

REVISTA DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA
ANO 69 - NÚMERO 3 - JULHO/AGOSTO/SETEMBRO DE 2017

Ciência & Cultura

TEMAS E TENDÊNCIAS

INOVAÇÃO E

TRANSFORMAÇÃO O QUE VEM A SEGUIR



Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência



90 ANOS UFMG 1927 - 2017

INOVAÇÃO ★ DIVERSIDADE ★ TRANSFORMAÇÕES

69

69ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC

16 a 22 de julho de 2017 | Universidade Federal de Minas Gerais | Belo Horizonte - MG - Brasil

SBPC EDUCAÇÃO | 6 e 7 de julho | Campus UFMG Montes Claros | Montes Claros - MG

Realização



Apoio Institucional



INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



3 EDITORIAL

4 TENDÊNCIAS

SOBRE A INTEGRIDADE
ÉTICA DA PESQUISA
Luiz Henrique Lopes
dos Santos

BRASIL

**6 PRESIDENTE DA SBPC POR
TRÊS MANDADOS FAZ UM
BALANÇO DE SUA GESTÃO**

Foto: Assessoria de Comunicação SBPC



Helena Nader

**12 PESQUISA RELACIONA
AMAMENTAÇÃO E
INTELIGÊNCIA**

MUNDO

**14 PERCEPÇÃO DE C&T
SE FORTALECE COMO
LINHA DA PESQUISA**

**16 PRIMEIRO MUSEU DO
MUNDO DEDICADO
EXCLUSIVAMENTE À
MICROBIOLOGIA**

**NÚCLEO TEMÁTICO:
INOVAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO**

ARTIGOS



18 APRESENTAÇÃO
**Radiação de síncrotron
no Brasil: UVX e Sirius**
Yves Petroff

23 Projeto Sirius
Antônio José Roque da Silva
Harry Westfahl Junior

**29 Cristalografia
macromolecular:
a biologia sob a ótica
dos raios X**
André Luis Berteli Ambrosio
Kleber Gomes Franchini

**37 Materiais sob
condições extremas**
Narcizo Marques Souza Neto
Ricardo Donizeth dos Reis

41 Novos materiais
Eduardo Granado

**43 Estudos XAFS
em catálise**
Félix G. Requejo

**45 Um mundo
pequeno para
o homem, um salto
gigante para
a ciência**
Carlos Sato Baraldi Dias
Mateus Borba Cardoso

**47 A matéria mole e
a luz síncrotron**
Watson Loh
Nádyá Pesce da Silveira

**52 Radiação síncrotron
na agricultura e
ciência do solo**
Dean Hesterberg
Leonardus Vergütz

A & E

**54 CIÊNCIA FORA DOS MUROS DA
UNIVERSIDADE: O CASO DO
PINT OF SCIENCE NA CIDADE
DO RIO DE JANEIRO, BRASIL**
Luciano Luz Gonzaga,
João Ricardo A. da Silveira,
Denise Lannes

CULTURA

60 LITERATURA
Antonio Candido
na Unicamp

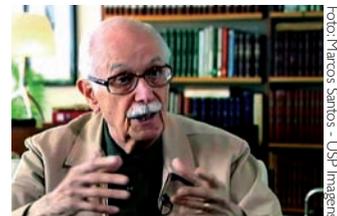


Foto: Marcos Santos - USP Imagens

Antonio Candido

63 ARTE GRÁFICA
João Baptista da Costa
Aguiar e o exercício da
síntese visual

65 POVOS INDÍGENAS
História recente é
marcada por retrocessos



Foto: Marcelo Camargo - Agência Brasil

**Direitos ameaçados marcam
lançamento de novo livro do ISA**

66 PROSA
ABEL BARROS BAPTISTA

E X P E D I E N T E

Ciência&Cultura

<http://cienciaecultura.bvs.br>

CONSELHO EDITORIAL

Ana Maria Fernandes, André Tosi Furtado, Celso Pinto de Melo, Dora Fix Ventura,
Francisco Cesar de Sá Barreto, Hernan Chaimovich Guralnik, Ima Célia Guimarães Vieira, Isaac Roitman,
João Lucas Marques Barbosa, Luiz Eugênio de Mello, Máira Baumgarten Corrêa, Marcelo Knobel,
Marcelo Marcos Morales, Phillippe Navaux, Regina Pekelman Markus

EDITOR CHEFE

Carlos Vogt

EDITORA EXECUTIVA

Ana Paula Morales

EDITORA ASSISTENTE

Patrícia Mariuzzo

EQUIPE DE REPORTAGEM

Márcio Derbli

Patrícia Santos

Roseanne Holanda

Patrícia Piacentini

CAPA

Rita da Costa Aguiar

DIAGRAMAÇÃO

Carla Castilho | janela estúdio

Luís Paulo Silva (tratamento de imagens)

REVISÃO

Daisy Silva de Lara

CONSULTORES

Literatura

Alcir Pécora, Carlos Vogt, Paulo Franchetti

CONTATOS

Redação: cienciaecultura@sbpcnet.org.br

DIRETORIA DA SBPC

PRESIDENTE

Helena Bonciani Nader

VICE-PRESIDENTES

Ildeu de Castro Moreira

Vanderlan da Silva Bolzani

SECRETÁRIA-GERAL

Cláudia Masini d'Avila-Levy

SECRETÁRIOS

Ana Maria Bonetti

Máira Baumgarten Corrêa

Paulo Roberto Petersen Hofmann

PRIMEIRO TESOUREIRO

Walter Colli

SEGUNDO TESOUREIRO

José Antonio Aleixo da Silva

Revista *Ciência e Cultura*

ISSN 0009-6725

Neste mês de julho de 2017 acontece no campus Pampulha da Universidade Federal de Minas Gerais, em Belo Horizonte, a 69ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC). Embarcando no tema da reunião, inovação e transformação são também assunto central deste número. Coordenado pelo físico francês Yves Petroff, este Núcleo Temático aborda a radiação síncrotrônica e a nova instalação brasileira Sirius, que será uma das fontes de luz síncrotron mais brilhantes do mundo. Os artigos cobrem algumas das diversas áreas de pesquisas realizadas com a radiação síncrotron, passando por estudos sobre a estrutura tridimensional de proteínas, materiais e nanomateriais, matérias em condições extremas, agricultura e solo.

Luiz Henrique Lopes dos Santos abre esta edição falando sobre a integridade ética da pesquisa, destacando a missão que se impõe hoje a pesquisadores e instituições no sentido de educar e prevenir casos de má conduta científica.

Em “Brasil” trazemos entrevista com Helena Nader, à frente da SBPC desde 2011 e que neste mês entrega o cargo para o novo presidente. Helena faz um balanço de sua gestão, aponta os principais desafios para a ciência e para as universidades brasileiras e fala das conquistas que obteve. A seção traz também as contribuições do epidemiologista Cesar Victora, recentemente premiado pelas suas pesquisas sobre amamentação.

O primeiro museu do mundo dedicado exclusivamente à microbiologia é apresentado na seção “Mundo”. Sediado na Holanda, o Micropia tem como objetivo revelar a vida invisível dos micróbios e desmistificar a imagem negativa desses seres microscópicos. Estudos que buscam entender como a sociedade se relaciona com o conhecimento e o fazer científicos, que compõem as pesquisas de percepção pública da ciência, são tema de outra reportagem da mesma seção.

Em “Cultura” homenageamos dois grandes amigos que nos deixaram recentemente: lembramos o importante papel de Antonio Cândido na criação do Instituto de Estudos da Linguagem da Universidade Estadual de Campinas e passeamos pela trajetória de cores e desenhos do designer João Baptista da Costa Aguiar, responsável pelo projeto gráfico desta revista.

Boa leitura!

CARLOS VOGT
julho de 2017

SOBRE A INTEGRIDADE ÉTICA DA PESQUISA*

Luiz Henrique Lopes dos Santos

Há duas espécies de deveres éticos aos quais o cientista está submetido ao realizar suas atividades profissionais: os derivados de valores éticos universais, como os que balizam a chamada bioética, e os derivados de valores éticos especificamente científicos, aqueles que se impõem ao cientista *em virtude de seu compromisso com a finalidade própria de sua profissão – a construção da ciência como um patrimônio coletivo*. É a essa parte da ética profissional do cientista que remete a expressão “integridade da pesquisa”.

Esse compromisso do cientista submete-o, em primeiro lugar, a deveres concernentes à qualidade científica dos resultados de seu trabalho de pesquisa. Dado que o trabalho individual de um pesquisador apenas se efetiva como parte da construção coletiva da ciência, entendida como um patrimônio coletivo, na medida em que é coletivizado, isto é, comunicado, todo pesquisador tem o dever de respeitar alguns pressupostos implicados por toda comunicação científica.

