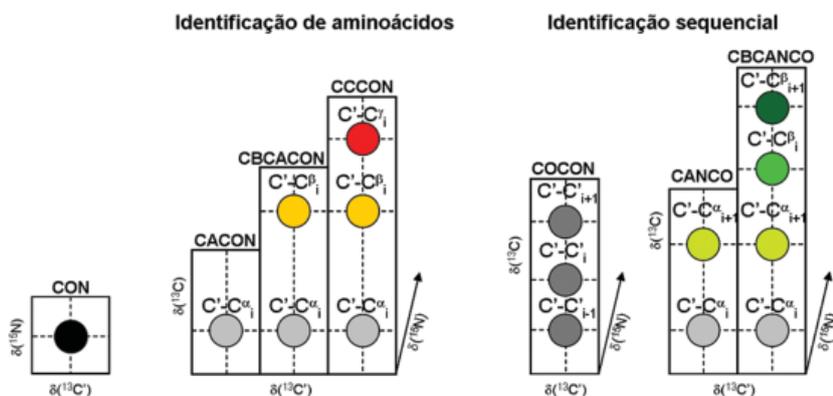


Figura 4 – Representação esquemática das experiências heteronucleares 2D (CON) e 3D baseadas na detecção directa de carbonos carbonilo, que podem ser usadas na identificação sequencial das ressonâncias da cadeia carbonada de proteínas. Em muitos casos somente o plano 2D das experiências 3D é adquirido. Adaptado de <http://www.cerm.unifi.it/home/research/protonlessnmr.html>.

núcleo (observável em RMN) na sua vizinhança, o que provoca um aumento da taxa de relaxação desse mesmo núcleo. Este efeito depende da distância, d , entre o núcleo e o electrão, e a sua magnitude é directamente proporcional a $1/d^6$, podendo ser observado até 20-35 Å dependendo do ião paramagnético que está a ser usado [36].

A utilização destas técnicas é possível quando as metaloproteínas em estudo apresentem locais de ligação a metais que podem ser substituídos por lantanídeos, como é o caso de locais de ligação a Ca^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} . No entanto, têm sido desenvolvidos vários tipos de sondas paramagnéticas que se podem ligar a locais específicos da cadeia polipeptídica: i) através da ligação a um grupo tiol de um resíduo de cisteína (natural ou introduzido por mutação dirigida) que se encontre exposto à superfície da proteína, como é o caso das sondas de lantanídeos; ii) ou através da fusão, ao N- ou C-terminal da proteína, de pequenos peptídeos com afinidade para metais paramagnéticos.

Têm sido desenvolvidos outros tipos de sondas paramagnéticas em que não há a necessidade de ligação covalente entre a proteína e a sonda (radicais de nitróxido e sondas que ligam metais paramagnéticos [37]).

4) UTILIZAÇÃO DE RMN NOS PROJECTOS DE GENÓMICA ESTRUTURAL

Muitos dos avanços referidos não poderiam ter tido lugar senão tivesse ocorrido uma melhoria simultânea na instrumentação, tal como o aumento da sensibilidade das crio-sondas em ^{13}C , o desenvolvimento de crio-sondas (e micro crio-sondas) e pré-amplificadores, o aumento da sensibilidade das experiências de RMN através da utilização de campos magnéticos mais elevados, e a melhoria da electrónica digital da última geração dos espectrómetros de RMN.

Nomeadamente, o desenvolvimento de micro crio-sondas tem permitido a redução da quantidade de amostra a ser usada (30-200 µg num volume que pode ir de 8 a 35 µl) na aquisição de espectros para a determinação da estrutura de proteínas [38].

Estas sondas têm sido usadas nas linhas de selecção de proteínas alvo para a determinação das melhores condições de estabilidade da amostra (temperatura, soluções tampão, pH, força iónica, detergentes ou outros aditivos [39]), identificação de domínios de uma proteína mais complexa, para posteriores estudos estruturais por RMN ou cristalografia de raios-X. Nestas linhas de escrutínio é também rotina determinar o tempo de correlação da proteína de forma a determinar o seu estado de oligomerização em solução, nas condições (concentração de proteína, pH, força iónica) em que os estudos estruturais irão ser realizados.

A optimização das condições de amostra é essencial em sistemas tais como: proteínas de maior massa molecular, proteínas com vários domínios e proteínas membranares, que constituem verdadeiros desafios para estes domínios científicos emergentes [40].

Esta optimização é feita através da análise da dispersão e distribuição dos desvios químicos das ressonâncias no espectro ^1H - ^{15}N HSQC da proteína alvo. A análise do ^1H - ^{15}N HSQC permite ainda avaliar o estado de pureza da proteína, a sua estabilidade em diferentes soluções tampão, temperaturas e para além disso contém informação sobre a dinâmica da proteína.

5) METODOLOGIA SIMPLES PARA A CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS PROTEÍNA-PROTEÍNA

Devido ao crescente número de genomas e de projectos de genómica estrutural, o número de estruturas de proteínas tem crescido exponencialmente, apesar da contribuição da ressonância magnética nuclear para este número ser relativamente pequena quando comparada com a da cristalografia de raios-X. No entanto, a RMN tem um papel muito mais importante na caracterização de interacções biomoleculares, por ser a única técnica que permite obter informação, em condições próximas das condições fisiológicas, sobre a estrutura, a dinâmica molecular das moléculas, e a termodinâmica e cinética de interacções biomoleculares.

As interacções transientes entre biomoléculas são extremamente importantes em biologia, na transferência electrónica, na transdução de sinal ou na regulação da expressão genética, pelo que a caracterização destes complexos tem ganho um interesse crescente em especial na perspectiva da Biologia de Sistemas.

Uma das metodologias mais usadas na caracterização de interacções proteína-proteína por RMN é a perturbação dos desvios químicos, que permite o mapeamento da interface do complexo, informação esta que pode ser integrada em programas computacionais de atracamento molecular (*docking*) (como o programa BiGGER [41] ou Haddock [42]), de forma a obter-se um modelo da estrutura do complexo [43] (Figura 5). Esta metodologia tem sido muito utilizada na caracterização de complexos transientes e de baixa afinidade, como complexos de transferência electrónica [44, 45].

Uma outra metodologia é a experiência de transferência de saturação, em que uma proteína A é deuturada e marcada com ^{15}N , enquanto que a outra proteína B (doadora) não é marcada [46].

Neste caso, a saturação das ressonâncias da proteína B, não marcada, leva à atenuação de sinal por mecanismos de saturação cruzada, que são observados no espectro de ^1H - ^{15}N HSQC da proteína A [47].

Outras metodologias usadas na caracterização de complexos transientes são os acoplamentos dipolares residuais [48] e o aumento da relaxação paramagnética [32] (anteriormente mencionados).

Neste caso, iremos ilustrar a aplicação da primeira metodologia ao complexo entre o citocromo c_3 , uma proteína contendo quatro grupos hémicos (Fe-hémico hexacoordenado - octaédrico, 4 azotos da porfirina e dois ligandos axiais, Fe^{3+} $S=1/2$ e Fe^{2+} $S=0$), e a rubredoxina, que contém um ião ferro coordenado por quatro resíduos de cisteína (arranjo tetraédrico, Fe^{3+} $S=5/2$ e Fe^{2+} $S=2$). Este complexo, apesar de não ser fisiológico,

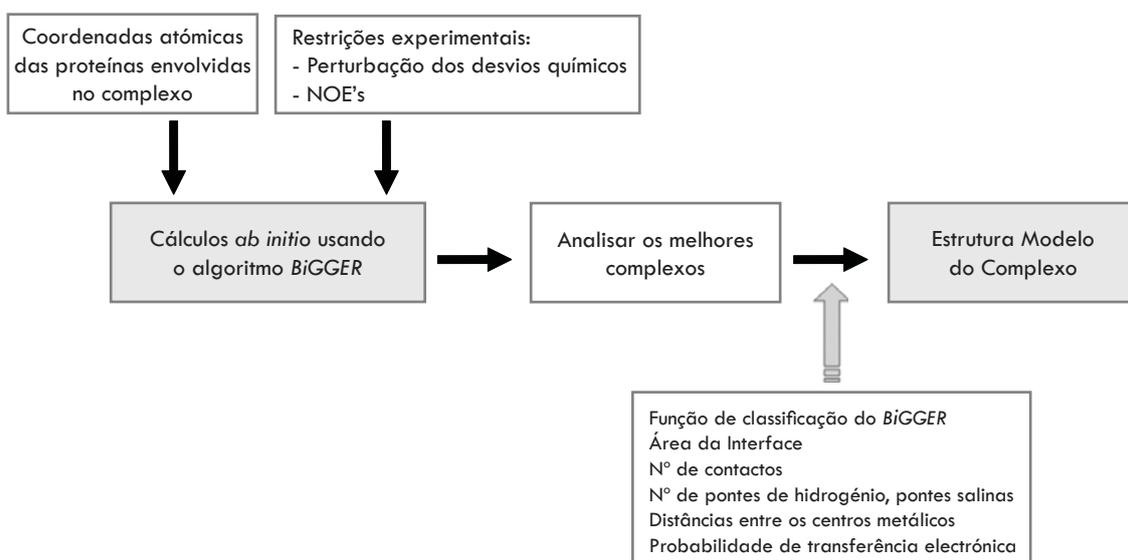


Figura 5 – Procedimento para a obtenção de estruturas modelo de complexos proteína-proteína utilizando o BiGGER como programa de atracamento molecular

tem sido usado por nós como modelo para a aplicação de técnicas de RMN ao estudo de complexos transitentes, como os complexos de transferência electrónica.

O complexo citocromo c_3 –rubredoxina foi caracterizado de duas formas. Na impossibilidade de marcação isotópica do citocromo c_3 , a identificação do hemo que fica na interface do complexo, foi feita através de uma titulação monitorizada por espectros ^1H . O espectro ^1H do citocromo apresenta 16 ressonâncias de grupos metilo dos quatro hemos, deslocadas para campo baixo devido ao efeito paramagnético do ferro (III).

No estado oxidado, a adição de rubredoxina ao citocromo c_3 , provoca a relaxação selectiva de dois dos grupos metilo de um dos hemos (HemoIV).

Por outro lado, como a rubredoxina pode ser marcada isotopicamente com ^{15}N , podemos identificar os resíduos da rubredoxina que estão na interface do complexo, através de uma titulação monitorizada por espectros de ^1H - ^{15}N HSQC.

A informação obtida através destas duas experiências foi posteriormente usada num programa de atracamento molecular, BiGGER, obtendo-se um modelo da estrutura do complexo (Figura 6) [45].

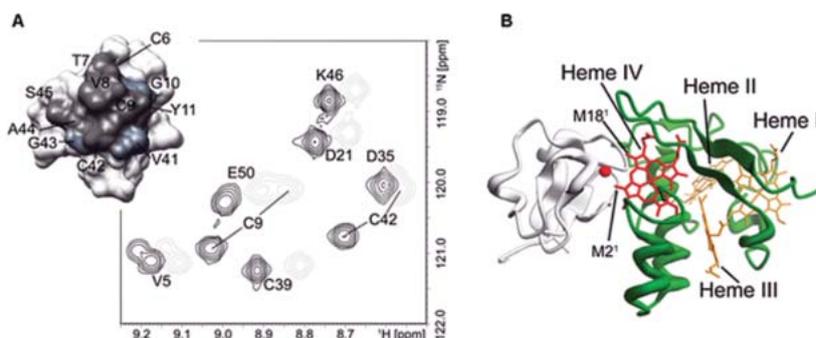


Figura 6 – Estudo do complexo transitente entre a rubredoxina e o citocromo c_3 por RMN. **A** – Identificação da interface do complexo através de uma titulação monitorizada por ^1H - ^{15}N HSQC; **B** – Melhor modelo da estrutura do complexo obtido através de um programa de atracamento molecular, BiGGER, utilizando os dados experimentais. Adaptado da referência [45]

NOTA

A Rede Nacional de RMN, apoiada pela FCT-MCTES dentro do quadro de Reequipamento disponibiliza instrumentos de RMN de 800 a 400 MHz onde as técnicas descritas podem ser aplicadas.

Para os leitores que se queiram iniciar na técnica de RMN sugerimos, como uma introdução às bases do método, o livro “Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações” de Victor M.S. Gil e Carlos F.G.C. Geraldês, editado pela Fundação Calouste Gulbenkian.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FCT-MCTES todo o apoio à instrumentação e for-

mação na área de aplicações da RMN em Portugal. S.R.P. é recipiente do projecto PTDC/BIA-PRO/098882/2008.

REFERÊNCIAS

- [1] M.W. Maciejewski, A.S. Stern, G.F. King, J.C. Hoch. in (Webb, G.A., ed.) *Modern Magnetic Resonance*, Springer Netherlands 2006, 1305-1311.
- [2] E. Lescop, P. Schanda, R. Rasia, B. Brutscher, *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007) 2756-2757.
- [3] R. Freeman, E. Kupce, *Journal Biomolecular NMR* **27** (2003) 101-113.
- [4] E. Kupce, R. Freeman, *Journal of Magnetic Resonance* **162** (2003) 158-165.
- [5] L. Frydman, T. Scherf, A. Lupulescu, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.* **99** (2002) 15858-15862.