Quando se ouve ou se lê uma comunicação científica, pressupõe-se que os autores utilizaram, em sua pesquisa, os procedimentos que julgaram serem os

cientificamente mais adequados. Pressupõe-se também que relataram fielmente os procedimentos utilizados e seus resultados. As ações de um pesquisador que contrariam esses pressupostos são más condutas científicas. Entre elas, as mais graves são a *fabricação* (ou invenção) e a *falsificação* de dados, informações, procedimentos e resultados. Esse compromisso submete-o, em segundo lugar, a deveres perante a comunidade científica, que é onde seu trabalho se efetiva como trabalho coletivo. Essa comunidade deve organizar-se segundo regras que governam a formação das reputações científicas (e, portanto, das relações de confiança profissional) e a distribuição das oportunidades, recompensas e sanções profissionais, bem como os modos de sua própria reprodução. As regras hoje vigentes, nesse sentido, articulam-se em torno do conceito de *autoridade*. Dado um relato científico, pressupõe-se que os pesquisadores identificados como seus autores apresentem resultados de seu próprio trabalho que julgam ser originais. São más condutas científicas ações que contrariam esse pressuposto, como o *plágio* de textos ou ideias e a falsa indicação de autoria – por omissão ou inclusão indevida.

As regras relativas à reprodução, na comunidade científica, articulam-se em torno do conceito de *tutoria*. Pesquisadores em formação aprendem a fazer pesquisa científica sob a orientação ou supervisão de pesquisadores já qualificados e experientes. Pressupõe-se que a tutoria seja sempre exercida em benefício da formação do tutelado como pesquisador independente. Ações que contrariam esse pressuposto (como, por exemplo, a utilização do tutelado apenas como mão de obra barata) são más condutas científicas, pois minam as condições de continuidade da construção coletiva da ciência.

Até o final do século passado, predominava a crença difusa de que más condutas científicas seriam acontecimentos raros e excepcionais, de modo que o debate científico rotineiro e os mecanismos rotineiros de *peer review* seriam suficientes para coibi-las ou, ao menos, impedir que acarretassem prejuízos graves para a ciência. Desde então, impôs-se paulatinamente a percepção de que más condutas científicas não sejam tão raras e excepcionais como se pensava. É, hoje, um consenso que a questão da integridade da pesquisa merece tratamento sistemático e institucional.

É também um consenso que, diferen-

temente dos aspectos éticos da pesquisa que dependem essencialmente de valores universais, os aspectos concernentes à sua integridade devem ser objeto de autorregulação e autocontrole pela comunidade científica. Cabe aos cientistas formular os princípios e valores especificamente científicos que definem o conceito de integridade da pesquisa, definir critérios que permitam distinguir as boas e más condutas nas diferentes áreas da ciência, assim como aplicar esses critérios para a identificação, investigação e punição de más condutas. Vale notar que a caracterização de uma ação particular como boa ou má conduta, muitas vezes, depende de juízos de natureza propriamente científica. Nem sempre é trivial, e frequentemente requer perícia, determinar se as ideias expostas por um autor como suas são suficientemente semelhantes a ideias de outro autor para que essa exposição seja considerada como um plágio, ou distinguir o erro involuntário da má conduta, ou distinguir desvios cientificamente injustificados de práticas científicas geralmente aceitas e desvios inovadores cientificamente valiosos. É também um consenso que cabe às instituições de pesquisa a responsabilidade principal de garantir que as pesquisas que nelas se realizam se conformem a padrões rigorosos de integridade. Por ser o ambiente em que os pesquisadores desenvolvem sua atividade científica, ela dispõe dos meios mais ágeis e eficazes para promover os valores da integridade da pesquisa, e também para implementar mecanismos de prevenção, identificação, investigação e punição de eventuais más condutas.

Se a responsabilidade principal pela manutenção da integridade da pesquisa cabe às instituições de pesquisa, outras instâncias institucionais devem compartilhar com elas, em maior ou menor grau, essa responsabilidade. Particularmente, as agências de fomento vêm desempenhando, em muitos países, um papel central no que concerne à formulação e aplicação de políticas de integridade.

É o que acontece no Brasil e, particularmente, no estado de São Paulo. Em 2011, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) divulgou um conjunto de diretrizes relativas à ética na pesquisa. No mesmo ano, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) lançou seu *Código de Boas Práticas Científicas*, um conjunto sistemático de normas concernentes aos diferentes aspectos da integridade da pesquisa. Esse código foi complementado, em 2013, por portarias que regulamentam a divulgação das más condutas científicas investigadas sob a supervisão da Fapesp e incluem, nos termos de outorga de auxílios e bolsas, cláusula de compromisso dos pesquisadores e instituições com o respeito ao código

As ações necessárias para a garantia da integridade da pesquisa implicam a articulação de esforços das muitas pessoas e instituições envolvidas no fomento e realização das pesquisas, bem como na publicação de seus resultados. O objetivo principal dessas ações deve ser a formação de uma *cultura de integridade*, no sentido da palavra “cultura” em que ela remete ao arraigamento de certos valores na prática cotidiana, a tal ponto

que o respeito a eles aconteça espontaneamente, e o desrespeito gere sanções morais imediatas.

Para a formação dessa cultura, certamente, é um elemento fundamental a percepção da punibilidade, a existência de procedimentos explícitos para a identificação, investigação e eventual punição de supostas más condutas. No entanto, tão ou mais importantes são ações que visem a dar visibilidade contínua à questão da integridade, como, por exemplo, a instituição de programas de educação e treinamento voltados a pesquisadores em formação, a divulgação de materiais educativos, a inclusão de compromissos formais com códigos de boa conduta em contratos de trabalho ou termos de concessão de bolsas e auxílios.

A ciência vive de sua credibilidade, da qual depende sua principal razão de ser: seu potencial para fazer diferença na vida das pessoas, por meio da ampliação do estoque de seus conhecimentos e dos meios de orientação racional de suas ações. Assim, no que concerne à integridade da pesquisa, a missão que se impõe hoje a todos os pesquisadores e instituições comprometidos com o avanço da ciência é educar e prevenir, para que seja cada vez menos necessário investigar e punir.

Luiz Henrique Lopes dos Santos é professor livre docente do Departamento de Filosofia da Universidade de São Paulo (USP) e membro da coordenação adjunta da diretoria científica da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp).

* Texto adaptado de artigo publicado originalmente no site da Fapesp, em abril de 2011.

ENTREVISTA: HELENA NADER

Presidente da SBPC por três mandatos faz um balanço de sua gestão

Helena Nader se tornou sócia da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC) muito jovem, quando ainda cursava graduação em ciências biológicas, na modalidade médica, na Universidade Federal de São Paulo (Unifesp). A primeira vez que assumiu um cargo na diretoria da entidade foi em junho de 2009, quando foi eleita primeira vice-presidente. Dois anos depois, em fevereiro de 2011, assumiu a presidência da SBPC em substituição ao matemático Marco Antonio Raupp que se afastou do cargo para ocupar a presidência da Agência Espacial Brasileira. Está em seu terceiro mandato como presidente da entidade (2011-2013), (2013-2015) e (2015-2017). É a terceira mulher a ser eleita para a presidência da SBPC; as anteriores foram Carolina Bori (1987-1989) e Glaci Zancan (1999-2003). Em julho deste ano, Helena Nader deve entregar o cargo para o novo presidente. Sua gestão ficou marcada por várias conquistas, como a votação do Marco Legal de C&T, mas também por reduções drásticas no orçamento para pesquisas e ciência e tecnologia. Considerando os contingenciamentos divulga-

dos em março deste ano, restam apenas R\$ 3,3 bilhões para investimentos em CT&I em 2017. Os recursos inicialmente destinados ao MCTI&C, que já eram praticamente metade dos cerca de R\$ 10 bilhões registrados em 2013, agora são os mais baixos na história da CT&I brasileira (caíram para metade do que eram dez anos atrás, em valores corrigidos). Nesta entrevista, Helena Nader faz um balanço de sua gestão e aponta os principais desafios para a ciência e para as universidades brasileiras. Fala também das conquistas que obteve. “Acho que conquistamos uma posição de referência. Trouxemos a ciência de volta para o debate”.

Ciência&Cultura: Desde que assumiu a vice-presidência da SBPC, o país viveu momentos favoráveis ao desenvolvimento científico e tecnológico, passando a outros muito problemáticos, como os recentes cortes no orçamento para C&T. Como a senhora avalia a atuação da SBPC nesses últimos 10 anos?