- [6] P. Schanda, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **55** (2009) 238-265.
- [7] A. Ross, M. Salzmann, H. Senn, *Journal of Biomolecular NMR* **10** (1997) 389-396.
- [8] M. Mobli, A.S. Stern, J.C. Hoch, *Journal Magnetic Resonance* **182** (2006) 96-105.
- [9] E. Kupce, R. Freeman, *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004) 6429-40.
- [10] S. Hiller, F. Fiorito, K. Wuthrich, G. Wider, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.* **102** (2005) 10876-10881.
- [11] S. Hiller, G. Wider, K. Wuthrich, *Journal of Biomolecular NMR* **42** (2008) 179-195.
- [12] S. Hiller, C. Wasmer, G. Wider, K. Wuthrich, *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007) 10823-10828.
- [13] P. Schanda, B. Brutscher, *Journal of Magnetic Resonance* **178** (2006) 334-339.
- [14] M. Feliz, J. Garcia, E. Aragon, M. Pons, *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 7146-7147.
- [15] E. Lescop, R. Rasia, B. Brutscher, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 5014-5015.
- [16] V. Tugarinov, L.E. Kay, I. Ibraghimov, V.Y. Orekhov, *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 2767-2775.
- [17] B. Shapira, A. Karton, D. Aronzon, L. Frydman, *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004) 1262-1265.
- [18] M. Gal, M. Mishkovsky, L. Frydman, *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 951-956.
- [19] P. Schanda, V. Forge, B. Brutscher, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.* **104** (2007) 11257-11262.
- [20] K. Pervushin, R. Riek, G. Wider, K. Wuthrich, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.* **94** (1997) 12366-12371.
- [21] M. Goldman, *Journal of Magnetic Resonance* **60** (1984) 437-452.
- [22] R. Riek, G. Wider, K. Pervushin, K. Wuthrich, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.* **96** (1999) 4918-4923.
- [23] R. Otten, B. Chu, K.D. Krewulak, H.J. Vogel, F.A. Mulder, *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010) 2952-2960.
- [24] M. Kainosho, T. Torizawa, Y. Iwashita, T. Terauchi, A. Mei Ono, P. Guntert, *Nature* **440** (2006) 52-57.
- [25] B.H. Oh, W.M. Westler, P. Darba, J.L. Markley, *Science* **240** (1988) 908-911.
- [26] W. Bermel, I. Bertini, I.C. Felli, R. Kummerle, R. Pierattelli, *Journal of Magnetic Resonance* **178** (2006) 56-64.
- [27] M. Matzapetakis, P. Turano, E.C. Theil, I. Bertini, *Journal of Biomolecular NMR* **38** (2007) 237-242.
- [28] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, R. Pierattelli, *Dalton Transactions* (2008) 3782-3790.
- [29] W. Bermel, I. Bertini, I.C. Felli, Y.M. Lee, C. Luchinat, R. Pierattelli, *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 3918-9.
- [30] S.R. Pauleta, A.G. Duarte, M.S. Carepo, A.S. Pereira, P. Tavares, I. Moura, J.J.G. Moura, *Biomolecular NMR Assignments* **1** (2007) 81-83.
- [31] G. Otting, *Journal of Biomolecular NMR* **42** (2008) 1-9.
- [32] G. Pintacuda, A.Y. Park, M.A. Keniry, N.E. Dixon, G. Otting, *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 3696-3702.
- [33] G. Pintacuda, M. John, X.C. Su, G. Otting, *Accounts of Chemical Research* **40** (2007) 206-212.
- [34] M. Allegrozzi, I. Bertini, M.B.L. Janik, Y.M. Lee, G.H. Lin, C. Luchinat, *Journal of the American Chemical Society* **122** (2000) 4154-4161.
- [35] J.R. Tolman, J.M. Flanagan, M.A. Kennedy, J.H. Prestegard, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.* **92** (1995) 9279-9283.
- [36] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, R. Pierattelli, *ChemBiochem* **6** (2005) 1536-1549.
- [37] X.C. Su, K. McAndrew, T. Huber, G. Otting, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 1681-1687.
- [38] W. Peti, J. Norcross, G. Eldridge, M. O'Neil-Johnson, *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004) 5873-5878.
- [39] Q. Zhang, R. Horst, M. Geralt, X. Ma, W.X. Hong, M.G. Finn, R.C. Stevens, K. Wuthrich, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 7357-7363.
- [40] W. Peti, R. Page, K. Moy, M. O'Neil-Johnson, I.A. Wilson, R.C. Stevens, K. Wuthrich, *Journal of Structural Functional Genomics* **6** (2005) 259-267.
- [41] P.N. Palma, L. Krippahl, J.E. Wampler, J.J.G. Moura, *Proteins* **39** (2000) 372-384.
- [42] C. Dominguez, R. Boelens, A.M. Bonvin, *Journal of the American Chemical Society* **125** (2003) 1731-1737.
- [43] X.J. Morelli, P.N. Palma, F. Guerlesquin, A.C. Rigby, *Protein Science* **10** (2001) 2131-2137.
- [44] S.R. Pauleta, A. Cooper, M. Nutley, N. Errington, S. Harding, F. Guerlesquin, C.F. Goodhew, I. Moura, J.J.G. Moura, G.W. Pettigrew, *Biochemistry* **43** (2004) 14566-14576.
- [45] R.M. Almeida, S.R. Pauleta, I. Moura, J.J.G. Moura, *Journal of Inorganic Biochemistry* **103** (2009) 1245-1253.
- [46] H. Takahashi, T. Nakanishi, K. Kami, Y. Arata, I. Shimada, *Nature Structural Biology* **7** (2000) 220-223.
- [47] S. Deep, S.C. Im, E.R. Zuiderweg, L. Waskell, *Biochemistry* **44** (2005) 10654-10668.
- [48] G.A. Mueller, W.Y. Choy, D. Yang, J.D. Forman-Kay, R.A. Venters, L.E. Kay, *Journal of Molecular Biology* **300** (2000) 197-212.

Vá a www.spq.pt

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

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

Made in Europe for the World

**ChemPubSoc
Europe**

A consortium of 16 European Chemical Societies

2010. 18 issues

ChemPhysChem is a leading journal for chemical physics and physical chemistry. The journal offers an attractive mixture of Communications, Articles & Minireviews
www.chemphyschem.org

2010. 18 Issues.

ChemBioChem is a leading journal for chemical biology and biological chemistry. The journal offers an attractive mixture of Communications, Full Papers, Reviews & Minireviews
www.chembiochem.org



10 years of excellent publishing

*2008 Journal Citation Reports® (Thomson Reuters, 2009)

For further information and to subscribe
please send an e-mail to:

cs-journals@wiley.com

(Americas, Europe, Middle East and Africa, Asia Pacific)

service@wiley-vch.de (Germany, Austria, Switzerland)

cs-japan@wiley.com (Japan)

WILEY-VCH

UM SÉCULO DE MEDIÇÕES DE PH

M. FILOMENA CAMÕES*

“...exemplo perfeito para muitos que, nesta era das velocidades, afirmando-se cientistas, servem mal a Ciência, trocando-a pelo superficial e espectacular”

E. K. Rideal
in Obituário de Søren Peter Lauritz Sørensen, 1939

A primeira década do século XX foi palco de diversos e importantes avanços científicos em Química, despoletados, em particular, em 1884, pela Teoria da Dissociação Electrolítica - Tese de Doutoramento de S. Arrhenius (1859–1927), Prémio Nobel da Química de 1903. Alguns deles estão particularmente associados ao reconhecimento da relevância dos ácidos, como substâncias fornecedoras de iões hidrogénio, no controlo do comportamento de reacções químicas, a que está ligado o nome de Søren

Peter Lauritz Sørensen (1868-1939), Assistente do Laboratório de Química do Instituto Politécnico da Dinamarca, de 1892 a 1901, e Director do Departamento de Química da empresa cervejeira Carlsberg, de 1901 a 1938.

Sørensen conduziu investigação verdadeiramente pioneira em quatro áreas: Síntese de aminoácidos, Procedimentos analíticos, Concentração hidrogeniónica e Propriedades das proteínas, em consequência do que publicou “Estudos de Enzimas I - Tra-

tado sobre a Titulação de Formol” com quatro partes.

A primeira parte trata do método electrométrico para determinação da concentração hidrogeniónica e apresenta uma descrição exaustiva impressionante das fontes de erro. Igualmente rigorosa e exemplar é a determinação da constante de dissociação da água. A segunda abarca investigação sobre a preparação de soluções tampão padrão, de utilização generalizada, Figura 1.

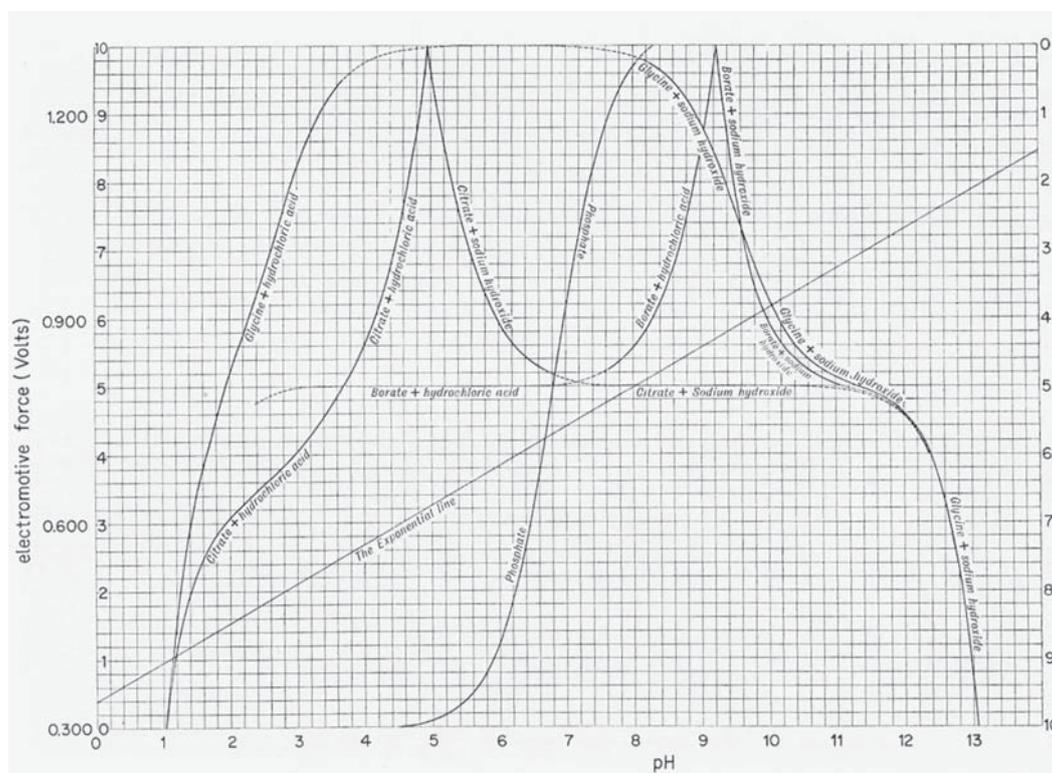


Figura 1 – Carta dos tampões de Sørensen que durante muitos anos foi utilizada como referência de pH. O sistema consiste numa série de pares de soluções, que misturadas nas quantidades indicadas nos eixos de ordenadas da esquerda e da direita atingem o valor de pH indicado em abscissa. (The Carlsberg Laboratory -1876/1976, Ed.H. Holter and K. Max Møller, RHODOS Publishing House, Copenhagen, 1976)

* fcamos@fc.ul.pt

A terceira trata do método colorimétrico para medição de acidez, das mais variadas soluções, Figura 2. A quarta trata da aplicação destes métodos ao estudo da catálise enzimática, Figura 3, de interesse particular na optimização da acção da levedura da cerveja.

Por questões práticas de simplificação de escrita e manipulação de valores de concentração hidrogeniónica, c_H , capazes de abranger várias ordens de grandeza, mas de forma geral baixas, expressas por potências de dez de expoente negativo, $c_H = 10^{-x}$,

Sørensen propôs, em 1909, que se usasse como uma medida da acidez do meio aquoso, o expoente multiplicado por -1 , x , o que é algebricamente equivalente ao logaritmo negativo do valor da concentração hidrogeniónica, $-\log c_H = x$, e a que chamou pH; passava assim a lidar com números pequenos e geralmente positivos. A utilização da letra **p** resultava assim de a nova grandeza ser um expoente ou **potência** de base dez do valor da concentração hidrogeniónica, "**pon-** **du**s **Hydrogenii**", sendo curioso verificar que **p** é também a primeira letra das palavras equivalentes em várias outras línguas, ex: **power**, **potenz**, **potence**, etc. A utilização do operador algébrico, $p = -\log$, generalizou-se para outras espécies e grandezas químicas. Com a introdução do conceito de actividade, que reflecte o afastamento das espécies a comportamentos ideais, e com a publicação da Teoria de Interação Iónica, de Debye e Hückel, Sørensen e K. Linderstrøm-Lang sugeriram, em 1910, uma nova definição de pH em termos da actividade hidrogeniónica, a_H , em solução aquosa, $pH = -\log a_H$.

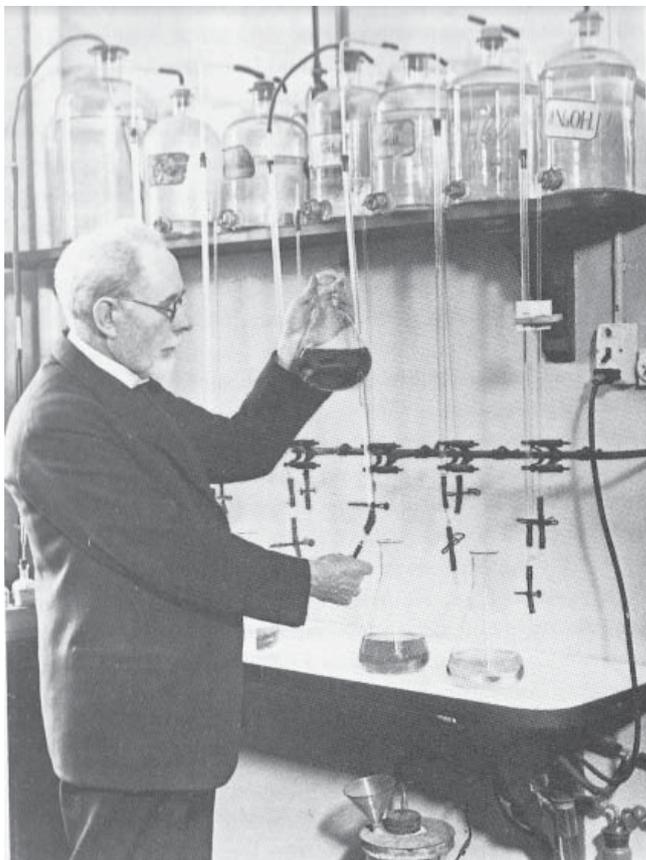


Figura 2 – Sørensen (1936) a executar titulações com o conjunto de soluções tampão e indicadores que desenvolveu. Debaixo da bancada de tempo em opala, é visível a parte superior do gerador electrolítico de hidrogénio gasoso. (The Carlsberg Laboratory-1876/1976, Ed.H. Holter and K. Max Møller, RHODOS Publishing House, Copenhagen, 1976)

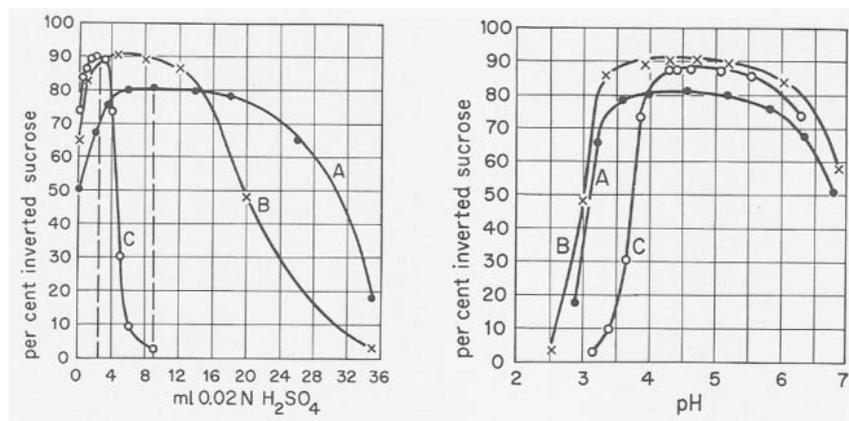


Figura 3 – Efeito da adição de ácido na actividade da invertase.

A curva da esquerda indica a quantidade de ácido adicionado.

A curva da direita está representada de acordo com a nova escala logarítmica, pH, de Sørensen. (The Carlsberg Laboratory-1876/1976, Ed.H. Holter and K. Max Møller, RHODOS Publishing House, Copenhagen, 1976)

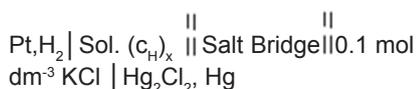
É interessante verificar que o primeiro trabalho de revisão, 1914, sobre pH, é um livro da autoria da médica alemã Leonor Michaelis, que realça a importância dos iões hidrogénio e da sua medição em Biologia, o que é compreensível, sabendo como se sabe a dependência de pH dos processos fisiológicos. Não sendo fácil demonstrar a forma como o conhecimento da relevância de pH nos processos biológicos terá actuado como estímulo na investigação moderna em Bioquímica, afirma-se, no entanto, que transformou a Bioquímica numa ciência exacta. A investigação criteriosa de Sørensen levou-o a conseguir, em 1917, a cristalização da albumina do ovo, um passo determinante na caracterização das proteínas. Sørensen notou alterações de cor de determinados indicadores ácido-base corados, produzidas na presença de proteínas, sugerindo um desvio de pH, geralmente para valores mais alcalinos do que realmente são. Este "erro das proteínas", se por um lado dificulta a medição de pH de fluidos fisiológicos com indicadores corados, por outro proporciona um método de detecção de proteínas,

com tiras de papel impregnado com indicador tamponado. Com pH constante, o indicador apresenta uma cor na ausência de proteínas e outra na sua presença.

Mas não bastava ter uma definição conceptual de pH; era necessário ter um método experimental recomendado para avaliação da grandeza, já que Sørensen, tal como outros, verificou que a detecção colorimétrica não apresenta sensibilidade suficiente para variações de pH inferiores a 0.5, o que a torna inadequada para fins quantitativos.

Ao mesmo tempo que apresentou o conceito de pH, Sørensen propôs uma metodologia para a sua medição, baseada num procedimento electrométrico anteriormente desenvolvido por Bjerrum e na lei analítica de Nernst, inicialmente empírica e posteriormente suportada teoricamente pela Termodinâmica de Gibbs.

Sørensen calculou pH a partir do potencial de uma célula electroquímica (inventadas por A. Volta em 1800) a funcionar em modo potenciométrico (situação de reversibilidade, i.e. corrente nula), constituída por um eléctrodo de calomelanos (Hg, Hg₂Cl₂), introduzido por Ostwald em 1894, sensível a Cl⁻, em 0.1 mol dm⁻³ KCl e um eléctrodo de hidrogénio gasoso (Pt, H₂), sensível a H⁺, desenvolvido por Le Blanc, à pressão de hidrogénio de 1 atm e à temperatura de 18 °C, mergulhado na solução cujo pH se pretendia medir:



O contacto entre as duas semi-células é efectuado através de uma ponte salina, ||Ponte salina||.

A equação de Nernst, ainda empírica à altura, foi usada como lei analítica para relacionar o potencial medido, E_i, com o pH da solução onde o eléctrodo gasoso de hidrogénio mergulhava, (c_H)_i:

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_{\text{H}})_2}{(c_{\text{H}})_1} = \frac{RT}{F} \ln 10 \lg \frac{(c_{\text{H}})_2}{(c_{\text{H}})_1}$$

A letra R é usada para a constante dos gases perfeitos, F é a constante de Faraday e T é a temperatura abso-

luta. $\frac{RT}{F} \ln 10$, variação do potencial quando a concentração de ião hidrogénio varia de uma ordem de grandeza, é conhecida como o declive de Nernst, igual a 59.16 mV a 25 °C.

Reconhecendo que nem a equação empírica de Nernst expressa em concentrações, nem a sua correspondente versão termodinâmica exprimindo actividades, levavam em conta a contribuição do potencial residual de junção líquida (diferença de potencial de junção líquida estabelecida em cada uma das duas junções entre o electrólito da ponte e o electrólito de cada semi-célula), Sørensen admitiu que o valor obtido não seria exactamente pH = - log c_H nem pH = - log a_H, mas uma quantidade convencional psH, que encontrou grande aceitação pela comunidade científica.

Para 1 mol dm⁻³ HCl, Sørensen reportou o valor de potencial de célula 0.338 V, em relação ao qual foram atribuídos valores de pH a inúmeras soluções:

$$psH = \frac{E - 0.338}{0.05916} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

As medições de pH com o eléctrodo gasoso de hidrogénio em base de Pt (ou Pd) são as de mais elevada qualidade metrológica, usadas para atribuição de valores de referência a soluções tampão de pH primários ou secundários (Figura 4).

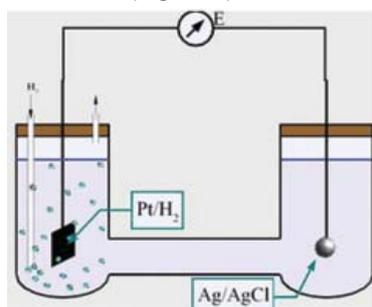
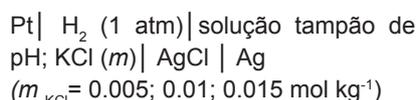
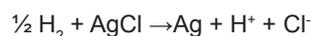


Figura 4 – Representação esquemática de circuito potenciométrico com célula de Harned constituída por eléctrodo gasoso de hidrogénio e eléctrodo de prata/cloreto de prata (adaptado de P. Spitzer, PTB-De)

R. Bates conduziu abundantes estudos sobre soluções tampão de pH por um processo convencional baseado na chamada célula de Harned, sem junção líquida:



a que corresponde a reacção de célula



O potencial de célula, E, permite calcular a função de acidez p(a_Ha_{Cl})

$$p(a_{\text{H}}a_{\text{Cl}}) = -\lg(a_{\text{H}}a_{\text{Cl}}) = (E - E^\circ)/[(RT/F) \ln 10] + \lg(m_{\text{Cl}}/m^\circ)$$

que, por um processo convencional, que recorre ao modelo de Debye-Hückel, com a convenção de Bates-Guggenheim, de soluções electrolíticas de força iónica inferior a 0.1 mol kg⁻¹, conduz ao pH da solução tampão em estudo, pH = paH.

As letras têm o significado usual, sendo m para concentração e a para actividade. E° é o potencial correspondente a uma célula contendo HCl em condições padrão, de actividade unitária.

A utilização do eléctrodo gasoso de hidrogénio, em rotina, além de pouco prática, pode ser mesmo inviável pela presença de interferentes.

A investigação sobre materiais sensíveis a hidrogénio levou a eleger o vidro Cremer, 1906, como alternativa prática aconselhada na grande maioria das situações, o que deu origem à ampla utilização de eléctrodos de vidro indicadores de pH. Durante muitos anos, o vidro Corning 015, com a composição Na₂O (21.4 mol%), CaO (6.4%), e SiO₂ (72.2%), foi considerado o melhor eléctrodo de vidro com resposta idêntica ao eléctrodo gasoso de hidrogénio para soluções de pH entre 1 e 9, conforme a equação de Nernst. Apesar de investimento no estudo de outros vidros que pudessem observar a resposta teórica em todas as soluções e em toda a gama de valores práticos de pH tal não foi atingido. Existem desvios nas zonas ácida e alcalina, estes explicados por selectividade do vidro não só aos iões hidrogénio, mas também aos iões alcalinos e alcalino-terrosos.

Um eléctrodo de vidro é geralmente constituído por uma membrana de cerca de 0.2 mm de espessura, geralmente esférica, soprada de vidro de sílica com óxidos metálicos que lhe

conferem uma estrutura menos compacta, mais condutora, selada num tubo de vidro isolador. Mergulhando a esfera em água há novas quebras de ligação na estrutura do vidro e os espaços são preenchidos com água e os seus iões; há um aumento visível de dimensão da esfera, que corresponde a ter-se formado uma camada gelatinosa onde existe um potencial de iões hidrogénio, que confere ao eléctrodo a capacidade de estabelecer diferenças de potencial com iões hidrogénio existentes nas soluções aquosas em que mergulhe. A esfera de vidro tem duas superfícies, uma externa, e uma interna em contacto com uma solução aquosa de pH constante, 0.1 mol dm^{-3} HCl, em que mergulha um eléctrodo de referência interno de prata/cloreto de prata, destinado a um potencial constante e a permitir estabelecer ligação eléctrica com o circuito eléctrico de medição. O eléctrodo de vidro simples é, afinal uma montagem de eléctrodos:



Representação convencional do
Eléctrodo de vidro simples

A medição de qualquer potencial é sempre efectuada relativamente a um eléctrodo de referência externa, geralmente outro eléctrodo de prata/cloreto de prata. As medições práticas de pH, resultam de medidas de potencial de células onde há normalmente uma junção líquida^{||}, entre os electrólitos das semi-células de cada um dos dois eléctrodos,

Eléctrodo de vidro | solução cujo pH se pretende medir || $\text{KCl} \geq 3.5 \text{ mol dm}^{-3}$ | Ag, AgCl

Conjuntos com os dois eléctrodos acoplados numa mesma montagem, designados por eléctrodos de vidro combinados, existem no comércio das várias marcas e são de ampla utilização, Figura 5.

Atendendo à elevada resistência dos eléctrodos de vidro, da ordem das dezenas ou centenas de $\text{M}\Omega$, a avaliação quantitativa de pH carece de circuitos de medição com amplificação de corrente, o que constituiu um atraso na utilização da técnica potenciométrica. Um aparelho medidor de

pH desenvolvido por Arnold Beckman (1935) contribuiu para divulgar um método de medição que é ao mesmo tempo de simples execução em rotina e de qualidade adequada para as áreas de investigação científica em que são feitos estudos em função do pH do meio.

Medições com aparelhos medidores de pH requerem calibração experimental. A calibração é feita fazendo corresponder os valores medidos de potencial da célula e o pH conhecido das soluções tampão de referência comerciais certificadas, mais ou menos adequadas ao problema analítico em estudo. Na generalidade das situações, a calibração é efectuada com dois ou mais dos tampões vulgarmente conhecidos como “tampões NIST”, por alusão a uma das mais prestigiadas instituições que os produz e comercializa. Em diferentes sectores de actividade, por exemplo análises clínicas, são usadas soluções tampão de referência convencionalmente seleccionadas.

Matrizes complexas de elevada força iónica e/ou contendo proteínas, são

exemplos de situações em que a investigação científica procura ainda respostas plenamente satisfatórias.

No entanto, o facto de existirem aparelhos medidores de pH de preço acessível, sensíveis, robustos e cuja utilização não exige grande formação técnica, teve como consequência a generalização, ou mesmo banalização, da medição de pH, não acompanhada da compreensão das limitações da aplicabilidade do método e da compreensão do significado correcto da grandeza.

Sendo pH o parâmetro químico mais medido, é também, e até por isso, um tema em que é muitas vezes enganadora a ideia de que tudo é simples e sabido. Por ocasião da celebração do primeiro centenário da introdução do conceito de pH por Sørensen, continua a ser pertinente a citação de G. Mattock, 1963,

“...pH measurement is often deceptively easy ... pH measurement can also be exasperatingly difficult.”

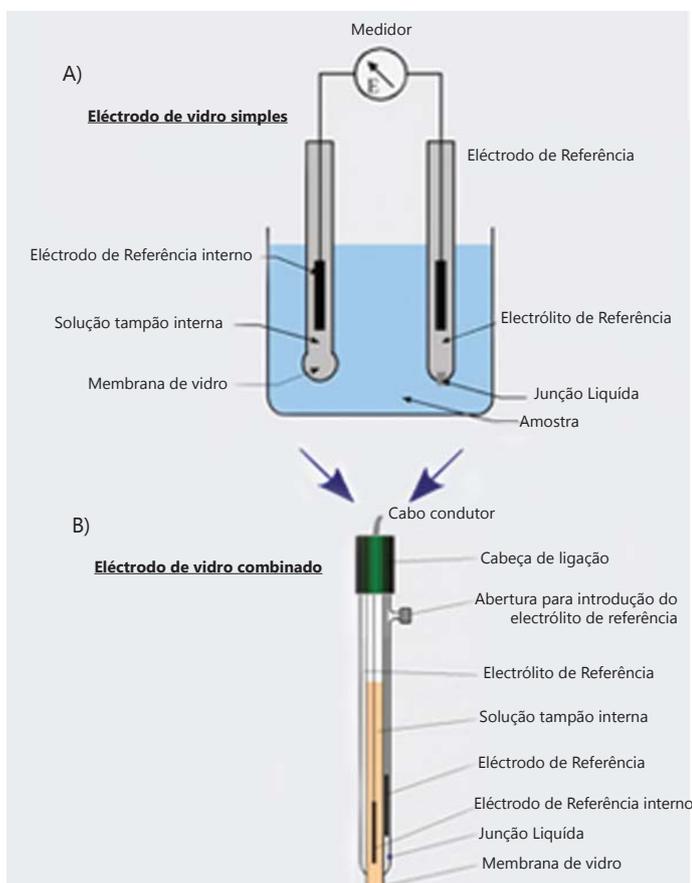


Figura 5 – Esquema do Eléctrodo de vidro, **A)** simples, com eléctrodo de referência externo; **B)** combinado, com eléctrodo de referência acoplado (adaptado de P. Spitzer, PTB-De)

PREVISÃO DE CURVAS DE TITULAÇÃO (II): ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

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

Recorrendo a um método numérico previamente descrito procurou-se neste trabalho entender a previsão das curvas de titulação ao caso poliprótico. Foram aqui deduzidas algumas expressões que permitem construir, para cada caso, o modelo matemático correcto, isento das tradicionais aproximações e simplificações. Após o estudo de três casos concretos de titulação de um ácido diprótico (H_2A), triprótico (H_3A) e tetraprótico (H_4A) com uma base forte (MOH), foi deduzida uma expressão genérica válida para todas as situações de ácido poliprótico (H_nA). Verificou-se ainda que o modelo desenvolvido consegue descrever todas os tipos de titulação de ácidos com base forte, inclusive os casos em que se trata da titulação de um ácido forte (HX) e de sistemas que envolvem equilíbrios simultâneos, como no caso de ácidos polipróticos com constantes de equilíbrio com valores muito próximos. Este tipo de abordagem matemático-numérica apresenta ainda como vantagens não só a possibilidade de permitir a estimativa das respectivas constantes de equilíbrio como ainda a de facultar a possibilidade de simulação e previsão do comportamento químico das espécies em solução aquosa e, desse modo, facultar ilações sobre o sistema em estudo.

Palavras chave

curva de titulação potenciométrica, modelo, previsão, reacções ácido-base, ácidos polipróticos

INTRODUÇÃO

A reactividade do tipo ácido-base parece ser um conceito químico simples e fácil de interpretar, razão pela qual, este é um dos primeiros assuntos a ser apresentado aos alunos ao nível da aprendizagem da estequiometria, dinâmica de reactividade e equilíbrio químico [1, 2]. Contudo, nota-se que este assunto não está totalmente esclarecido e deve ser alvo de uma análise mais atenta e detalhada.

Este tipo de reacções químicas é de facto muito comum sendo mais frequente e evidente nas situações em que se processa a transferência de protão (H^+), tal como anteriormente descrito em 1923 por Brønsted e Lowry¹.

A relevância deste simples fenómeno, transferência de protão, está muito re-

lacionada com as propriedades únicas que a água desempenha enquanto solvente. Sendo a água relativamente abundante, ao nível deste planeta, e estando esta presente numa infinidade de situações, compreende-se a imensidão de fenómenos do tipo ácido-base. Hoje em dia sabe-se inclusivamente que, em algumas outras situações mais drásticas, a transferência de protão pode processar-se directamente sem a participação da água, como intermediário, alargando ainda mais o domínio da possibilidade de ocorrência destas reacções.