HELENA NADER: Uma pergunta que eu sempre me faço é: quem é a SBPC? Muitos cobram ações e posicionamentos da SBPC, dizendo

Foto: Assessoria de Comunicação SBPC



Um dos destaques da gestão de Nader foi a aprovação do Marco Legal de C&T

que temos que fazer isso ou aquilo. E eu penso: a SBPC somos todos nós. Todos temos que participar e lutar pela ciência. É um trabalho gigante, no qual todos, ou muitos, deveriam estar envolvidos. Da minha parte, quando terminar meu mandato, em julho, eu espero entregar uma sociedade com os mesmos valores daqueles que a criaram em 1948, que compartilhavam da necessidade de incentivar a ciência para promover o desenvolvimento social e econômico. Isso sempre me guiou. Eu espero que os fundadores, onde quer que estiverem, sintam que eu tentei fazer uma SBPC que era a deles: que é uma sociedade que luta pela ciência. É um trabalho que envolve muito sacrifício. Na hora em que você



assume posições, você desagrada pessoas, a solidão é grande. Por exemplo, quando a SBPC não se posicionou em relação ao impeachment da presidente Dilma. Ora, eu, Helena, tenho uma posição muito clara sobre isso, mas a SBPC não. E fui muito criticada por isso. Mas, no meu entender, o importante era a sociedade defender a manutenção do estado democrático de direito. Infelizmente, várias pessoas não tiveram uma compreensão clara do papel que eu desempenhei. Vivi momentos de rejeição muito forte. Mas a vida é assim.

Para fazer o que eu fiz na SBPC, em várias ocasiões eu abri mão da companhia da minha família. Isso sem receber nada porque o trabalho como presidente da SBPC é *pro bono*. E nunca deixei a carreira de pesquisadora de lado, eu continuei fazendo ciência de qualidade.

Um dia eu penso em escrever um livro sobre esses 10 anos à frente da sociedade. Perdemos muitas lutas, mas eu tenho a sensação de dever cumprido. Fizemos uma parceria bastante profícua com a Associação Brasileira de Ciências (ABC), cuja função é complementar à da SBPC. Eu acredito que, hoje, conquistamos uma posição de referência. Frequentemente somos chamados a participar de reuniões no Congresso Nacional, por exemplo. Trouxemos a ciência de volta para o debate.

C&C: O que a senhora destacaria nas gestões em que esteve na presidência da SBPC?

HN: Uma conquista da qual eu tenho muito orgulho é o Marco Legal de C&T [Projeto de Lei da Câmara (PLC) 77/2015, foi aprovado pelo Senado Federal em 9 de dezembro de 2015. Dispõe sobre estímulos ao desenvolvimento científico, à pesquisa, à capacitação científica e tecnológica e à inovação]. Esse trabalho começou ainda quando eu era vice-presidente na gestão do Marco Antônio Raupp. Em outubro de 2008, tivemos um encontro com o presidente Lula, juntamente com o, então, ministro de Ciência e Tecnologia, Sérgio Rezende e representantes de várias sociedades científicas brasileiras, incluindo a ABC. Como resultado, em 2010, o Raupp entregou um documento que deu origem ao projeto do Marco Legal de C&T, que eu tive o prazer de ver aprovado. Parte dessa conquista eu devo aos senadores Aloysio Nunes (PSDB/SP), Jorge Viana (PT/AC) e Renan Calheiros (PMDB/AL). O grande mérito do projeto foi institucionalizar o sistema de ciência e tecnologia, eliminando a insegurança jurídica e favorecendo parcerias com as indústrias, por exemplo.

Um aspecto importante foi a inclusão da ciência básica no texto da Lei. Após o trâmite do projeto na Câmara, a palavra “básica” foi suprimida. Então, eu comecei a lutar

para que voltasse para o texto porque no Brasil o que não está escrito, é proibido. Eu lutei por isso e tive sucesso. Conseguimos que a palavra “básica” figurasse no texto final aprovado por meio de uma emenda de redação, assim o Marco inclui a palavra “inovação”, o que considero importante, mas também a ciência básica. Não acredito nessa separação entre ciência aplicada e ciência básica. A ciência é uma só e, com as discussões e a aprovação do Marco Legal, alcançamos uma compreensão maior sobre o papel da ciência no desenvolvimento do país. Mas a luta continua porque agora temos que regulamentar a Lei.

Outra conquista foi a reformulação da SBPC Jovem, que passou a ser uma responsabilidade conjunta entre SBPC e a universidade que recebe a Reunião Anual. Isso fez com que esse evento voltasse a ter sucesso. Além disso, criamos o “dia da família na ciência”, em 2014, cuja programação é dirigida à interação com a comunidade, mostrando que a ciência faz parte do dia a dia das pessoas. Acontece no sábado, e conta com várias atividades para a família. São atividades que têm tido uma grande audiência, mostrando que a sociedade brasileira é ávida por conhecimento. Em São Carlos [onde foi realizada a 67ª Reunião da SBPC, em 2015], um pai veio falar comigo dizendo: “eu nunca pensei que voltaria à escola pelas mãos do

meu filho”. Eu espero que essas iniciativas continuem.

Outra novidade que introduzimos na Reunião Anual foi a SBPC Indígena, que consiste em convidar as pessoas que antes eram objeto de estudo da antropologia, da sociologia, para sentar à mesa. Com isso indígenas e quilombolas compunham mesas de discussão. Isso é importante para dar voz a essas pessoas. E, finalmente, a SBPC Inovação que começou na edição da Reunião Anual em São Carlos, em 2015, mostrando que tanto a ciência básica como a inovação são relevantes. Eu tenho orgulho de ter ousado fazer isso!

C&C: Como a senhora avalia as mudanças na carreira de pesquisador nas universidades federais?

HN: A estruturação do Plano de Carreiras e Cargos de Magistério Federal [Lei nº 12.772/2012] resultou na falência da carreira de professor na universidade federal. Uma das modificações previstas na Lei 12.772 é a forma de ingresso, sempre no primeiro nível da classe de professor auxiliar. Não há mais concursos para professor titular. O pesquisador só chega a esse nível da carreira por tempo de serviço, sem mérito. Eu vejo isso como um complicador, uma ameaça para o futuro da universidade federal brasileira que, infelizmente, não conseguimos reverter. Sem mérito não tem universidade. Eu não tenho vergonha de dizer que a

universidade é meritocrática, se não assim, ela será o quê, político-partidária? A única parte que eu consegui junto à presidente Dilma, na última reunião do Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia (CCT), foi retirar do texto o artigo que eliminava a exigência de doutorado para ingressar na carreira na universidade federal. Isso era uma aberração, contra a definição de universidade. Ao menos, esse ponto foi revertido.

C&C: O crescimento no número de universidades federais observado, nos últimos anos, não foi acompanhado por um aumento no orçamento para essas instituições. O que deu errado? Ainda nesse aspecto, é possível afirmar que o sistema de autonomia de gestão financeira das estaduais paulistas, vigente no estado desde 1989, tem sido garantia de sua distinção e bom desempenho acadêmico. Em sua opinião essa condição está ameaçada?

HN: A minha geração viveu uma fase na qual não podíamos falar nada, nos expressar. No entanto, com o fim do regime autoritário militar, nós exageramos ao achar que tudo deveria ser decidido por voto e levamos esse modelo para a universidade. Agora, aponte uma universidade excepcional no mundo que tenha eleição. Os cargos vão para aqueles mais capazes. Eu não sou contra ter eleição, mas esse modelo exige negociação, obter apoio. Nessa hora, a universidade

repete o mesmo modelo que existe no Congresso Nacional, onde tudo é feito na base da barganha, o maior problema na gestão do Estado brasileiro. É o que está acontecendo nas federais e estaduais. Como resolver? Difícil, temos que começar de novo. As universidades têm que fazer uma autocrítica. Todo mundo fala sobre internacionalização, mas ninguém olha, de fato, como as universidades lá fora são geridas. Temos que repensar a gestão. As universidades públicas paulistas têm uma situação mais tranquila de financiamento, mas as estaduais de outros estados estão na penúria. Já as federais que antes receberiam 1/12 do orçamento, agora vão receber 1/18 e a primeira parte só chega em abril. Como é possível fazer planejamento estratégico? Como ter uma universidade de classe mundial? Como competir com outros países, por exemplo, com a China, que tem mostrado resultados excepcionais nos últimos anos. China e Coreia têm universidades para formação de professores que atraem os melhores talentos. Por que não conseguimos fazer isso aqui? Temos índices de evasão de 50% nos cursos de licenciatura das federais, ou seja, justamente naqueles cursos que formam os professores dos próximos alunos que entrarão na universidade. Isso é muito preocupante e não é papel da SBPC. As universidades, e as associações das quais elas participam, têm que parar para analisar isso, ou vamos



andar para trás. Falamos muito que aumentou o número de matrículas no ensino superior nos últimos anos, de fato, mas o que pouco se fala é que esse aumento se deu principalmente em instituições privadas (75% das matrículas), muitas delas nas bolsas de valores, ou seja, elas têm que dar lucro. Ensino com lucro é uma visão diferente, é esse contingente que corresponde a maior parte do alunado. É preciso olhar a qualidade. Muitas dessas instituições até preferem ser centros universitários para não precisar contratar doutores. Isso é muito grave, é uma discussão que a sociedade vai ter que fazer. Teremos algumas mesas sobre isso na Reunião Anual da SBPC deste ano.