O predomínio das reacções do tipo ácido-base em toda a reactividade química está ainda relacionado com o facto de diversos compostos químicos apresentarem uma relativa facilidade para participarem em fenómenos de transferência de protão, razão pela qual é possível identificar a presença de reacções ácido-base numa infinidade de sistemas químicos e bioquímicos [3].

Pensa-se inclusivamente que, devido às características anfífilas² que diversos compostos biológicos possuem, a transferência de protão ao nível das biomembranas lipídicas, promovida por uma série de espécies químicas situadas na sua interface ou ainda embutidas nas próprias biomembranas, possa estar na génese da existência da própria vida, tal como a conhecemos [4].

As reacções do tipo ácido-base são também muito relevantes nos dias de hoje já que estão na origem de diversos fenómenos relacionados com aplicações industriais quer ao nível da indústria química tradicional, quer ao nível das indústrias alimentar, farmacêutica, etc.

Embora a relevância deste tipo de fenómeno químico tenha todo este impacto científico-tecnológico, o presente trabalho visa, sob uma perspectiva analítica, procurar descrever e prever o comportamento de qualquer ácido

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

em meio aquoso permitindo antever, por simulação, particularidades desse sistema.

De acordo com as bases de dados bibliográficas Science Direct e ISI Web of Knowledge, a simulação de curvas de titulação começou em 1978 com a publicação do trabalho de James, Davis e Leckie denominado "Computer simulation of the conductometric and potentiometric titrations of the surface groups on ionizable latexes" [5].

Desde então diversos autores têm investido no sentido de melhor compreender e descrever este fenómeno em diversas situações distintas, havendo inclusivamente diversas empresas que disponibilizam versões de software para o efeito.

Referimos ainda que, na Internet, existe inclusivamente uma folha de Excel, desenvolvida e mantida por Ivano Gebhardt Rolf Gutz desde 1992, denominada de "CurTiPot" que se encontra disponibilizada através do endereço <http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot.html>.

Contudo, a nossa postura mais educativa e formativa vai no sentido de explicar a fundamentação físico-química subjacente e procurar incentivar o leitor no sentido de desenvolver a sua própria ferramenta de trabalho.

Convém ainda salientar que o procedimento anteriormente descrito [6], aqui utilizado e desenvolvido, permite descrever todo o sistema químico, presente na solução do titulado, sem ter que se recorrer a grosseiras aproximações teóricas ou segmentações do comportamento químico do sistema.

Este facto está relacionado com o facto do tipo de tratamento matemático-numérico sugerido facultar o contorno da dificuldade analítica imposta pela resolução de equações de grau mais elevado.

Esta abordagem integral do sistema químico como um todo fundamenta-se essencialmente em dois princípios aplicáveis às soluções de electrólito em sistema fechado: balanços de massa e de carga das espécies presentes em solução.

Após a adaptação do balanço mássico para estar em conformidade com as condições de sistema aberto de uma titulação, os modelos desenvolvidos servem para descrever adequadamente os resultados obtidos em meio aquoso, por via potenciométrica, de qualquer espécie ácida (H_nA) com uma base forte (MOH).

APROXIMAÇÕES E FUNDAMENTAÇÃO

Este trabalho foi concebido no sentido de minimizar os erros de carbonatação das soluções aquosas durante a titulação ácido-base, razão pela qual, o ácido será sempre colocado no recipiente do titulado enquanto que na bureta se encontra a solução da base [6].

Também exclusivamente por razões analíticas e para simplificar esta abordagem o titulante utilizado é sempre uma monobase³ forte, aqui representada de MOH. São exemplos desta base os hidróxidos de metais alcalinos (LiOH, NaOH, KOH).

Para os sistemas em análise assume-se que apenas existem reacções rápidas de transferência de protão caracterizadas pelas respectivas constantes de autoprotólise da água (K_w) e ionização dos ácidos (K_i).

Deste modo, em qualquer instante da curva de titulação, a concentração das diversas espécies presentes na solução do titulado é condicionada apenas pelas respectivas constantes de equilíbrio.

Apenas por conveniência numérica, para simplificar este tratamento matemático-numérico, assume-se que, durante a titulação, estas constantes de equilíbrio não variam⁴.

Sendo este trabalho do foro analítico, o valor das constantes a utilizar na previsão da respectiva curva de titulação refere-se ao produto e/ou quociente de concentrações de equilí-

brio (constantes condicionais) embora possam ser utilizadas as respectivas estimativas termodinâmicas, válido para o caso de soluções muito diluídas. Com base nesta aproximação, o produto iónico da água é dado por:

$$K_w = [H^+]. [OH^-] \quad (0.1)$$

Um ácido poliprótico (H_nA , $n = \{2, 3, \dots\}$) em meio aquoso ioniza-se sucessivamente através de n equilíbrios químicos até atingir a sua forma totalmente desprotonada (A^{n-}).

As respectivas constantes de equilíbrio em cada etapa de ionização (K_i , $i=\{1, 2, \dots, n\}$) são dadas pelos seguintes quocientes de concentração:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[H^+]. [H_{(n-1)}A^-]}{[H_nA]} \\ K_2 &= \frac{[H^+]. [H_{(n-2)}A^{2-}]}{[H_{(n-1)}A^-]} \\ &\dots \\ K_i &= \frac{[H^+]. [H_{(n-i)}A^{i-}]}{[H_{(n-i+1)}A^{(i-1)-}]} \\ &\dots \\ K_n &= \frac{[H^+]. [A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]} \end{aligned} \quad (0.2)$$

No sistema considerado, o número de moles de ácido presentes na solução mantém-se constante sendo o respectivo balanço de massa num determinado instante i da titulação traduzido através da equação:

$$\begin{aligned} C_a(i) &= [H_nA] + [H_{(n-1)}A^-] + \\ &+ [H_{(n-2)}A^{2-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \end{aligned} \quad (0.3)$$

Por substituição das equações (0.2) em (0.3) podem ser deduzidas as expressões para as respectivas fracções molares de cada uma das formas do ácido presente na solução do titulado:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[H_nA]}{C_a} = \frac{[H^+]^n}{\sum_{i=0}^n \left[\left(\prod_{j=1}^i K_j \right) \cdot [H^+]^{(n-i)} \right]} \\ \alpha_1 &= \frac{[H_{(n-1)}A^-]}{C_a} = \frac{K_1 [H^+]^{(n-1)}}{\sum_{i=0}^n \left[\left(\prod_{j=1}^i K_j \right) \cdot [H^+]^{(n-i)} \right]} \end{aligned} \quad (0.4)$$

$$\alpha_i = \frac{[H_{(n-i)}A^i]}{C_a} = \frac{\left(\prod_{j=1}^i K_j\right) \cdot [H^+]^{(n-i)}}{\sum_{i=0}^n \left[\left(\prod_{j=1}^i K_j\right) \cdot [H^+]^{(n-i)}\right]} \quad (0.4)$$

$$\alpha_n = \frac{[A^{n-}]}{C_a} = \frac{\prod_{j=1}^n K_j}{\sum_{i=0}^n \left[\left(\prod_{j=1}^i K_j\right) \cdot [H^+]^{(n-i)}\right]}$$

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

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

Por razões de simplificação analítica, como titulante utiliza-se apenas uma monobase forte (MOH), de concentração C_b , de forma a que, em solução aquosa diluída ($C \ll 1$ M), este electrólito forte se encontra totalmente ionizado, permanecendo o seus iões (M^+ e OH^-) sob a forma hidratada. Deste modo o catião do titulante (M^+) não interfere no processo ácido-base que decorre na solução titulada.

Apenas por uma questão de simplificação das expressões define-se o volume equivalente (V_{eq}) como sendo a quantidade de titulante necessária para neutralizar uma mole equivalente do ácido poliprótico ($C_a \cdot V_a$) com uma mole de base monoprótica ($C_b \cdot V_{eq}$).

$$V_{eq} = V_a \frac{C_a}{C_b} \quad (0.6)$$

Deste modo um ácido poliprótico com n protões (H_nA) é completamente titulado com um volume de base correspondente a ($n \times V_{eq}$).

A titulação é seguida através do registo do valor do pH da solução titulada em função do volume de base adicionada (V_b).

Sendo a solução do titulado um sistema aberto, todas as concentrações nesta solução devem ser recalculadas em cada instante através do respectivo factor de diluição. No instante i da titulação, a concentração total de ácido no titulado, $C_a(i)$, é dada por:

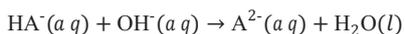
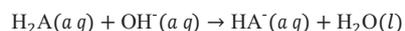
$$C_a(i) = C_a \cdot \frac{V_a}{V_a + V_b} \quad (0.7)$$

Estas aproximações e pressupostos permitem deduzir as seguintes equações para a previsão e modelação de curvas de titulação, dependendo do tipo de estimativa a efectuar.

Neste trabalho são analisados quatro casos relacionados com a titulação de espécies ácidas com uma base forte (MOH): a) titulação de um ácido diprótico (H_2A), b) titulação de um ácido triprótico (H_3A), c) titulação de um ácido tetraprótico (H_4A) e d) titulação de um ácido poliprótico (H_nA).

CASO 1 – TITULAÇÃO DE ÁCIDO DIPRÓTICO (H_2A) COM UMA BASE FORTE (MOH)

A titulação processa-se em duas etapas:



$$(1.0)$$

que podem ser sequenciais ou quase simultâneas, dependendo da proximidade relativa das constantes de ionização sucessiva.

Regra geral, considera-se que quando as constantes sucessivas diferem mais de três ordens de grandeza os equilíbrios são independentes e a titulação decorre em etapas individualizadas, cada uma caracterizada pelo seu ponto de equivalência.

Inicialmente é colocado no vaso de titulação o volume V_a de ácido com concentração C_a . Após a adição do volume V_b de titulante de concentração C_b , o princípio da electroneutralidade das soluções de electrólito assume a existência do seguinte equilíbrio iónico:

$$[H^+] + [M^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad (1.1)$$

As concentrações anteriores podem ser estimadas através de:

$$[M^+] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[HA^-] + 2[A^{2-}] = \frac{C_b \cdot V_{eq}}{V_a + V_b} \cdot (\alpha_1 + 2\alpha_2) \quad (1.2)$$

onde (α_1 e α_2) são as fracções molares das formas ionizadas do ácido, equações (0.4).

Por substituição em (1.1) obtém-se a expressão simplificada:

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_b}{V_a + V_b}$$

$$\cdot (V_b - \alpha_{a2}^* \cdot V_{eq}) = 0 \quad (1.3)$$

onde

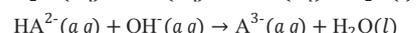
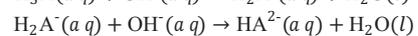
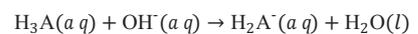
$$\alpha_{a2}^* = \alpha_1 + 2\alpha_2 = \frac{K_1[H^+] + 2K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (1.4)$$

representa a fracção molar equivalente de ácido diprótico (a_2) que se encontra em solução sob a forma ionizada.

A equação (1.3) é uma função de terceiro grau em relação à concentração hidrogeniônica não sendo trivial nem recomendável a sua resolução por via analítica.

CASO 2 – TITULAÇÃO DE ÁCIDO TRIPRÓTICO (H_3A) COM UMA BASE FORTE (MOH)

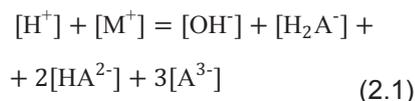
Neste caso a titulação processa-se em três passos:



$$(2.0)$$

sequenciais ou simultâneos dependendo do valor das respectivas constantes de ionização do ácido.

Em qualquer instante da titulação o equilíbrio iónico estabelecido na solução titulada é traduzido pela seguinte equação:



sendo as concentrações do ácido na forma ionizada dadas por:

$$[H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] = \frac{C_b \cdot V_{eq}}{V_a + V_b} \cdot (\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3) \quad (2.2)$$

Por substituição em (2.1) e após alguma simplificação dessa expressão chega-se a:

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_b}{V_a + V_b} \cdot (V_b - \alpha_{a3}^* \cdot V_{eq}) = 0 \quad (2.3)$$

onde

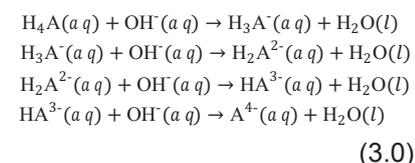
$$\alpha_{a3}^* = \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 = \frac{K_1[H^+]^2 + 2K_1K_2[H^+] + 3K_1K_2K_3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} \quad (2.4)$$

representa a fracção molar equivalente de ácido triprótico (a3) sob a forma ionizada.

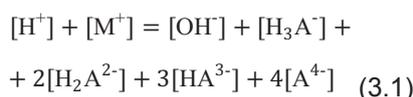
Neste caso, a equação (2.3) é agora uma função de quarto grau em relação à concentração hidrogeniónica não podendo ser por isso resolvida analiticamente pelos métodos correntes.

CASO 3 – TITULAÇÃO DE ÁCIDO TETRAPRÓTI- CO (H₄A) COM UMA BASE FORTE (MOH)

No caso tetraprótico a titulação pro- cessa-se em 4 passos:



Em qualquer instante da titulação o equilíbrio iónico estabelecido na solu- ção titulada é dado por:



sendo as concentrações do ácido te- traprótico ionizado dadas por:

$$[H_3A^-] + 2[H_2A^{2-}] + 3[HA^{3-}] + 4[A^{4-}] = \frac{C_b \cdot V_{eq}}{V_a + V_b} \cdot (\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + 4\alpha_4) \quad (3.2)$$

Por substituição de (3.2) em (3.1) ob- têm-se a expressão que após simpli- ficação fica:

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_b}{V_a + V_b} \cdot (V_b - \alpha_{a4}^* \cdot V_{eq}) = 0 \quad (3.3)$$

onde

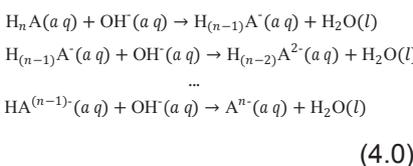
$$\begin{aligned} \alpha_{a4}^* &= \sum_{i=1}^4 (i \cdot \alpha_i) = \\ &= \frac{\sum_{i=1}^4 \left(i \cdot \left(\prod_{j=1}^i K_j \right) \cdot [H^+]^{(4-i)} \right)}{\sum_{i=0}^4 \left(\left(\prod_{j=1}^i K_j \right) \cdot [H^+]^{(4-i)} \right)} \end{aligned} \quad (3.4)$$

representa a fracção molar equivalen- te de ácido tetraprótico (a4) que se apresenta em solução aquosa sob a forma ionizada.

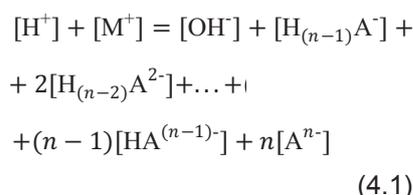
CASO 4 – TITULAÇÃO DE ÁCIDO POLIPRÓTI- CO (H_nA) COM UMA BASE FORTE (MOH)

Dos casos anteriores resulta que é re- lativamente fácil prever uma situação genérica para um ácido poliprótico que englobe também estes casos.