C&C: Em outros países, como a Coreia, por exemplo, as empresas contribuem com mais de 70% do total investimento em CT&I. Aqui no Brasil, essa participação é muito pequena. Em sua opinião, por que prevalece essa mentalidade no empresariado brasileiro?

HN: Se você olhar a Coreia do Sul há uns 25 anos, ela se parecia com o Brasil. Em 1997/98 aconteceu aquela crise econômica nos países do Sudeste Asiático (os chamados Tigres Asiáticos) que afetou diversos países, inclusive o Brasil. Passado o ponto agudo da crise, a Coreia fez um estudo sobre opções de investimento governamental e a decisão foi investir em ciência. O conceito

por trás disso era: se eu investir em alguns setores vou ter uma expansão da economia, seguida de uma estabilização e depois uma queda; se eu investir em ciência, a economia tem uma queda inicial, mas depois ela volta a crescer. No final da década de 1990, que carro ou celular nós comprávamos da Coreia? O que vemos hoje, com empresas de classe mundial, é resultado de um diagnóstico de governo. Aqui, os 18 vetos que foram feitos no Marco Legal referem-se exatamente a temas que poderiam resultar em uma alavancagem de patamar, com investimento especialmente na micro e pequena empresa de base tecnológica. Essa é a estratégia norte-americana com *startups*. Os subsídios concedidos para essas empresas permitem que elas cresçam para depois serem compradas por grandes organizações. Aqui, o Ministério da Fazenda e o do Planejamento não conseguiram colocar isso em prática. Eles não entenderam que vivemos em uma economia do conhecimento. Nós estamos atrasados nesse quesito. O financiamento maciço da ciência ainda vem do Estado e vai ter que ser assim por um bom período, até que essas indústrias de classe mundial possam investir. Se não fosse o investimento público não haveria o pré-sal ou os resultados no agronegócio que alcançamos graças à Embrapa e outros institutos de pes-

quisa agrícola antes dela. O Brasil é muito competente, mas parece que não nos damos conta disso.

C&C: No Brasil, a classe científica parece estar muito distante do governo, sendo pouco consultada para tomadas de decisão em assuntos técnicos e estratégicos. A senhora acredita que se trata de falta de credibilidade?

HN: O CCT funcionou perfeitamente no governo do presidente Lula, nos dois mandatos. Isso teve um impacto muito grande na formulação de políticas, na colaboração entre ministérios. Esse conselho é chave. Infelizmente, não sei por que, no governo da presidente Dilma, o CCT se reuniu apenas uma vez. Ele pode impactar decisões do governo porque reúne comunidade acadêmica, empresários e os ministérios que precisam de ciência. Eu vejo como um instrumento importante que precisa ser utilizado. Pouco antes do início da crise política atual, as reuniões voltaram a acontecer para discutir infraestrutura, legislação. É uma pena ficarmos sujeitos a um certo personalismo, onde dependemos da sensibilidade das pessoas que estão à frente do governo, da vontade dessas pessoas. É só lembrarmos das frequentes trocas de ministro da Ciência e Tecnologia. As instituições do Brasil não são fortes, essa é que é a verdade. Nós vivemos de soluções e a ciência não funciona assim, ela acontece com planejamento estratégico.

C&C: No período em que a senhora esteve à frente da SBPC alguns programas importantes foram lançados, como por exemplo dos Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia (INCTs). Pode falar um pouco sobre eles.

HN: Os INCTs são fruto das reuniões do CCT, na gestão do ministro Sérgio Resende, quando discutimos modelos de parcerias público-privadas. Eles são na verdade uma ampliação dos Institutos de Milênio, com mais recursos e para mais áreas. Os projetos do primeiro edital (2014) foram avaliados e tiveram bons resultados. Os recursos investidos não foram tão grandes se pensarmos no número de instituições envolvidas em cada INCT. O principal resultado, a meu ver, foram as articulações entre diferentes entes: estaduais, federais, universidades, centros de pesquisa etc. Então veio o segundo edital, em 2016, já no governo Dilma. Depois de longo período de avaliação dos projetos e aprovação de um número maior do que no primeiro edital, não havia mais recursos. A PEC dos gastos públicos autoriza os estados a fazer cortes também. Então muitos deles estão tendo cortes nos financiamentos via suas fundações. A crise financeira está no âmbito federal e estadual. Como esses INCTs vão se manter? O orçamento do ministério é de cerca de R\$ 15 bilhões (incluindo comunicações), dos quais R\$ 5 bilhões não podem ser contin-

enciados porque são para pessoal e custeio, sobram cerca de R\$ 10 bilhões e, desse montante, metade já foi contingenciado na Lei Orçamentária Anual (LOA). É o que sobrou de todos esses cortes que o Congresso está usando para planejar os gastos de 2018! Temos, portanto, uma aberração. É contra isso que estou lutando. A situação financeira é muito grave. O que temos é uma verdadeira “escolha de Sofia” entre quem vai receber recursos: o edital universal ou os INCTs. É uma crise que vem se agravando continuamente nos últimos anos, o que demonstra uma falta de visão estratégica de nação.

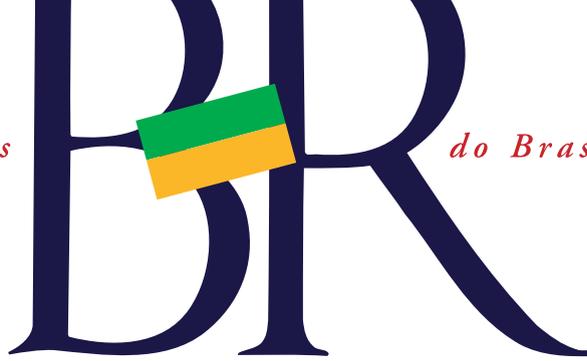
C&C: E o programa Ciência sem Fronteiras?

HN: Esse era um programa que tinha começo, meio e fim, e que foi objeto de muitas críticas por parte da mídia. Em minha opinião, temos que fazer uma grande avaliação e aí fazer um novo projeto. Em princípio, eu diria que foi exagerado, um projeto muito grande para ser executado em pouco tempo, em quatro anos, envolvendo 100 mil bolsistas. No entanto, eu apoiei porque eu acredito que a presidente Dilma foi eleita democraticamente e, portanto, ela tinha o direito de implementar um programa no qual ela acreditava. Entretanto, ela tinha a obrigação de manter o programa com recursos novos, fora do orçamento do Ministério da Ciência

e Tecnologia. Isso não aconteceu. Ela usou financiamento do próprio ministério. Enfim, esperamos uma boa avaliação.

C&C: A senhora já declarou sua preferência por dar aulas para alunos mais jovens, ainda na graduação. Qual o papel do professor no ensino superior hoje?

HN: Pelo menos na área que eu trabalho, na graduação você pega o jovem, um aluno para o qual você pode apresentar o novo, pode entusiasmar. Na pós-graduação isso já não é mais possível. Na verdade, para mim na pós-graduação já não cabe mais ter tantas aulas, e sim discussão e debate. Na graduação é diferente, é formação. Eu tenho ex-alunos de graduação com os quais mantenho contato até hoje. Gosto de dar aula, eu me preparo para isso e sempre tento levar alguma coisa para alunos, algo que não está no livro. Acho importante mostrar qual o papel do aluno na universidade pública, a responsabilidade de estar ali. Ao mesmo tempo, eu vejo que nós estamos em um modelo de ensino totalmente ultrapassado na universidade brasileira. Isso foi relatado por alunos que participaram do Ciência sem Fronteiras. Em universidades fora do país é comum ter um espaço para o aluno estudar sozinho, ele é mais independente. Aqui, isso não é possível porque os estudantes reclamam que o professor não quer dar aula. Isso tem que mudar. Nosso aluno fica oito ho-



ras por dia em sala de aula. O cérebro não é uma esponja. Se ele não estudar, ele não vai aprender. Mas aqui há uma resistência cultural. Nossa universidade tem que se modernizar. A função do professor é abrir caminhos, ensinar a buscar. Outro exemplo de nosso atraso é a quase inexistência de cursos em outra língua. O *Ciência sem Fronteiras* foi bom para isso, para mostrar essa deficiência grave nos nossos estudantes do ensino superior.

C&C: Levantamento recente mostra que as mulheres são responsáveis por cerca da metade da produção científica brasileira. Essa proporção, no entanto, não se mantém para todas as áreas - nas chamadas ciências duras, elas ainda são minoria - e tampouco se reflete em cargos de liderança. Qual é o papel da mulher na ciência brasileira?

HN: O papel da mulher na ciência é totalmente relevante. A mulher atingiu, em pouco tempo, índices de escolarização que a gente não imaginava. Por exemplo, 49% da ciência na mão das mulheres não é algo trivial e o Brasil vem vindo num crescendo. No Brasil, a mulher não estudava, não votava, então se você olhar, em 50 anos o que essa mulher fez, é espantoso. Para fazer uma comparação, no Brasil 14 ou 15% dos membros da academia são mulheres, nos Estados Unidos são 8% e na França, menos do que isso.



Foto: Asses. de Comunicação SBPC

Para Nader baixo investimento em ciência reflete falta de visão estratégica dos governantes

Temos que nos orgulhar. Quando eu falo isso, as feministas não gostam. Claro que estamos aquém do que queremos, mas no tempo que temos de educação é um resultado fantástico. Ter mais mulheres nas áreas da *hard science* vai depender de nós mesmas. Não se esqueça que quem cria as crianças são majoritariamente as mulheres. Temos que romper essas barreiras de gênero na infância, combater os estereótipos das cores rosa e azul, das bonecas para as meninas e dos brinquedos de montar para os meninos. Eu não me esqueço dos meus pais. Minha mãe, por exemplo, não pôde estudar porque meu avô não permitiu e meu pai não fez curso superior.

Mesmo assim, eles me diziam: “não há limites para o que você pode fazer a não ser aqueles que você coloca para você mesma”. Eles sempre estiveram presentes. Para mim, a formação vem de casa.

Por que tem poucas mulheres em posição de comando? Eu acho que além da segregação da sociedade, tem muito uma segregação que a mulher se auto impõe. Infelizmente! Mesmo assim também acho que esse cenário tem melhorado, por exemplo temos várias reitoras nas universidades brasileiras. Eu tenho orgulho do que a mulher brasileira conquistou na área de ciência. O que eu não aceito é que a mulher, tendo a mesma competência que o homem, ganhe menos.

C&C: A revista *Ciência&Cultura* é um dos marcos na divulgação de ciência no Brasil. Qual o papel desses veículos e da divulgação da ciência para o fortalecimento de uma cultura científica em nosso país?

HN: A *Ciência&Cultura* se confunde com a história da SBPC. A revista passou por diversas fases, várias ideias foram testadas e algumas descartadas, por exemplo, teve uma fase em que a revista era publicada em inglês. O formato que temos hoje [desde 2002], eu acho que está atendendo a necessidade atual. Isso não significa que não pode melhorar, deve melhorar. Penso que poderíamos nos aproximar do público jovem. A revista se



afastou desse público, do jovem pesquisador. É fundamental atrair esse público que tem se afastado cada vez mais da ciência e dessas discussões. Acho importante o núcleo temático onde a revista traz assuntos polêmicos com coragem, como foi com o tema do aborto, em um país que virou criacionista e reacionário. Para mim a maior injustiça contra as mulheres é a criminalização do aborto, é uma ofensa, como se a mulher fosse um ser inferior e homens e a sociedade tivessem que dizer a ela se deve ou não seguir com uma gravidez. Isso fere direitos humanos. Não quero dizer que sou a favor do aborto, eu sou a favor de descriminalizar o aborto, uma das principais causas de morte entre mulheres. Até quando vamos tolerar isso? A *Ciência&Cultura* tem essa função de trazer debates importantes e, além do núcleo temático, tem um papel muito relevante na divulgação de ciência.

C&C: Cientistas no Brasil vivem em um cenário de adversidades, falta de equipamentos, materiais, bolsas. Quais são suas motivações para seguir em frente enquanto cientista?

HN: Eu acredito no Brasil, de verdade. O que eu puder fazer para reverter essa situação de falta de perspectiva, eu vou fazer, vou continuar lutando. Nosso povo é ávido por conhecer, por aprender.

Ana Paula Morales e Patrícia Mariuzzo

Foto: Imprensa UFPEL



Pesquisador deu grande contribuição para políticas públicas de amamentação

SAÚDE

Pesquisa relaciona amamentação e inteligência

Em março deste ano, o epidemiologista Cesar Victora, da Universidade Federal de Pelotas (RS), recebeu o prêmio Gairdner, a mais importante premiação científica do Canadá. Ele ganhou a distinção na categoria Saúde Global e é o primeiro brasileiro contemplado pelo prêmio. Juntamente com seu grupo de pesquisa, Victora é responsável por importantes pesquisas relacionando os cuidados nos anos iniciais de vida - especialmente sobre amamentação e nutrição materno-infantil - e os seus

impactos na qualidade de vida e saúde dos adultos. Seus achados serviram como base para formulação de políticas públicas de saúde pelo Brasil. Ainda na década de 1980, ele demonstrou que a amamentação exclusiva com leite materno até os seis meses de idade pode reduzir consideravelmente o risco de morte por diarreia nos bebês. Os resultados, replicados em outros países, foram incorporados pela OMS em suas recomendações sobre amamentação.

Victora também ajudou a definir a tabela com a curva de crescimento infantil ideal, utilizada em 140 países, além do Brasil. A pesquisa, que resultou na tabela e acompanhou mais de oito mil crianças, com a participação de grupos de pesquisa do mundo todo, começou com o grupo do pesquisador, em Pelotas. "A grande contribuição do grupo que o Cesar coordena foi demonstrar relações entre vários fatores de risco que poderiam resultar em diferentes desfechos. Essas informações acabaram contribuindo muito com políticas públicas em vários temas", comenta a especialista em saúde materno-infantil, Sonia Venancio, do Instituto de Saúde da Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo. Nos últimos anos, Victora conduziu diversas revisões

sistemáticas de literatura, junto a um grupo da OMS, procurando a relação da amamentação com doenças crônicas e obesidade. As revisões indicaram que quanto mais tempo a criança é amamentada menor o risco de desenvolver diabetes tipo 1, sobrepeso, obesidade e otite.

LEITE MATERNO E QI Uma pesquisa recente, coordenada pelo pesquisador, indicou uma relação positiva entre o tempo de amamentação e o quociente de inteligência (QI), o grau de escolaridade e a renda. O estudo, publicado em 2015 na revista *The Lancet Global Health*, avaliou quase 3.500 adultos com cerca de 30 anos, todos pertencentes à coorte pelotense (em estatística, coorte é um grupo de pessoas que tem em comum um evento em um mesmo período, por exemplo, o nascimento). O grupo era monitorado desde 1982. Para chegar a essa conclusão, ele mediu a duração do aleitamento materno em um grupo de bebês e, posteriormente, avaliou QI, anos de escolaridade e a renda no mesmo grupo de indivíduos, agora com 30 anos de idade em média. “É uma pesquisa muito bem conduzida. Controlando possíveis variáveis que poderiam comprometer o estudo, ele chegou à conclusão que a amamentação favorece o nível de

QI mais alto, aumenta os anos de escolaridade e repercute na renda também”, explica Venancio. Do ponto de vista biológico, o que explicaria o impacto da amamentação no nível de inteligência seria a presença dos ácidos graxos saturados de cadeia longa no leite, influenciando a formação dos tecidos neuronais. “Eu sinto que ainda estamos arranhando a superfície do conhecimento sobre as propriedades biológicas do leite materno. Estudos muito recentes mostram a presença de células-tronco (que podem se diferenciar em células progenitoras neurais) no leite humano. Ele modula o microbioma intestinal e cada vez mais se fala sobre o eixo entero-cerebral (comunicação do intestino com o cérebro). Além disso, o

leite materno tem propriedades epigenéticas, de ligar e desligar genes que podem ser importantes para as funções neurais”, aponta Victora. O tempo médio de aleitamento no Brasil passou de menos de três meses, na década 1980, para mais de um ano atualmente. Segundo Victora, isso aconteceu devido a uma combinação de políticas públicas, treinamento de médicos e outros profissionais de saúde, campanhas na mídia, o estabelecimento da maior rede mundial de bancos de leite humano e outras medidas envolvendo toda a sociedade. “No entanto, e apesar disso, apenas metade de nossas crianças é amamentada exclusivamente até os seis meses, como recomendam as nossas pesquisas. Garantir a licença maternidade por seis

meses ou mais é uma política essencial para melhorar esse índice. É muito preocupante que, dentro do contexto da reforma trabalhista, essas políticas estejam sendo ameaçadas”, finaliza Victora.