No caso poliprótico a titulação proces- sa-se em n passos:



De modo similar, ao longo da titulação estabelece-se um equilíbrio iónico na solução de titulado que é dado por:



As concentrações do ácido que se encontram sob a forma ionizada são dadas por:

$$[H_{(n-1)}A^-] + 2[H_{(n-2)}A^{2-}] + \dots + n[A^{n-}] = \frac{C_b \cdot V_{eq}}{V_a + V_b} \cdot (\alpha_1 + 2\alpha_2 + \dots + n\alpha_n) \quad (4.2)$$

Por substituição de (4.2) em (4.1) e após alguma simplificação obtém-se o modelo que descreve a curva de titulação:

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_b}{V_a + V_b} \cdot (V_b - \alpha_{an}^* \cdot V_{eq}) = 0 \quad (4.3)$$

onde

$$\begin{aligned} \alpha_{an}^* &= \sum_{i=1}^n (i \cdot \alpha_i) = \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n \left(i \cdot \left(\prod_{j=1}^i K_j \right) \cdot [H^+]^{(n-i)} \right)}{\sum_{i=0}^n \left(\left(\prod_{j=1}^i K_j \right) \cdot [H^+]^{(n-i)} \right)} \end{aligned} \quad (4.4)$$

representa a fracção molar equiva- lente de ácido poliprótico (an) que se apresenta em solução sob a forma ionizada.

GENERALIZAÇÃO DO MODELO E MODO DE RESOLUÇÃO

Comparando as equações dos mode- los para os quatro casos distintos aqui deduzidos e, confrontando ainda com os resultados anteriormente deduzi- dos [6], salienta-se a existência de um modelo genérico que descreve a cur- va de titulação de uma espécie ácida (poliprótica ou não) através de:

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} + \varphi^* = 0 \quad (5.1)$$

onde a concentração da fracção titula- da (φ^*) assume a forma:

$$\varphi^* = \frac{C_b \cdot (V_b - \alpha_{an}^* V_{eq})}{V_a + V_b} \quad (5.2)$$

e em que α_{an}^* representa a fracção molar equivalente de ácido que se apresenta em solução sob a forma ionizada, equação (4.4).

Como foi anteriormente salientado, a previsão da curva de titulação não pode ser obtida por via directa, através de uma resolução analítica.

De uma forma sucinta, o algoritmo numérico proposto [6] baseia-se na resolução aproximativa das equações (1.3), (2.3), (3.3) e (4.3) por via iterativa: a) inicialmente assume-se um determinado valor de pH em cada ponto da curva de titulação, b) calcula-se a concentração hidrogeniónica em cada instante da titulação, equação (0.5), c) estima-se a respectiva fracção titulada, equação (5.2), d) calcula-se o valor previsto pelo modelo, equação (5.1) e e) estima-se o erro do modelo sob a forma de soma de quadrados (SS):

$$SS = \sum_{i=1}^N (e_i^2) = \sum_{i=1}^N \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} + \varphi^* \right)^2 \quad (5.3)$$

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

Como foi previamente demonstrado [6], a estimativa de curvas de titulação pode ser facilmente implementada numa folha de cálculo com o Excel, não sendo para tal necessário avançados conhecimentos em programação.

Este tipo de folha de cálculo permite, entre outras vantagens, utilizar uma poderosa ferramenta de optimização (suplemento SOLVER) e obter em simultâneo uma aceitável representação gráfica, automaticamente actualizada após cada cálculo. Esta "macro" do Excel recorre ao algoritmo GRG2⁵ que foi desenvolvido especialmente para lidar com problemas de optimização envolvendo funções não lineares complexas [7, 8].

APLICAÇÕES

Considerando sempre a mesma base forte (NaOH 0.200 M) como titulante, foram estimadas as curvas de titulação de 20.0 mL de solução aquosa contendo um ácido ($C_a = 0.100$ M) a) diprótico (H_2A , exemplos dos ácidos p-hidroxibenzoico e o-ftálico), b) triprótico (H_3A , exemplos dos ácidos fosfórico e cítrico), c) tetraprótico (H_4A , exemplo do ácido pirofosfórico) e hexaprótico (H_6A , EDTA). Como será mais à frente esclarecido, as espécies ácidas seleccionadas para estudo apresentam valores de constantes de equilíbrio criteriosamente escolhidas [9] de forma a poder extrair mais ilações relacionadas com a forma da curva de titulação.

Nas condições escolhidas, em todas as titulações os pontos de equivalência vão surgir para volumes de titulante múltiplos de 10.0 mL, equação (0.6).

Na figura 1 encontram-se representadas duas curvas de titulação de um ácido diprótico (caso 1) com base forte, em duas situações distintas, atendendo aos respectivos valores das constantes de equilíbrio escolhidas.

Da figura 1 verifica-se que a forma das curvas é muito distinta – enquanto que no primeiro caso as constantes diferem mais de 4 ordens de grandeza, sendo possível distinguir as duas fases distintas da curva de titulação, separadas pelos pontos de equivalência ($V_b = 10.0$ e 20.0 mL), no segundo caso as constantes são mais próximas (diferem cerca de uma ordem de

grandeza) não sendo possível identificar o primeiro ponto de equivalência (10.0 mL).

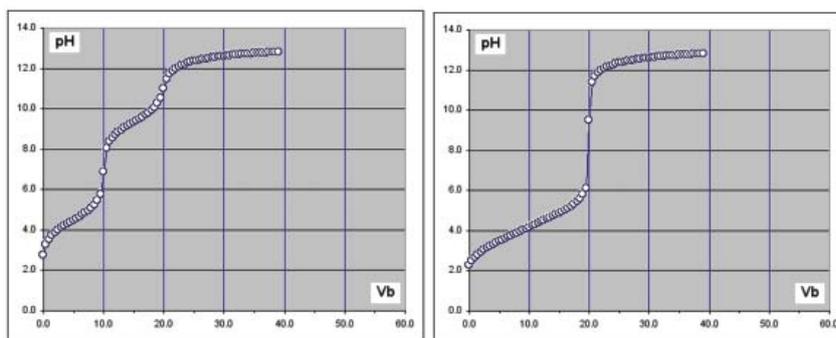
Neste último caso a curva de titulação assemelha-se à de um ácido monoprotico com o dobro de concentração.

Na figura 2 apresentam-se dois casos de titulações com ácidos tripróticos (caso 2) com comportamentos distintos.

No primeiro caso as constantes sucessivas diferem cerca de cinco ordens de grandeza sendo possível evidenciar os dois primeiros pontos de equivalência ($V_b = 10.0$ e 20.0 mL). O terceiro ponto de equivalência (30.0 mL) não é perceptível dado que a base forte utilizada como titulante não é muito concentrada (0.200 M), limitando as medições ao valor máximo de pH inferior a 13. No segundo caso as constantes de equilíbrio diferem cerca de uma ordem de grandeza não sendo evidenciados os dois primeiros pontos de equivalência ($V_b = 10.0$ e 20.0 mL) mas apenas o terceiro ponto de equivalência (30.0 mL) – este tipo de comportamento assemelha-se ao de um ácido monoprotico três vezes mais concentrado.

Na figura 3 encontram-se as curvas de titulação para os casos de ácido tetraprótico e hexaprótico.

Da figura 3 verifica-se uma vez mais que apenas são perceptíveis os pontos de inflexão quando as constantes de acidez sucessivas diferem entre si cerca de três ordens de grandeza.



(A) - ácido para-hidroxibenzoico [pK's = 4.48, 9.32]

(B) - ácido orto-ftálico [pK's = 3.51, 4.82]

Figura 1 – Curvas de titulação previstas para a reacção de um ácido diprótico com uma base forte (MOH): casos do (A) ácido p-hidroxibenzoico e (B) ácido o-ftálico (indicação do valor das constantes utilizadas em cada caso na forma logaritmicada, pK)

No sentido de verificar qual a diferença mínima na ordem de grandeza das sucessivas constantes de equilíbrio que permite evidenciar uma inflexão na curva de titulação, foi realizada uma simulação considerando um ácido tetraprótico. Fixou-se o valor para a primeira constante de acidez ($pK_1 = 0.00$) e, em cada caso, considerou-se sempre um intervalo idêntico para a diferença de ordem de grandeza entre constantes sucessivas ($\Delta pK = pK_i - pK_{(i-1)}$). Foram testadas amplitudes (ΔpK) a variar entre 1.0 e 4.0 com incrementos de 0.5. No primeiro caso simulado ($\Delta pK = 1$) as constantes utilizadas são pK 's = 0.00, 1.00, 2.00 e 3.00, enquanto que no último caso ($\Delta pK = 4$) as constantes utilizadas são pK 's = 0.00, 4.00, 8.00 e 12.00.

do titulado é composto por grupos ácidos com carácter distinto. Contudo, a inflexão na curva de titulação apenas se torna perfeitamente nítida a partir de uma diferença de três ordens de grandeza nas respectivas constantes.

Através desta última figura é ainda possível retirar outra conclusão: a manifestação do comportamento ácido das espécies presentes no titulado está confinada a uma faixa de pH (situada entre o valor inicial e final da curva de titulação), imposta pelas condições experimentais, que suprime a manifestação do carácter ácido das espécies com constantes de ionização situadas fora desta janela experimental utilizada no estudo deste fenómeno.

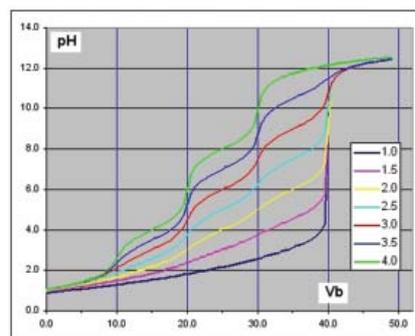
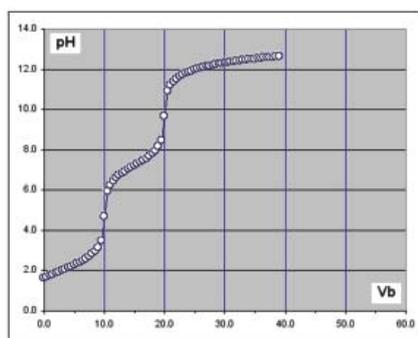


Figura 4 – Simulação de curvas de titulação para o caso de um ácido tetraprótico [$pK_1 = 0.00$, $pK_i = i \cdot \Delta pK$]. Na legenda da figura encontra-se indicada a amplitude utilizada na diferença sucessiva das constantes de ionização, medida em ordens de grandeza (ΔpK)

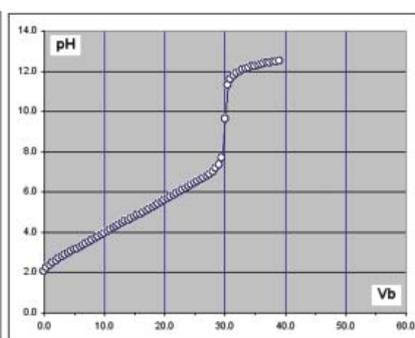
Salientamos também que este processo de cálculo não apresenta ainda qualquer dificuldade numérica adicional ao tratar sistemas polipróticos com equilíbrios sequenciais (constantes sucessivas com valores muito distintos) ou simultâneos (constantes com valores mais próximos), o que revela a enorme vantagem do modelo e abordagem matemática aqui descrita.

NOTAS:

Esta ferramenta de cálculo pode ser obtida mediante solicitação dos interessados por via e-mail para jcpereira@qui.uc.pt sob o assunto "Previsão de curvas de titulação: pedido de envio da folha de cálculo PrevCTTPoli.xls".

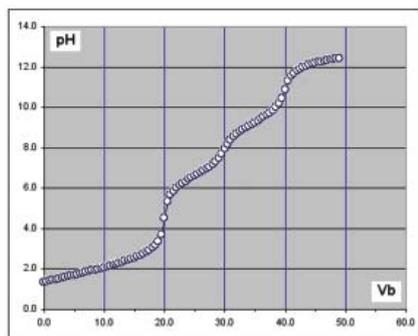


(A) - ácido fosfórico [pK 's = 2.15, 7.20, 12.35]

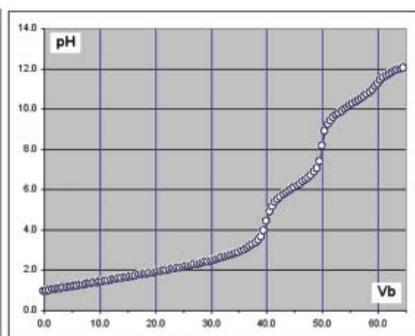


(B) - ácido cítrico [pK 's = 3.13, 4.76, 6.40]

Figura 2 – Curvas de titulação previstas para a reacção de um ácido triprótico com base forte (MOH): casos do (A) ácido fosfórico e (B) ácido cítrico (indicação do valor das constantes utilizadas em cada caso)



(A) - ácido pirofosfórico
[pK 's = 1.52, 2.36, 6.60, 9.25]



(B) - EDTA⁶
[pK 's = 0.00, 1.50, 2.00, 2.68, 6.11, 10.17]

Figura 3 – Curvas de titulação previstas para um ácido (A) tetraprótico e (B) hexaprótico

Os resultados obtidos encontram-se representados na figura 4.

Através da figura 4 pode-se verificar que, com apenas duas ordens de grandeza na diferença sucessiva do valor das constantes (ΔpK), já é possível evidenciar que o sistema químico

Foi ainda verificado que a expressão genérica deduzida para o modelo da curva de titulação de um ácido poliprótico com uma base forte (MOH), equação (5.1), é não só válida para qualquer caso de titulação de um ácido mono/poliprótico fraco como ainda para o caso de ácido forte (HX).

- De acordo com um trabalho publicado por Norris F. Hall em 1940 ("Systems of Acids and Bases", J. Chem. Educ. 17(1940)124) a teoria de reactividade do tipo ácido-base conhecida por Brønsted-Lowry foi proposta simultaneamente por Johannes Nicolaus Brønsted (Dinamarquês) e por Thomas Martin Lowry (Inglês) em 1923 tendo estes autores desenvolvido os seus conceitos de uma forma autónoma e independente.
- Uma espécie química diz-se anfífila se puder comportar-se como ácido ou como base, conforme as condições do meio em que esta se encontra.
- Uma espécie monobásica é uma base que reage recebendo apenas um protão.
- Apenas válido se fossem mantidas constantes a temperatura, a pressão e a força iónica do meio.
- A sigla GRG2 significa Generalized Reduced Gradient, que é um método numérico especialmente concebido para pesquisa de soluções, orientando a sua

busca através do cálculo dos respectivos gradientes da função de mérito.

⁶ EDTA, ácido etilendiamina tetraacético.

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] D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 5ª Ed., Freeman, London, 2008.
[4] G.K. Hunter, *Vital Forces: The Discovery of the Molecular Basis of Life*, Academic Press, San Diego, 2000.
[5] R.O. James, J.A. Davis, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, 65 (1978) 331.
[6] J.L.G.F.S.C. Pereira, *Previsão de*

curvas de titulação: uma abordagem quantitativa, Química, 112 (2009) 19.

- [7] R. Maran, Microsoft Excel Simplified, Wiley, New York, 1999.
[8] E.J. Billo, *Excel for Scientists and Engineers Numerical Methods*, Wiley, New York, 2007.
[9] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Ed., CRC Press, London, 2006.



ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

TAMANHO DE CARBENOS CONTROLA ACOPLAMENTOS

Recorrendo a ligantes de carbeno, uma equipa de químicos descobriu novas formas de controlar reacções de acoplamento para síntese de álcoois alílicos.

A escolha entre ligantes de um catalisador de níquel de pequena ou elevada dimensão determina qual a região de um alcino que acoplará a um aldeído para a formação de um álcool, possibilitando um nível de controlo sobre a reacção que os químicos de síntese têm até ao momento revelado grandes dificuldades em atingir.

Os álcoois alílicos são comuns no campo da produção de antibióticos e de outros produtos farmacêuticos. Apesar de já terem sido conseguidos anteriormente processos de acoplamento catalítico e enantioselectivo entre aldeídos e alcinos, o controlo da regioquímica destas reacções através de catalisadores metálicos tem-se revelado problemático.

Para evitar a obtenção de misturas não controladas de produtos reac-

cionais, os investigadores focaram a sua atenção nas propriedades de alcinos que denotem uma alta tendência para um determinado tipo de isómero estrutural ou que possuam grupos funcionais que influenciem a selectividade da reacção. Estas questões limitam consideravelmente a utilidade da reacção.

No entanto, John Montgomery e os alunos de graduação Hasnain A. Malik e Grant J. Sormunen da Universidade de Michigan, em Ann Arbor, verificaram que o tamanho dos ligantes de carbeno N-heterocíclicos do catalisador de níquel dita o resultado regioquímico das reacções (*J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/ja102262v). Ligantes maiores levam à formação de ligações na extremidade menos acessível do alcino, enquanto que ligantes pequenos conduzem ao resultado contrário. De momento, nenhum ligante específico proporciona um cenário óptimo.

Através do seu método a equipa conseguiu controlar a regioselectivida-

de de alcinos menos tendenciosos e contrariar a expectável selectividade de alcinos notoriamente direccionados. Agora, a equipa pretende estudar uma gama mais alargada de alcinos e de aldeídos de forma a testar a generalidade do fenómeno, para além de potenciar o desempenho dos ligantes.

O trabalho do grupo Montgomery “resolva um problema já antigo dentro do campo da reactividade química e proporciona um exemplo paradigmático do impacto que os diversos carbenos N-heterocíclicos podem assumir no controlo das reacções catalíticas”, afirma o professor de Química Glenn Micalizio do Scripps Research Institute, Florida, cujo laboratório desenvolve igualmente reacções de acoplamento regioselectivas.

(Adaptado do artigo de 23/04/2010 de Carmen Drahl: *Carbene Size Guides Coupling* Chemical & Engineering News - <http://pubs.acs.org/cen/news/88/i17/8817notw7.html>)

PB

DIGA-NOS O QUE GOSTARIA DE VER NO “QUÍMICA”



ENVIE-NOS A SUA OPINIÃO E SUGESTÕES PARA bquimica@ipb.pt

Made in Europe for the World

- Full Papers
- Short Communications
- Microreviews

European Journal of Inorganic Chemistry

- Inorganic ● Organometallic ● Bioinorganic
- Solid-state Chemistry ● Nanochemistry

www.eurjic.org

European Journal of Organic Chemistry

- Synthetic Organic ● Bioorganic
- Physical-organic chemistry

www.eurjoc.org



ChemPubSoc
Europe

A consortium of 16 European Chemical Societies



Impact Factor*:
2.694

Impact Factor*:
3.016

*2008 Journal Citation Reports® [Thomson Reuters, 2009]

For further information and to subscribe
please send an e-mail to:

cs-journals@wiley.com

[Americas, Europe, Middle East and Africa, Asia Pacific]

service@wiley-vch.de [Germany, Austria, Switzerland]

cs-japan@wiley.com [Japan]

 WILEY-VCH

SIMULAÇÃO “MOVIMENTOS CORPUSCULARES”: DOS ESTADOS FÍSICOS DA MATÉRIA À MOBILIDADE E AGREGAÇÃO CORPUSCULAR

CARLA MORAIS*

Designados frequentemente por “geração net”, “nativos digitais” ou ainda “geração zap”, os alunos que se encontram actualmente a frequentar as nossas escolas estão habituados à “acção”. Programam o seu tempo para as mais diversas actividades, algumas das quais realizam em simultâneo “clitando” aqui e ali indiscriminadamente. A sua atitude não é diferente quando se encontram perante um recurso educativo digital. Tal facto coloca ao professor, enquanto responsável pela forma como os alunos exploram os recursos educativos que se lhes apresentam, um desafio que urge atender – travar os “cliques” sucessivos contrariando a atitude pedagogicamente pouco profícua de “varrer” o programa educativo rápido de mais sem dele retirar o proveito desejável. Neste sentido, os roteiros de exploração podem constituir-se como importantes instrumentos de potenciação pedagógica de recursos educativos ao fazerem a ponte entre estes recursos e os elementos que os contextualizem em situações e objectivos pedagógicos concretos. É fundamental fornecer aos alunos “dicas” de natureza operacional, intercaladas com questões de natureza interpretativa e reflexiva para que o caminho percorrido, embora desejavelmente personalizado e construído pelo próprio, seja gerador de mais aprendizagens significativas. No presente artigo, para além de algumas breves considerações sobre a estrutura e utilização de roteiros de exploração, apresenta-se a simulação “Movimentos corpusculares”, bem como um possível roteiro de exploração da mesma.

1) ROTEIROS DE EXPLORAÇÃO: VÍNCULOS ENTRE OS RECURSOS DIGITAIS E OS OBJECTIVOS PEDAGÓGICOS

Tendo como principal objectivo estreitar a relação entre os recursos educativos digitais e os objectivos de aprendizagem que se pretendem desenvolver, os roteiros de exploração deverão ser meios para fomentar nos alunos – que nasceram e cresceram na era digital, que são tipicamente “activos” e em simultâneo fazem *zapping* entre as dezenas de canais de televisão, trocam SMS constantemente, vão para o computador, onde acedem ao e-mail, navegam na Internet, comunicam *online* e participam nas redes sociais [1, 2] – o gosto pela pesquisa, pela reflexão, pela participação activa na construção do conhecimento e, acima de tudo, pelo acto de aprender. Tipicamente a estrutura dos roteiros de exploração é

composta por um conjunto de “dicas” de natureza operacional (muitas vezes acompanhadas por *print-screens* que ajudem na transição entre o recurso educativo e o roteiro de exploração), misturadas com questões de cariz interpretativo e outras de cariz reflexivo. Uma das nuances associadas à construção dos roteiros poderá passar por conseguir encontrar o ponto de equilíbrio entre a liberdade construtivista e a mínima orientação, permitindo aos alunos uma exploração mais enriquecedora dos recursos educativos digitais [3, 4]. Durante a interacção dos alunos com estes recursos, mediada pela utilização de um roteiro de exploração, o professor deverá procurar [5]:

- ✓ Explicar claramente o objectivo e a estrutura geral deste instrumento.
- ✓ Ser o menos interventivo possível, embora seja desejável que esteja presente e, se necessário, ajude os alunos.
- ✓ Estar atento a grupos menos acti-

vos, procedendo a algum estímulo ou questão que impulse o trabalho.

- ✓ “Vigiar” se há alunos a correr o recurso educativo digital rápido de mais.
- ✓ Estar à vontade na “navegação” do próprio recurso.
- ✓ Solicitar aos alunos que tomem nota das respostas e dos registos pedidos ao longo do roteiro de exploração, numa folha de papel ou num ficheiro de processamento de texto.

2) SIMULAÇÃO “MOVIMENTOS CORPUSCULARES”

Ainda que de uma forma necessariamente breve, parece-nos pertinente referir que a utilização de simulações computacionais no ensino poderá contribuir para:

- ✓ Despertar ou aumentar o interesse dos alunos.
- ✓ Promover uma abstracção facilitada levando a uma compreensão mais sustentada dos conceitos químicos.

* Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Centro de Física Computacional da Universidade
de Coimbra
E-mail: carlamorais@imediato.pt

- ✓ Desenvolver hipóteses, testá-las, analisar resultados e aperfeiçoar os conceitos.
- ✓ Criar um ambiente interactivo, “hands-on”, de aprender fazendo.

Além dos aspectos enunciados, cabe-nos realçar que a utilização de simulações computacionais no ensino é coerente com a própria prática de investigação científica, que, cada vez mais as utiliza [6 - 11].

Para que possamos ficar com uma visão global do recurso educativo “Movimentos corpusculares”, cujo roteiro de exploração se encontra em anexo a este artigo, apresentamos de seguida algumas das suas principais características:

- **Tipologia do recurso:** simulação computacional.
- **Disponível em:** “Manual Multimédia 8CFQ” publicado, em 2007, pela Texto Editores [12]. O “Manual Multimédia” é um produto inovador, conjugando num único CD-ROM o livro escolar [13], em formato digital, com múltiplos recursos multimédia interactivos que vão desde simulações, jogos, vídeos, áudios e animações até avaliações e módulos de ampliação de conhecimentos (Figura 1).
- **Público-alvo:** alunos do 8.º ano de escolaridade da disciplina de Ciências Físico-Químicas.
- **Temática de integração do recurso:** estados físicos da matéria e agregação corpuscular.



Figura 1 – “Manual Multimédia 8CFQ”, Texto Editores [12]

- **Metas de aprendizagem previstas:**
 - Compreensão de que a matéria é constituída por corpúscu-

los em constante movimento.

- Reconhecimento de que os corpúsculos de uma substância se movem incessantemente, quer se trate de substâncias sólidas, líquidas ou gasosas.
- Distinção dos estados físicos da matéria em termos de agregação corpuscular.
- Reconhecimento do carácter mais limitado dos movimentos corpusculares nos sólidos e nos líquidos e menos nos gases.
- Associação da variação da temperatura de uma substância com a variação da velocidade média dos seus corpúsculos constituintes.
- Relação entre estado físico e organização corpuscular e as propriedades dos materiais.

Breve descrição do recurso educativo digital:

A simulação computacional inicia-se com a apresentação de uma breve contextualização teórica, seguindo-se um novo ecrã no qual está representada a substância água no estado sólido (cubos de gelo), no estado líquido (um copo com água) e no estado gasoso (vapor de água que sai do interior de uma panela que está exposta à chama). Perante estas opções, o aluno deverá seleccionar a água num dos três estados físicos apresentados. Uma vez feita esta selecção, aparece a imagem ampliada da água no estado físico seleccionado e de seguida surge um instrumento imaginário de *zoom activo*, cujo objectivo é marcar claramente que a partir daquele momento se iniciou uma incursão no mundo microscópico (*zoom in*), para explorar a relação entre o estado físico da água e a respectiva agregação corpuscular. Perante a representação simbólica dos corpúsculos, o aluno tem a possibilidade de simular variações de temperatura deslocando a barra vermelha do termómetro e verificar quais são as implicações de tais alterações na velocidade média dos corpúsculos. De seguida poderá regressar ao ecrã de selecção e escolher a água num outro estado físico (Figura 2).

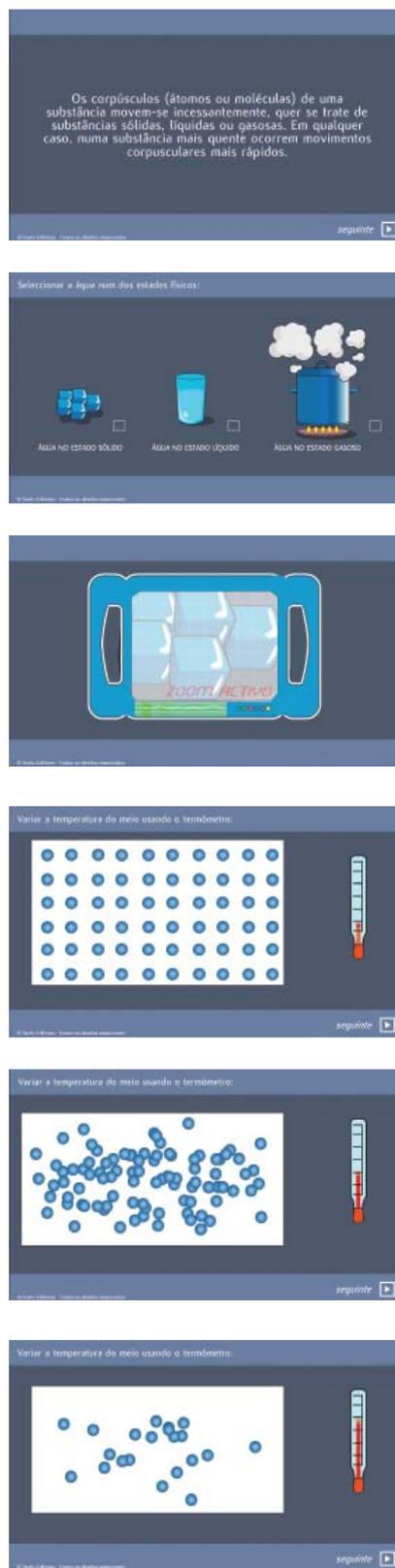


Figura 2 – Vários ecrãs da simulação “Movimentos corpusculares”

Na senda de outros artigos já publicados no boletim da SPQ [3 - 5], o roteiro de exploração que propomos segue as linhas de força apontadas para estes instrumentos de potenciação pedagógica de recursos digitais

e utiliza uma linguagem simples e adequada aos alunos, tendo sempre presente o rigor científico. No âmbito de um projecto de investigação, está a ser avaliado o impacto da utilização da simulação e deste roteiro de exploração, junto dos alunos de três turmas do 8.º ano de escolaridade. Os alunos de todas as turmas começaram por realizar um pré-teste, que incluía questões alusivas aos estados físicos da matéria e à mobilidade e agregação corpuscular. De seguida, em duas das turmas, está a decorrer a aplicação do programa de intervenção, constituindo-se a terceira turma como grupo de controlo. Na fase final do estudo, os alunos de todas as turmas realizarão um pós-teste equivalente ao pré-teste inicial. Como técnicas de recolha de dados, para além da técnica de inquérito por questionário (pré-teste, roteiro de exploração e pós-teste) irão ser usadas outras técnicas como a observação e o inquérito por entrevista.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Morais. + *Química Digital – Recursos digitais no ensino da Química: uma experiência no 7.º ano de escolaridade*.
- [2] Learning to Change: ICT in Schools. OECD - organization for economic cooperation and development. Schooling for Tomorrow. Paris (2001) Disponível em <http://www.eric.ed.gov/ERICWebPortal/contentdelivery/servlet/ERICServlet?accno=ED459698>
- [3] C. Morais, J. C. Paiva. Roteiros de Exploração – Usando o programa sobre equilíbrio químico “Le Chat”. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* 100 (2006) 87-89.
- [4] J. C. Paiva, L. A. Costa. Roteiros de Exploração - valorização pedagógica de software educativo de Química. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* 96 (2005) 64-66.
- [5] F. B. Ferreira, J. C. Paiva. Roteiros de exploração com Tabelas Periódicas digitais. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* 96 (2005) 67-68.
- [6] C. Morais, J. C. Paiva. Simulação digital e actividades experimentais em Físico-Químicas. Estudo piloto sobre o impacto do recurso “Ponto de fusão e ponto de ebulição” no 7.º ano de escolaridade. *Sísifo. Revista de Ciências da Educação*, 3, (2007) 101-111.
- [7] L. Chodroff, T. M. O’Neal, D. A. Long, S. Hemkin. An Educational Approach to Computationally Modeling Dynamical Systems. *Journal of Chemical Education* 86 (2009) 1072-1076.
- [8] P. R. Burkholder, G. H. Purser, R. S. Cole. Using Molecular Dynamics Simulation to Reinforce Student Understanding of Intermolecular Forces. *Journal of Chemical Education* 85 (2008) 1071.
- [9] V. Gil, J. C. Paiva. Computer Simulations of Salt Solubility. *Journal of Chemical Education* 83 (2006) 173-174.
- [10] V. Gil, J. C. Paiva. Using Computer Simulations to Teach Salt Solubility. The Role of Entropy in Solubility Equilibrium. *Journal of Chemical Education* 83 (2006) 170-172.
- [11] J. C. Paiva, V. Gil, A. Ferrer Correia. Le Chat: simulation in Chemical Equilibrium. *Journal of Chemical Education* 79 (2002) 640-641.
- [12] C. Fiolhais; M. Fiolhais; V. Gil; J. Paiva; C. Morais; S. Costa. *Manual Multimédia 8CFQ*. Texto Editores, Lisboa (2007).
- [12] C. Fiolhais; M. Fiolhais; V. Gil; J. Paiva; C. Morais; S. Costa. *8CFQ- Ciências Físico-Químicas*. Texto Editores, Lisboa (2007).