Foto: Valter Campanato/Agência Brasil

Pesquisa confirma que amamentação aumenta níveis de inteligência dos indivíduos

Márcio Derbli

MUN

PERCEPÇÃO DE C&T

Linha de pesquisa se fortalece na América Latina

O que a sociedade pensa sobre investimentos em ciência e tecnologia? É possível medir o interesse por assuntos científicos na mídia? Qual o perfil do público interessado? Especialmente depois do fim da Segunda Guerra Mundial, a busca por respostas para essas questões deu origem a uma linha de pesquisa cujos primeiros trabalhos foram publicados nos Estados Unidos e Europa. Hoje, os estudos de percepção pública da ciência e tecnologia são feitos periodicamente em diversos países, inclusive no Brasil. De base quantitativa, eles usam questionários estruturados e entrevistas aplicadas a grupos populacionais. Assim, dados sobre percepção de C&T têm sido acumulados com diferentes escopos: nacionais, por município, por tipos de públicos (como professores ou estudantes), constituindo uma fonte imprescindível para compreender as relações entre ciência e sociedade. Uma pesquisa mexicana que teve como foco as metodologias utilizadas nesses estudos, trouxe mais uma contribuição para essa área de estudos. Em sua tese de doutorado, Milagros Varguez Ramírez anali-

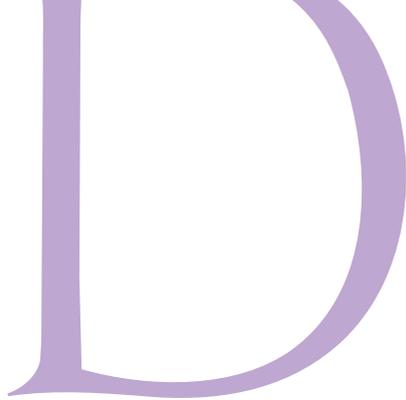
sou seis enquetes nacionais de percepção pública de ciência e tecnologia realizadas no México de 2001 a 2011. O trabalho foi defendido em 2016 no Instituto Tecnológico e de Estudios Superiores de Monterrey, no México. Entre os objetivos da pesquisadora estavam a identificação de padrões metodológicos usados nas enquetes de percepção e avaliar o nível de pertinência dos enunciados, ou seja, se as questões serviriam para responder aquilo a que se propunham.

Entre as conclusões do estudo, a pesquisadora apontou a falta de base conceitual para as enquetes aplicadas no país que induz a erros, tanto na elaboração dos questionários como na interpretação dos resultados. Varguez enfatiza que o questionário é o elo entre a informação que se busca e os dados a serem coletados. Assim, a definição das perguntas que serão feitas e para que grupos de pessoas deve ser coerente com o processo e a técnica da entrevista escolhidos. Nas enquetes que Varguez analisou, ela observou que, em algumas, o objetivo chegou a ser alterado pelos órgãos responsáveis - o Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) e o Instituto Nacional de Estadística y Geografía (Inegi) - na fase de edição das pesquisas.

Outro problema observado na elaboração das amostragens foi a maior proporção de pessoas da base da

pirâmide socioeconômica. Na análise da pesquisadora, é possível que seja uma negligência consciente já esse tipo de erro já foi reconhecido pela própria Enpecyt (Enquete de Percepção Pública da Ciência e da Tecnologia, na sigla em espanhol) em diversas enquetes realizadas no México. A literatura sobre estudos de percepção aponta que pessoas com maior formação educacional tendem a contestar e desconfiar das intenções e da aplicação da ciência e tecnologia. Já a população da base da pirâmide tende a ser mais favorável. “É factível considerar que o México mantém um interesse em reportar dados estatísticos e informação errada, mas considerada como ideal a nível internacional”, segundo a tese.

DESAFIOS NA ELABORAÇÃO No Brasil, não há trabalho similar ao mexicano, comparando diferentes questionários já aplicados. Aqui foram feitas quatro pesquisas nacionais, além de estudos com outras abrangências. A mais recente é de 2015, realizada pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) e o então Ministério da Ciência e Tecnologia. Para Adriana Badaró, que coordenou essa pesquisa, é grande o desafio de construir esse tipo de questionário. O instrumento deve permitir a comparação com enquetes anteriores feitas no país e também com os indicadores internacionais. Deve



Notícias do Mundo

ainda ter abertura para abordar tendências ou temas específicos como nanotecnologia. Na revisão mexicana, esse processo apresentou falhas. Perguntas usadas em enquetes feitas nos Estados Unidos e Europa foram traduzidas e aplicadas no México – e isso é comum em outros países, como o Brasil. No entanto, faltou adequar questões para a cultura local, segundo Varguez.

Ela menciona também a falta de preparo dos entrevistadores. Eles devem ser capazes de esclarecer o objetivo do estudo e as dúvidas que possam surgir ao longo das entrevistas. Ananias Queiroga Filho, pesquisador do Laboratório de Estudos Avançados em Jornalismo da Universidade Estadual de Campinas (Labjor-Unicamp), estuda ferramentas estatísticas para pesquisas de percepção e concorda com Varguez. “Nas pesquisas de percepção, se a pergunta é sobre nanotecnologia ou sobre clonagem isso pode gerar alguma dúvida e o entrevistador precisa de um conhecimento razoável desses assuntos”, explica.

Uma maneira de lidar com isso, na enquete brasileira de 2015, foi a contratação da mesma empresa que realizou as entrevistas para a enquete de 2010, inclusive com os mesmos entrevistadores daquela ocasião. A fase de testes do questionário também levou em conta a compreensão das perguntas pelo

público e se o número de perguntas tornaria o processo cansativo ou não, segundo Badaró.

ALÉM DAS ENQUETES Em seu estudo, Varguez também analisou se as pesquisas tinham relação com o que acontecia na arena pública. As enquetes passaram a ser mais relevantes quando o México passou a fazer parte da OCDE, a partir de 1994, já que a organização usa indicadores estatísticos dos países membros para respaldar suas atividades. Também foram realizadas quando houve o debate público sobre energias renováveis no país, em 2001. A pesquisadora analisa que a motivação para esses estudos está mais relacionada a projetos políticos e investimentos. No entanto, “eles deveriam apoiar políticos na tomada de decisões, servir para comunicadores conhecerem seus públicos e motivar os meios de comunicação a divulgar ciência”, diz.

Já no Brasil, Badaró observa desdobramentos a partir das enquetes. Um deles foi a criação do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) com foco em comunicação pública da ciência e tecnologia. A instituição é composta por membros do grupo que desenvolveu a pesquisa de 2015. Os resultados serão publicados no livro *A ciência e a tecnologia no olhar dos brasileiros – percepção pública da C&T no*

Brasil 2015 cujo lançamento vai acontecer durante a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). “Esperamos que ele sirva para fortalecer essa área de pesquisa no Brasil e também para atrair novos pesquisadores”, diz.

Ainda faltam análises secundárias, a partir dos dados obtidos nas enquetes, no caso mexicano. Queiroga Filho acrescenta que a subutilização de recursos analíticos também é comum no Brasil já que os relatórios costumam apresentar apenas frequência de respostas, média ou desvio padrão. Badaró ressalta que outras abordagens estatísticas poderiam ser feitas, porém análises aprofundadas e que permitam comparações internacionais sobre as motivações, opiniões, atitudes de diferentes grupos sociais sobre ciência e tecnologia têm que ser complementadas por trabalhos qualitativos. É preciso aperfeiçoar os métodos usados, sem deixar de reconhecer o que já foi feito, segundo Queiroga Filho. “Quando a informação está com problemas a gente ainda pode utilizá-la dentro do que é possível. Quando não estamos cientes disso, podem surgir interpretações e conclusões equivocadas”, finaliza.

Patrícia Santos



MICROBIOLOGIA

Primeiro museu do mundo dedicado exclusivamente à microbiologia

Do conceito inicial até sua inauguração, o Micropia levou pouco mais de 12 anos para se tornar realidade. Com o objetivo de revelar a vida invisível dos micróbios, o museu holandês busca empolgar o público sobre o universo “da mais poderosa forma de vida na Terra”, que é como esses microorganismos são conhecidos.

A proposta do museu é desmistificar a imagem negativa associada ao mundo dos micróbios, como causadores de pragas e doenças, e conectar o público, em particular os mais jovens, ao universo de possibilidades que os micróbios oferecem à sociedade. Além disso, utilizando diversas ferramentas interativas espalhadas pelo museu, mostrar como os micróbios são essenciais à sobrevivência humana.

Na primeira seção, o museu enfoca as formas (morfologia) e funcionamento (metabolismo) do corpo e seu impacto no meio ambiente. A vida microscópica dos diversos habitats terrestres é também explorada, por meio de um painel 3D interativo dedicado às espécies extremófilas,



Fungos e bactérias isolados em placas de petri; biorreator com cultura da cianobactéria *Pseudanabaena* sp

aquelas que habitam ambientes considerados extremos, por exemplo com altíssimas temperaturas e pressão. Um exemplo é a espécie *Archaeoglobus fulgidus*, que vive isolada em reservatórios de petróleo de alta profundidade no Mar do Norte e que, por meio de estratégias de proteção celular (como um eficiente sistema de reparo de DNA) sobrevive a temperaturas de 80°C e pressão de 1500atm.

MICROORGANISMOS DO PÚBLICO Um scanner do corpo humano convida o visitante a avaliar e contabilizar sua flora microbiana (que abriga por volta de 200 bilhões de micróbios!). O equipamento permite um olhar mais acurado de uma parte do corpo escolhida pelo visitante, sobre a qual é estimado o número total de microrganismos, as espécies dominantes e sua função. Na segunda seção, as atenções estão voltadas à biotecnologia, à biologia molecular e às terapias gênicas que utilizam vetores virais no tratamento



Fotos: Donato Giuseppe Leo

Através de uma vitrine, os visitantes podem observar os pesquisadores do museu em sua rotina de trabalho em um laboratório de microbiologia

de doenças. A história das epidemias causadas por microrganismos que impactaram a humanidade não poderia ficar de fora.

O museu consegue fascinar seus visitantes por meio dos seus biorreatores (de algas e cianobactérias com formatos curiosos e coloridos) e seus diversos e altamente interativos microscópios em 3D, desenvolvidos especialmente para o museu. E também provoca o olfato do público, quando o convida a sentir o odor produzido por colônias de fungos e bactérias presentes em diversos tipos de alimentos em avançado estado de decomposição acondicionados em jarras de vidro, muitos dos quais bem conhecidos, mas pouco reconhecidos. Do espagete à bolonhesa ao hambúrguer com queijo cheddar, a complexidade dos cheiros e microrganismos observados surpreende os visitantes.

Roseanne Holanda

INOVAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO

Coordenador
Yves Petroff

Antônio José Roque da Silva, Harry Westfahl Junior,
André Luis Berteli Ambrosio, Kleber Gomes Franchini, Narcizo Marques Souza Neto, Ricardo Donizeth dos Reis,
Eduardo Granado, Félix G. Requejo, Carlos Sato Baraldi Dias, Mateus Borba Cardoso, Watson Loh,
Nádyá Pesce da Silveira, Dean Hesterberg, Leonardus Vergütz

APRESENTAÇÃO

RADIAÇÃO DE SÍNCROTRON NO BRASIL: UVX E SIRIUS

Yves Petroff

Conforme predito por Iwanenko e Pomeranchuk, MeV (milhões de elétrons-volt) ou GeV (bilhões de elétrons-volt) elétrons submetidos a grandes acelerações normais à sua velocidade emitem radiação eletromagnética (1). Esta radiação é emitida em um cone estreito tangente à órbita do elétron. Dependendo da energia dos elétrons, a radiação produzida vai da região mm para a região macia (MeV) ou para a região de raios X rígidos (GeV). Anéis de armazenamento são usados para produzir radiação síncrotron (RS). Eles consistem em uma sucessão de ímãs que são usados para desviar os elétrons que viajam em uma câmara de vácuo ultra alto. A radiação síncrotron foi observada pela primeira vez no General Electric Laboratory em um pequeno síncrotron de 70 MeV por Elder *et al.* (2). Objetos astronômicos também geram RS quando elétrons relativistas mudam de velocidade em campos magnéticos. As vantagens do uso de radiação síncrotron para espectroscopia foram demonstradas em 1963 por Madden e Codling observando novos níveis de energia atômica auto ionizante em He, Ne e Ar (3). Isso foi feito na SURF, o pequeno anel de armazenamento de 180 MeV da National Bureau of Standards (Gaithersburg, Estados Unidos).

Primeira geração: no início, os aceleradores foram construídos para a física de partículas e a radiação síncrotron foi usada em “modo parasítico” com a radiação do ímã de dobra sendo extraída por furos de perfuração nas câmaras de vácuo. O brilho dos fótons produzidos estava na gama de 10^{12} fótons/seg/mm²/mrad², uma grande melhoria em comparação com um tubo de raios X (10^8).

Segunda geração: tendo em conta esses resultados muito positivos, as pessoas decidiram construir máquinas dedicadas à entrega de radiação

síncrotron. O primeiro anel de armazenamento (240 MeV) encomendado como fonte de luz síncrotron foi Tantalus (Wisconsin) em 1968.

Terceira geração: principalmente baseada em onduladores (dispositivos magnéticos que permitem ganhar mais de 3 ordens de magnitude em brilho) e emitância (produto do tamanho do feixe de elétrons pela divergência) de alguns nanômetros.radianos (nm.rad). O brilho atingiu 10^{18} e mais tarde 10^{20} nas primeiras instalações de terceira geração: ESRF (6 GeV, 1994), APS (7 GeV, 1996) e SPRING 8 (8 GeV, 1997). Isso abriu possibilidades completamente novas em muitas áreas: biologia estrutural, paleontologia, estudos de materiais em condições extremas, imagiologia, permitindo o desenvolvimento de novas técnicas: espalhamento inelástico de raios X moles e duros, espalhamento ressonante nuclear, ptycografia, espectroscopia de correlação de fótons por raios X e outros.

Para ilustrar isso mostro um fóssil e a imagem 3D (Figura 1) obtida por imagem de contraste de fase (4): é um molde de uma toca fossilizada que foi inundada e depois litificada que contém um cynodont therapsid (*Thrinaxodon*), enterrado junto com um *Broomistega* (tipo de salamandra). As imagens são obtidas sem destruição da amostra.

Quarta geração: baseada em anéis de armazenamento de emitância muito baixa (100 pm.rad), permitem atingir alguns 10^{22} fótons/seg/mm²/mrad². Então, nos últimos 50 anos, passamos de 10^{12} para 10^{22} ! Estas novas fontes são: MAX IV (3 GeV, Suécia, em operação), Sirius (3 GeV, Brasil, 2019), ESRF (6 GeV, França, 2020). O termo quarta geração também é usado para designar laser de raios X de elétrons livres, baseado em aceleradores lineares (8-20 GeV) e onduladores muito longos (100/150 m). XFEL é um novo tipo de fonte de raios X, complementar às fontes RS, mas com um aumento da intensidade de pico em cerca de 10 ordens de grandeza.



Figura 1. Um fóssil (à direita) e a imagem 3D (esquerda) obtida por imagem de contraste de fase

SITUAÇÃO MUNDIAL Hoje, existem cerca de 50 centros de radiação síncrotron no mundo e outros novos estão em construção. Poder-se-ia esperar saturação, mas isso não aconteceu. No ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, uma parceria de 22 países), o número de propostas apresentadas foi de 2013 em 2007 e atingiu 2384 em 2016. No entanto, durante esse período foram construídas 5 novas instalações na Europa: Soleil (França, 2,7 GeV, 2007), Diamond (UK, 2,7 GeV, 2007), Petra III (Alemanha, 6 GeV, 2009), Alba (Espanha, 3 GeV, 2011), MAX IV (Suécia, 3 GeV, 2016). O número de utilizadores anuais no ESRF aumentou constantemente, atingindo um número sem precedentes de 7000 em 2016.

BRASIL E AMÉRICA LATINA Em 1980, a presidente do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), Lynaldo Albuquerque, perguntou a Roberto Lobo, diretor do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) no Rio, sobre a possibilidade de construir um grande centro de pesquisa que forneceria infraestrutura para cientistas de todo o Brasil. Entre as ideias consideradas por Lobo, estava uma proposta para um anel de armazenamento para produzir a radiação síncrotron. Em 1982, Lobo visitou o Centro Francês de Radiação Síncrotron (Lure) em Orsay, onde Aldo Craievitch era um pós-doutorando e estava convencido de que poderia ser um bom projeto para o Brasil, pois muitas comunidades diferentes (física, química, biologia, ciências de materiais e outros) poderiam estar interessadas. A proposta foi formalmente apresentada à comunidade científica em agosto, em uma reunião patrocinada pelo CNPq com as principais sociedades científicas do país. Em setembro de 1982, Roberto Lobo renunciou ao cargo de diretor do CBPF, foi nomeado coordenador do projeto de radiação síncrotron e tornou-se responsável pelos estudos de viabilidade discutidos na reunião. Em dezembro de 1984, o Laboratório Brasileiro de Radiação Síncrotron (LNRS) foi formalmente criado, sob a direção temporária de Roberto Lobo. Em janeiro, quatro pesquisadores foram enviados para a SLAC (Universidade de Stanford), para trabalhar com Helmut Wiedemann em projetos conceituais para o anel de armazenamento e o sistema de injeção. Eles voltaram com uma pro-

posta para uma máquina de 2 GeV que, devido a dificuldades financeiras e técnicas, foi reduzida para 1,15 GeV. Em fevereiro, a cidade de Campinas foi escolhida para hospedar as futuras instalações do laboratório. Em setembro de 1986, Cylon Gonçalves da Silva foi nomeado diretor do laboratório, com Ricardo Rodrigues chefe do grupo de máquinas e Aldo Craievitch como diretor científico. O nome do laboratório foi alterado para LNLS (Laboratório Nacional da Luz Síncrotron). Em 1989, uma área de 38 ha foi fornecida pelo estado de São Paulo para a construção do laboratório. As instabilidades econômicas no Brasil no início da década de 1990 levaram ao atraso do projeto. Em outubro de 1995, a construção do edifício foi concluída e a equipe do LNLS começou a se deslocar para o local para iniciar a instalação da máquina. Em novembro, foi anunciado que a energia dos elétrons seria aumentada de 1,15 GeV para 1,37 GeV, aumentando o fluxo de radiação síncrotrônica produzida pela máquina, especialmente na faixa de raios X duros. Em maio de 1996, a primeira volta de elétrons no anel de armazenamento foi alcançada. As linhas de luz começaram a ser instaladas na segunda metade daquele ano e, em outubro, a primeira radiação síncrotron foi observada em uma das linhas de luz. Em 1º de julho de 1997, a LNLS Synchrotron Light Source, denominada UVX, foi aberta aos primeiros usuários. É preciso salientar que esse centro de radiação síncrotron, construído em condições muito difíceis (na maioria das vezes o diretor não tinha o orçamento para o mês seguinte), é provavelmente o mais barato já construído. Como ele foi construído em casa, caso surgisse algum problema, ele poderia ser corrigido muito rapidamente (e a equipe conhecia a máquina de dentro para fora). Isso explica por que a confiabilidade da UVX seja da ordem de 97%, equivalente às muito recentes máquinas de terceira geração.