ACTUALIDADE CIENTÍFICA

NANOPARTÍCULAS DE PRATA: A CHAVE PARA A CONFIRMAÇÃO DE UM LEITE SEM MELAMINA

O número alarmante de crianças chinesas vítimas em 2008 da ingestão de leite contaminado com melamina suscitou, no país, a necessidade de melhorar os padrões de detecção de contaminantes químicos nos alimentos. Embora diversas técnicas tenham sido desenvolvidas neste contexto, estas revelaram-se pouco promissoras para determinações rotineiras e efectuadas em campo dado que envolvem equipamento especializado, nomeadamente espectrómetros de massa. Como alternativa, C. Han and H. Li da Universidade Normal da China Central (Wuhan) construíram um sensor de nanopartículas de prata que muda de cor (amarelo para verde escuro) na presença de melamina.

Desta forma, com resultado visto a olho nu, este método colorimétrico altamente sensível não só vem facilitar a detecção da melamina como também assegurar a sua portabilidade, podendo ser utilizado inclusivamente para uso doméstico. As nanopartículas de prata são modificadas com *para*-nitroanilina (*p*-NA) e são facilmente preparadas utilizando materiais disponíveis no mercado. Da interacção electrónica dador-aceitador entre a melamina (dador) e a *p*-NA (aceitador) resulta a agregação das nanopartículas de prata e, como consequência, ocorre mudança de cor. A detecção da melamina é, deste modo, conseguida ao fim de apenas 2 minutos sendo possível detectar até 0.1 mg/L na amostra.

Para além das nanopartículas de prata, também as de ouro já tinham sido inicialmente testadas para este fim, mas os resultados não foram adequados à sua disseminação. Tal como reportam os investigadores, estas exigem um estabilizador adicional para detectar a melamina que é difícil de sintetizar e que limita a sua aplicação prática. O próximo passo será facilitar o uso do sensor pelo público geral nas suas casas tentando, assim, disponibilizá-lo sob a forma de tira de teste.

(Fonte: http://www.rsc.org/Publishing/ChemScience/Volume/2010/03/safer_milk.asp)

JNR

XVI Encontro Luso-Galego de Química

*Universidade de Aveiro
Aveiro, Portugal*

10 a 12 de Novembro de 2010



LIÇÕES PLENÁRIAS

ARMANDO POMBEIRO (Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa) – “Funcionalização de alcanos em condições suaves”

JOSÉ TEIXEIRA (Departamento de Engenharia Biológica, Escola de Engenharia da Universidade do Minho) – “A química e a biotecnologia: uma parceria de sucesso”

RENÉ SANTUS (Département RDDM, Muséum National d’Histoire Naturelle, Paris) – “Unravelling the mechanisms of reactions of natural and synthetic antioxidants in biologically relevant multiphase aqueous systems by pulse radiolysis”

MARÍA TARSY CARBALLAS FERNÁNDEZ (Instituto de Investigaciones Agrobiológicas de Galiza, CSIC, Santiago de Compostela) – “Repercussão dos incêndios florestais na qualidade do solo”

MANUEL LÓPEZ-RIVADULLA LAMAS (Instituto de medicina Legal, Facultat de Medicina, Universidad de Santiago de Compostela) – “Drogas e condução”

DATAS IMPORTANTES

DATA LIMITE PARA SUBMISSÃO DE RESUMOS:

18/Outubro/2010

CONFIRMAÇÃO DA ACEITAÇÃO DAS COMUNICAÇÕES:

25/Outubro/2010

DATA LIMITE PARA INSCRIÇÃO NO ENCONTRO:

28/Outubro/2010



Universidade de Aveiro



Colegio Oficial de
Químicos de Galicia



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Asociación de
Químicos de Galicia

E: luso.galego@dq.ua.pt URL: <http://lusogalego.web.ua.pt/>

Roteiro de exploração da simulação “Movimentos corpusculares”

Ícones simbólicos utilizados no roteiro de exploração e respectivo significado:



“Dicas” operacionais



Questões

*

Questões de salto

O professor poderá dispensar os alunos de responderem a estas questões, se assim o entender ou se as questões imediatamente anteriores tiverem sido respondidas correctamente.



Desafio final

1. Uma vez iniciada a exploração da simulação educativa, surge um pequeno texto introdutório com informações importantes sobre a temática que será abordada neste recurso. Lê com atenção esse texto. 
2. Clica no botão “seguinte” para continuares.
3. Neste novo ecrã tens a possibilidade de seleccionar a água num dos três estados físicos apresentados.
4. Começa por seleccionar a **água no estado sólido** no correspondente.
5. Clica no botão “seguinte” para continuares e observa com atenção a animação que surge no novo ecrã.
6. Atende à imagem ampliada da água no estado sólido e ao aparecimento de um instrumento imaginário de *zoom* activo.

Q1:

Sabendo que um dos propósitos desta simulação é explorar a relação entre o estado físico de uma substância (como por exemplo a água) e a respectiva agregação corpuscular, explica qual será o objectivo de utilizar este instrumento de *zoom* activo.

7. Observa a organização e os movimentos corpusculares da substância água no estado sólido. 

Q2:

Quando uma substância se encontra no estado sólido, como a água neste exemplo, o que se verifica relativamente:

- a) Ao movimento dos seus corpúsculos?
- b) À proximidade e à agregação entre esses corpúsculos?

Q3:

A proximidade e a agregação entre os corpúsculos influenciam as propriedades dos materiais. Tendo em conta o grau de proximidade e de agregação entre os corpúsculos dos materiais no estado sólido, estes materiais apresentam:

(Assinala a opção correcta)

- Forma e volume variáveis.
- Forma e volume constantes (a temperatura constante).
- Volume constante (a temperatura constante) mas forma variável.

Q4:

Quando se aumentar a temperatura da água, prevê alguma alteração no comportamento dos seus corpúsculos constituintes?

(Assinala a opção correcta)

- Sim.
- Não.

Q5: Se na questão anterior respondeste: *

Sim
Procura explicar qual é a alteração que prevês.

Não
Avança para o ponto 8 do roteiro.

8. Colocando o cursor do rato sobre o indicador do termómetro, faz variar a temperatura. 

Q6:

Explica o que aconteceu aos corpúsculos quando se aumentou a temperatura.

Q7:

Explica o que aconteceu aos corpúsculos quando se diminuiu a temperatura. *

9. Clica no botão “seguinte” para regressares ao ecrã inicial. 

10. Selecciona agora a **água no estado líquido**.

11. Clica no botão “seguinte” para continuares e observa com atenção a animação que surge no novo ecrã.

12. Atende à organização e aos movimentos corpusculares da substância água no estado líquido.

Q8:

Quando uma substância se encontra no estado líquido, como a água neste exemplo, o que se verifica relativamente:

- a) Ao movimento dos seus corpúsculos?
b) Aos espaços vazios existentes entre esses corpúsculos?

Q9:

Tendo em conta o grau de proximidade e de agregação entre os corpúsculos dos materiais no estado líquido, estes materiais apresentam:

(Assinala a opção correcta)

- Forma e volume variáveis.
 Forma e volume constantes (a temperatura constante).
 Volume constante (a temperatura constante) mas forma variável.

Q10:

Quando se aumentar a temperatura da água, prevê-se que, à semelhança do que aconteceu com a água no estado sólido, também aqui no estado líquido se verifique alguma alteração no comportamento dos corpúsculos?

(Assinala a opção correcta) *

- Sim.
 Não.

13. Colocando o cursor do rato sobre o indicador do termómetro, faz variar a temperatura. 

Q11:

Explica o que aconteceu aos corpúsculos quando se aumentou a temperatura. *

Q12:

Explica o que aconteceu aos corpúsculos quando se diminuiu a temperatura.

Q13:

Estabelecendo uma análise comparativa, o que se pode dizer relativamente à liberdade de movimento dos corpúsculos da água no estado líquido e no estado sólido? *

14. Clica no botão "seguinte" para regressares ao ecrã inicial. 

15. Selecciona, por último, a **água no estado gasoso**.

16. Clica no botão "seguinte" para continuares e observa com atenção a animação que surge no novo ecrã.

17. Atende, particularmente, à organização e aos movimentos corpusculares da substância água no estado gasoso.

Q14:

Quando uma substância se encontra no estado gasoso, como a água neste exemplo, o que se verifica relativamente:

- a) Ao movimento dos seus corpúsculos?
b) À proximidade e à agregação entre esses corpúsculos?

Q15:

Tendo em conta o grau de proximidade e de agregação entre os corpúsculos dos materiais no estado gasoso, estes materiais apresentam:

(Assinala a opção correcta)

- Forma e volume variáveis.
 Volume constante (a temperatura constante) mas forma variável.
 Forma e volume constantes (a temperatura constante).

18. Colocando o cursor do rato sobre o indicador do termómetro, faz variar a temperatura. 

Q16:

Em qual dos três estados físicos os corpúsculos estão menos agregados e apresentam maior liberdade de movimento?

(Assinala a opção correcta)

- Sólido.
 Líquido.
 Gasoso.

Q17:

Em qual dos três estados físicos os corpúsculos estão mais agregados e apresentam menor liberdade de movimento?

(Assinala a opção correcta) *

- Sólido.
 Líquido.
 Gasoso.

Q18:

Completa correctamente as frases:

Embora haja diferenças na maneira como os corpúsculos estão associados uns aos outros, os corpúsculos de uma substância movem-se quer se trate de uma substância sólida,ou ... Em qualquer caso, numa substância mais ocorrem movimentos corpusculares rápidos.



Pesquisa na Internet informações que te ajudem a explicar o facto de um sólido poder ter uma temperatura mais alta do que um gás, apesar de os corpúsculos do sólido terem movimentos bastante mais restritos. Elabora e regista alguns tópicos resultantes desta pesquisa.



XVI ENCONTRO LUSO-GALEGO DE QUÍMICA
10-12 NOVEMBRO 2010 EM AVEIRO

A série dos **Encontros Luso-Galegos de Química**, inicialmente estabelecidos como uma parceria entre a Delegação do Porto da SPQ e o Colégio Oficial de Químicos da Galiza (COLQUIGA), iniciou-se em Novembro de 1985 e teve lugar de forma regular até 2001, alternadamente em Portugal e na Galiza. Tendo em conta a sua importância através da promoção do intercâmbio de conhecimento técnico-científico entre as duas regiões, e tendo como objectivo a realização de um encontro de elevada qualidade científica, após 9 anos de ausência, o Encontro mais emblemático da Delegação do Porto da SPQ está de volta. O **XVI Encontro Luso-Galego de Química** irá ter lugar no Complexo Pedagógico da Universidade de Aveiro, de 10 a 12 de Novembro de 2010, numa organização conjunta da Delegação do Porto da SPQ/Universidade de Aveiro e do COLQUIGA.

Os encontros têm por objectivo o intercâmbio científico e tecnológico entre Portugal (especialmente a região Norte) e a Galiza, tendo como particularidade a existência de um elevado número de comunicações orais curtas, as quais permitem que investigadores mais jovens (estudantes de graduação, pós-graduação e recém-doutorados) possam apresentar publicamente os seus trabalhos.

Para que o idioma não constitua uma barreira, as línguas oficiais do encontro serão o Português, o Galego e o Castelhano, embora sejam também aceites trabalhos em Inglês.

E: luso.galego@dq.ua.pt

URL: <http://lusogalego.web.ua.pt/>



VI CONGRESSO IBÉRICO DE ESPECTROSCOPIA
XXII REUNIÓN NACIONAL DE ESPECTROSCOPIA (VI CIE – XXII RNE)
8-10 SETEMBRO 2010 NO PORTO

Entre 8 e 10 de Setembro de 2010, a Universidade do Porto – Faculdade de Farmácia e a REQUIMTE (Rede de Química e Tecnologia) convidam investigadores e profissionais oriundos da Academia e da Indústria, estudantes, docentes e técnicos a participar no VI CIE - XXII RNE.

Este evento, dedicado às diferentes áreas da espectroscopia pura e aplicada, continua uma série de reuniões bianuais,

realizadas em colaboração com a Sociedad de Espectroscopia Aplicada (SEA), Sociedad Española de Química Analítica (SEQA), Comité de Espectroscopia de la Sociedad Española de Óptica (SEDOptica) e a Sociedade Portuguesa de Bioquímica (SPB). Desde a primeira reunião, que decorreu em Barcelona em 1968, o **Congresso Ibérico de Espectroscopia** tem contribuído para fomentar o intercâmbio de informação entre grupos de investigação portugueses e espanhóis, centros de I&D e empresas, assim como, para dar a conhecer os últimos avanços em instrumentação nas diferentes áreas da espectroscopia.

O programa científico incide no tema da **Espectrometria Atómica e Espectroscopia Molecular** (emissão, absorção, microondas, infravermelho, Raman, INS, laser, electrónica, RMN, RSE, Mössbauer, espectrometria de massa, etc.) e suas aplicações nas diversas áreas, tais como: Alimentação, Bioquímica Clínica/Toxicologia, Especiação, Física Molecular, Instrumentação, Meio Ambiente, Moléculas Biológicas, Novos Materiais, Sensores e Superfícies. Informações mais detalhadas sobre o evento poderão ser encontradas na página *web* do mesmo.

URL: <http://www.ff.up.pt/rne2010/>



6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON TECHNOLOGY AND MEDICAL SCIENCES (TMSi)
21-23 OUTUBRO 2010 NO PORTO

A 6ª Conferência Internacional sobre Tecnologia e Ciências Médicas (TMSi) irá realizar-se entre 21 e 23 de Outubro na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). Esta conferência, organizada pela primeira vez em 2000, consiste numa reunião itinerante que decorre em cada dois anos alternando entre cidades do Brasil e Europa, pretendendo ser um fórum de discussão aberto e multidisciplinar sobre novos conceitos, novos desenvolvimentos e inovações relacionadas com Tecnologia e Ciências Médicas.

A utilização de técnicas e tecnologias com aplicação em medicina, mais robustas, eficientes e economicamente acessíveis, é actualmente um tema de extrema importância dado o seu impacto na sociedade em geral. A 6ª conferência TMSi almeja ser um fórum privilegiado de discussão, reunindo investigadores internacionais provenientes de diversos campos científicos relacionados com a Engenharia, Medicina, Biomecânica, Ciências da Computação, desenvolvimento de Hardware, Electrónica e Instrumentação, Ciência dos Materiais, entre outros. Os participantes terão desta forma a oportunidade de apresentar e discutir questões relevantes, bem como de expor e contactar com novas ideias e possibilidades de empreendimentos que nortearão as melhorias e avanços futuros na área da Tecnologia e Ciências Médicas.

Os principais temas da conferência e outras informações adicionais podem ser alvo de consulta na página Web do evento.

E: tmsi@fe.up.pt

URL: <http://paginas.fe.up.pt/~tmsi/>

8th European Conference on Computational Chemistry

25-28 August 2010, Lund, Sweden
Satellite meeting to 3rd EuCheMS Chemistry Congress in Nürnberg

8TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPUTATIONAL CHEMISTRY (EUCCO CC8)

25-28 AGOSTO 2010 EM LUND, SUÉCIA

A 8ª Conferência Europeia sobre Química Computacional (EUCCO CC8) é uma reunião satélite do 3º Congresso de Química da EuCheMS e irá decorrer entre os dias 25 e 28 de Agosto de 2010 em Lund, na Suécia. O EUCCO CC8 é organizado pela Divisão de Química Computacional da EuCheMS em colaboração com a Divisão de Química Teórica da Sociedade Sueca de Química e a Universidade de Lund, encontrando-se a Sociedade Portuguesa de Química representada na Comissão Científica desta conferência, por via do seu representante na Divisão de Química Computacional da EuCheMS (Prof. Fernando Fernandes).

A conferência pretende cobrir a investigação mais recente realizada na área da química computacional. Para tal, uma série de oradores convidados irá destacar os actuais avanços na Química de Materiais, Química Biológica, Fotoquímica e Fotobiologia, Catálise Homogénea e Química computacional em plataformas alternativas.

E: ulrika@chemsoc.se

URL: <http://www.chemsoc.se/sidor/KK/8thECCC/>



11TH EURASIA CONFERENCE ON CHEMICAL SCIENCES (EuAsC₂S)

6-10 OUTUBRO 2010 NO MAR MORTO, JORDÂNIA

Sob os auspícios da European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) e da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) e com o patrocínio real de Sua Majestade o Rei Abdullah II, a **Eurasia Conference on Chemical Sciences** (EuAsC₂S) irá decorrer na Jordânia entre os dias 6 e 10 de Outubro de 2010, sendo organizada pela Universidade da Jordânia e pelo Middle East Science Fund (MESF).

Este evento realiza-se na continuação de uma série de conferências bienais internacionais e tem como objectivo apresentar e discutir os avanços mais recentes em diversos campos de estudo da química. O EuAsC₂S pretende ainda apoiar o progresso da química nos países em desenvolvi-

mento, abrir as portas para a colaboração entre químicos de todo o mundo e oferecer a jovens e talentosos químicos a oportunidade única de contactar com as inovações e trabalhos de desenvolvimento e investigação levados a cabo na área da química.

Durante a última década, diversos cientistas laureados com o Prémio Nobel da Química e Professores eminentes têm participado nesta conferência, contribuindo desta forma para o sucesso e excelência dos 10 eventos anteriores. Também a 11ª EuAsC₂S terá um programa científico recheado de personalidades ilustres, salientando-se a participação dos laureados com o Prémio Nobel Aaron Klug (Reino Unido), Andrew Scaally (EUA), Dudley Herschbach (EUA), Ferid Murad (EUA), Jean-Marie Lehn (França), John Michael Bishop (EUA), Paul Crutzen (Alemanha), Richard Ernst (Suíça), Roald Hoffmann (EUA), Robert Huber (Alemanha) e Roger Tsien (EUA).

O programa científico encontra-se organizado em vários tópicos principais abrangendo as mais diversas áreas da química e inclui conferências plenárias e de oradores convidados, bem como apresentações orais e em poster. As palestras serão divididas em várias sessões paralelas e uma série de mini-conferências que decorrerá juntamente com as sessões, havendo ainda lugar para a realização de Workshops e exposições.

E: euasc2s-11@ju.edu.jo

URL: <http://www.euasc2s-11.ju.edu.jo>



21ST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MEDICINAL CHEMISTRY

5-9 SETEMBRO 2010 EM BRUXELAS, BÉLGICA

O 21º Simpósio Internacional de Química Medicinal, a realizar em Bruxelas entre 5 e 9 de Setembro de 2010 é organizado sob os auspícios da EFMC (European Federation for Medicinal Chemistry), que congrega 24 organizações científicas de 21 países Europeus, incluindo a Sociedade Portuguesa de Química.

Este simpósio tradicionalmente atrai especialistas na investigação e desenvolvimento de fármacos, com particular ênfase para a química medicinal, química farmacêutica, farmacologia, entre outras áreas, sendo reconhecido mundialmente como um dos principais encontros de Química Medicinal, conforme se pode comprovar pela elevada participação de investigadores internacionais nas edições anteriores.

O Simpósio Internacional de Química Medicinal realiza-se de dois em dois anos, em diferentes cidades Europeias, desde a década de 60, procurando ser um evento com carácter multidisciplinar, que promova o intercâmbio entre a indústria e o meio académico.

Com a finalidade de reconhecer trabalhos excepcionais no campo da Química Medicinal, por ocasião do Simpósio In-

ternacional de Química Medicinal, são atribuídos diversos prémios (The Nauta Award for Pharmacochimistry, The UCB-Ehrlich Award for Excellence in Medicinal Chemistry, The Prous Institute-Overton and Meyer Award for New Technologies in Drug Discovery). No Simpósio será igualmente anunciado o vencedor do prémio IUPAC-Richter, o qual é concedido a um investigador reconhecido internacionalmente pela sua contribuição na área da Química Medicinal.

E: info@LDOrganisation.com

URL: <http://www.ismc2010.org/>

FINW

Franco-Iberian nanosensor workshop
Finite size and interface phenomena from fundamental physics and chemistry to devices

FINW 19-22 October 2010 in Biarritz (France)



FRANCO-IBERIAN NANOSENSOR WORKSHOP 19-22 OUTUBRO 2010 EM BIARRITZ, FRANÇA

O workshop Franco-Ibérico em Nanosensores irá ter lugar entre 19 e 22 de Outubro de 2010 em Biarritz, França. Este workshop destina-se a promover o contacto e eventuais colaborações entre investigadores da área dos nanosensores, com especial destaque para os países do Sudoeste europeu.

Actualmente, as nanopartículas e os materiais nanoestruturados desempenham um papel cada vez mais amplo e relevante em biosensores físicos, químicos e biológicos.

Desta forma, novas abordagens são necessárias no que respeita o conhecimento, desenvolvimento e utilização destes dispositivos. Neste workshop pretende-se apresentar o estado da arte e identificar novos desafios nesta área em particular.

De entre vários palestrantes de renome, o workshop contará com a presença dos investigadores Portugueses Mário Berberan-Santos (Instituto Superior Técnico, Lisboa, Presidente da Sociedade Portuguesa de Química), Luís Carlos e Pedro Costa (ambos do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos, Aveiro) e Virgínia Chu (INESC, Microsistemas e Nanotecnologias, Lisboa).

Mais informações poderão ser encontradas na página Web do workshop.

E: finw-contact@univ-pau.fr

URL: <http://www.cnanogso.org>



2º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA TERAPÊUTICA 28-30 NOVEMBRO 2010 EM COIMBRA

O 2º Encontro Nacional de Química Terapêutica irá decorrer em Coimbra, de 28 a 30 de Novembro de 2010, sob os auspícios do Grupo de Química Terapêutica da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ).

Coimbra e a sua Universidade acolherão o Encontro, cujo programa científico decorrerá em 5 sessões, durante dois dias e meio, contemplando conferências plenárias, conferências convidadas, comunicações orais e sessões de posters.

O principal objectivo é congregar investigadores da academia e da indústria química e farmacêutica, com o propósito de partilhar experiências, discutir investigação na área e proporcionar uma visão alargada e actual do background, conceitos e principais ferramentas em Química Terapêutica.

A participação de jovens investigadores, nomeadamente em Bioquímica, Ciências Biomédicas, Ciências Farmacêuticas e Química, será apoiada e incentivada.

Brevemente informações detalhadas sobre o Encontro serão colocadas na página web da SPQ.

E: enqt2010@ff.uc.pt

URL: <http://www.spq.pt/eventos/enqt2010>

EVENTOS EM 2011:

**5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND NANOTECHNOLOGY
7-11 FEVEREIRO 2011 EM WELLINGTON, NOVA ZELÂNDIA**

**IUPAC INTERNATIONAL CONGRESS ON ANALYTICAL SCIENCES 2011
22-26 MAIO 2011 EM QUIOTO, JAPÃO**

Secção compilada por Joana Amaral

4-8 Julho 2010 em Melbourne, Austrália

12th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry
URL: <http://www.iupacipc2010.org/>

10-15 Julho 2011 em Creta, Grécia

17th European Symposium on Organic Chemistry (ESOC 2011)
E: info@esoc2011.com
URL: <http://www.esoc2011.com>

11-16 Julho 2010 em Ferrara, Itália

XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry
E: snf@unife.it
URL: <http://www.unife.it/iupac-photochem-2010>

11-24 Julho 2010 em Lisboa

III Hands-on course in proteins and proteomics
E: jlcapelom@dq.fct.unl.pt/jlcapelom@uvigo.es
URL: <http://www.bioscopegroup.org/master/index.htm>

11-16 Julho 2010 em Glasgow, Escócia

43rd International Symposium on Macromolecules - IUPAC World Polymer Congress 2010 (Macro2010)
E: pete.lovell@manchester.ac.uk
URL: <http://www.Macro2010.org>

25-30 Julho 2010 em Leoben, Áustria

14th International Symposium on Solubility Phenomena & Related Equilibrium Phenomena
E: heinz.gamsjaeger@mu-leoben.at
URL: <http://issp.unileoben.ac.at>

1-6 Agosto 2010 em Bergen, Noruega

18th International Conference on Organic Synthesis (ICOS-18)
E: leiv.sydnnes@kj.uib.no
URL: <http://www.icos-18.no>

1-6 Agosto 2010 em Tóquio, Japão

25th International Carbohydrate Symposium (ICS2010)
E: ics2010@bilingualgroup.co.jp
URL: <http://bilingualgroup.co.jp/ics2010/>

8-13 Agosto 2010 em Taipei, Taiwan

21st International Conference on Chemical Education (21st ICCE)
E: icce2010@gise.ntnu.edu.tw
URL: <http://icce2010.gise.ntnu.edu.tw/>

15-19 Agosto 2010 em Ottawa, Canadá

3rd IUPAC Conference on Green Chemistry
E: jessop@chem.queensu.ca
URL: <http://www.icgc2010.ca>

25-28 Agosto 2010 em Lund, Suécia

8th European Conference on Computational Chemistry
E: ulrika@chemsoc.se
URL: <http://www.chemsoc.se/sidor/KK/8thECCC/>

29 Agosto-2 Setembro 2010 em Nuremberga, Alemanha

3rd EuCheMS Chemistry Congress
E: euchems-congress2010@gdch.de
URL: <http://www.euchems-congress2010.org>

29 Agosto-2 Setembro 2010 em Praga, República Checa

19th International Congress of Chemical and Process Engineering - CHISA 2010
7th European Congress of Chemical Engineering - ECCE-7
E: org@chisa.cz
URL: <http://www.chisa.cz/2010>

5-10 Setembro 2010 em Cón-Cón, Chile

XXII Congreso Ibero-Americano de Catálise
E: cicat2010@udec.cl
URL: <http://www.cicat2010.cl>

5-9 Setembro 2010 em Bruxelas, Bélgica

21st International Symposium on Medicinal Chemistry (EFMC-ISM 2010)

E: info@LDOrganisation.com
URL: <http://www.ismc2010.org/>

6-10 Setembro 2010 em Braga

Conferência TNT (Trends in Nanotechnology)
E: tnt2010@tntconf.org
URL: www.tntconf.org/2010/index.php?conf=10

8-10 Setembro 2010 em Lisboa

XXXV Reunião Ibérica de Adsorção - RIA
E: ria-lisboa@fc.ul.pt
URL: <http://ria2010.fc.ul.pt>

8-10 Setembro 2010 no Porto

Fourth European Workshop on Optical Fibre Sensors - EWOFs'2010
E: ewofs@inescporto.pt
URL: <http://www.ewofs.org>

8-10 Setembro 2010 no Porto

VI Congresso Ibérico de Espectroscopia - XXII Reunión Nacional de Espectroscopia (VI CIE - XXII RNE)
E: foodpigments2010@mke.org.hu
URL: <http://www.ff.up.pt/rne2010/>

6-10 Outubro 2010 em Amã, na Jordânia

11th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC₂S)
E: euasc2s-11@ju.edu.jo
URL: http://www.euasc2s-11.ju.edu.jo/Public/Main_English.aspx?Lang=2&page_id=134&Site_ID=1

10-13 Outubro 2010 em Beechtesgaden, Alemanha

Green Solvents for Synthesis
E: info@dechema.de
URL: <http://events.dechema.de/en/gsf2010.html>

10-15 Outubro 2010 em Leysin, Suíça

9th Swiss Course on Medicinal Chemistry
E: Gabi.Lichtenhahn@unibas.ch
URL: <http://www.swiss-chem-soc.ch/smc/leysin/leysin.html>

12-15 Outubro 2010 em Lisboa

XXI Encontro Nacional Tecnicelpa
VI Congresso Iberoamericano de Investigación em Celulose e Papel - CIADICYP 2010
E: tecnicelpa.ciadicyp@tecnicelpa.com
URL: <http://tecnicelpa.com/ciadicyp/2010>

19-22 Outubro 2010 em Oegstgeest, Holanda

19th School on Medicinal Chemistry
E: m.ham@lacdr.leidenuniv.nl
URL: <http://www.lacdr.nl/events/19th-school-on-medicinal-chemistry>

21-23 Outubro 2010 no Porto

6th International Conference on Technology and Medical Sciences (TMSi 2010)
E: tmsi@fe.up.pt
URL: <http://paginas.fe.up.pt/~tmsi/>

21-24 Outubro 2010 em Coimbra

3rd Mathematical Methods in Engineering International Symposium (MME'10)
E: mme10@ipc.pt
URL: <http://mme10.ipc.pt>

10-12 Novembro 2010 em Aveiro

XVI Encontro Luso-Galego de Química
E: luso.galego@dq.ua.pt
URL: <http://lusogalego.web.ua.pt/>

15-17 Dezembro 2010 no Porto

Congresso Nacional de Bioquímica
E: spb@imagem.ibili.uc.pt
URL: <http://www.spb.pt>

Secção compilada por Joana Amaral