Hoje, existem 15 linhas de luz em operação, utilizadas por uma comunidade de cerca de 1300 usuários anuais (principalmente brasileiros e argentinos, mas também em colaboração com bons grupos do exterior). Considerada a grande emitância de 100 nm.rad (em comparação com alguns nm.rad para fontes de terceira geração), a baixa energia (1.37 GeV) que não permite ondulações na faixa de raios X duros, acredito que o LNLS está se saindo muito bem a nível internacional. Em 2016, uma boa fração das publicações foram em revistas de alto perfil como *Nano Letters*, *Nature Communications*, *Nature Scientific Reports*, *PNAS*, *Advanced Electronic Materials*, *Advanced Functional Materials*, *ACS Catalysis*, entre outras.

A radiação síncrotrônica de hoje está cobrindo tantos campos que tivemos que selecionar arbitrariamente alguns assuntos para serem abordados em artigos deste Núcleo Temático, todos muito importantes para a comunidade brasileira. O primeiro artigo apresenta a nova instalação brasileira Sirius, o segundo artigo trata da biologia estrutural, o terceiro cobre os estudos de materiais sob condições extremas. Os quatro artigos seguintes abordam o tema materiais e nanomateriais, sendo dedicados, respectivamente, a novos materiais, catálise, imagem e matéria macia. Finalmente, o oitavo artigo descreve experiências nos campos da agricultura e dos solos.

I - SIRIUS Harry Westfahl Jr. e José Roque da Silva apresentam a nova fonte Sirius, caracterizada por uma emitância muito pequena (200 pm.rad) e um brilho na faixa de 10^{22} fót/seg/mm²/mrad², um fator 10^6 maior do que o que está agora disponível no LCLS. Este valor de emitância fará do Sirius uma das fontes de luz síncrotron mais brilhantes do mundo.

II - BIOLOGIA ESTRUTURAL A determinação das estruturas tridimensionais das proteínas, com as posições espaciais e as interações entre os átomos dessas moléculas, é extremamente importante para a compreensão de processos biológicos como doenças cardíacas, doenças virais, tuberculose, câncer e outros, podendo levar à produção de drogas cada vez mais eficientes com menos efeitos colaterais. André Luis Berteli Ambrosio e Kleber Gomes Franchini apresentam em artigo um quadro detalhado do desenvolvimento da biologia estrutural e indicam que um terço dos prêmios Nobel de Química, entre 1997 e 2012, foram atribuídos a trabalhos realizados essencialmente com radiação síncrotron. Hoje, este é um campo muito bem sucedido e quase todos os laboratórios de biologia têm um grupo que trabalha nessa área – mas é interessante notar que há 30 anos, 90% dos biólogos eram muito céticos sobre a utilidade da biologia estrutural.

Sobre esse artigo, é importante um acréscimo de informação sobre desenvolvimentos recentes, não discutidos pelos autores devido à falta de espaço:

Cristalografia em série: hoje, as proteínas localizadas nas membranas lipídicas das células, que constituem cerca de 30% das proteínas de organismos eucarióticos, não são completamente exploradas. A razão é que elas são difíceis de cristalizar e os cristais produzidos têm muitas vezes dimensões de alguns microns ou menos e são bastante frágeis, limitando a aquisição de dados da forma tradicional, mesmo em fontes de terceira geração. Como já foi apontado, a UVX, com uma energia de 1,37 GeV, nenhuma possibilidade de onduladores na faixa de raios X duros e uma grande emissão de 100 nm.rad, não é mais adaptada aos estudos de biologia estrutural. Mas o Sirius se beneficiará dos recentes resultados obtidos com o *free electron lasers*, graças ao desenvolvimento do método de “cristalografia em série” (*multi-crystal data collection*), no qual milhares de microcristais de proteínas são injetados aleatoriamente nos aproximadamente 10^{12} fótons de pulsos de poucos femtossegundos (fs) do XFEL, permitindo a determinação da estrutura de cristais crescidos *in vivo*. Com os dados sendo coletados com pulsos fs antes da explosão da amostra, o resfriamento não é necessário, permitindo estudos de máquinas moleculares à temperatura ambiente ou em ambiente químico controlado. No entanto, a comunidade XFEL continua sendo relativamente pequena, devido à disponibilidade limitada de duração do feixe XFEL para coleta de dados. A abordagem de cristalografia serial, em alguns síncrotrons de terceira geração, foi bem sucedida, mas novas máquinas como o Sirius, com linhas de luz usando óptica de focagem permitindo diâmetros de feixe submicron e detectores rápidos de contagem de fótons de baixo ruído, oferecerão novas possibilidades.

Imagem de células com imagens de difração coerente (para ptycografia, ver item IV): se pudermos alcançar uma resolução de 5 nm, será possível estudar organelas, estruturas mais finas das membranas celulares e canais de transporte celular. Os fatores que limitam a resolução são a qualidade do padrão de manchas e os danos por radiação. Isso é viável? Recentemente tem sido possível produzir uma mancha de difração limitada de 12nm x 13nm a 33,6 keV com 6.10^9 fot/seg (5) e a configuração foi utilizada para realizar experiências em células de câncer ovariano humano (6). É claro que 5 nm será alcançado nos próximos anos, mas os principais problemas serão os possíveis danos por radiação e o desenvolvimento de detectores com menor tamanho de pixel. Estudos recentes sobre o efeito da taxa de dose sobre os danos de radiação em cristais de macromoléculas biológicas mantidas à temperatura ambiente foram realizados (7). Esses estudos mostraram que o uso de taxas de dose de raios X muito altas, associadas a tempos de coleta de dados muito curtos, pode permitir que a maior parte dos danos de radiação causados pela difusão de radicais livres induzidos por raios X através do cristal seja ultrapassado. Evidência de danos de radiação torna-se aparente após cerca de 100 mseg, e isso significa que é preciso coletar conjuntos completos de dados de difração a partir de monocristais antes desse tempo.

Espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS; consulte o item IV sobre materiais moles): proteínas exercem sua função biológica em um ambiente celular lotado e muitas podem formar clusters dinâmicos. A investigação da dinâmica de proteínas por espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS) está apenas começando. O XPCS cobre todas as escalas de comprimento relevantes para a dinâmica intra e interproteína, mas o acesso às escalas de tempo correspondentes foi limitado pelo fluxo coerente pequeno. O aumento de coerência com o Sirius colocará o XPCS no intervalo de microssegundos e, assim, reduzirá o hiato com a espectroscopia de eco de spin de nêutrons. Isso tornará o XPCS adequado para sondagem de comportamento difusivo de longo tempo, dinâmica de clusters, processos de envelhecimento etc., em soluções concentradas de proteína de complexos relativamente grandes.

Dispersão de raios X de pequenos ângulos (SAXS) e grandes ângulos (WAXS): Os métodos são amplamente utilizados para a determinação estrutural de baixa resolução de macromoléculas biológicas em solução. O alto brilho dos síncrotrons continua a contribuir para a compreensão mais profunda da regulação muscular, especialmente explorando a estrutura fina de interferência dos motores de miosina observada no padrão de difração de raios X de ângulo pequeno. Novos mecanismos foram revelados no funcionamento dos músculos esquelético (8) e cardíaco (9). Embora os métodos de dispersão e de difração sejam capazes de proporcionar uma imagem quantitativa estrutural e dinâmica da matéria macia e dos materiais biológicos não cristalinos, a informação espacial real é necessária numa série de aplicações. A esse respeito, o progresso recente na imagem espacial real usando radiação síncrotron tem sido importante. Embora a resolução espacial seja limitada, o desenvolvimento recente na to-

mografia SAXS é um passo importante para a obtenção da estrutura 3D dentro da amostra (10). Esse tipo de abordagem funciona com alto contraste e amostras estruturalmente congeladas.

III. MATERIAIS EM CONDIÇÕES EXTREMAS As instalações de terceira geração foram pioneiras em muitos dos grandes avanços nesse campo. No início, experimentos de alta pressão foram feitos em linhas de luz especializadas (uma ou duas por instalação): atualmente 300-500 GPa (3-5.10⁶ atmosferas) podem ser alcançados na absorção, difração, dispersão inelástica, espalhamento nuclear ressonante ou linhas de luz com resolução de tempo. Isso é importante para vários campos: novos materiais, ciência da terra e planetária, matéria quente densa em equilíbrio térmico local, estrutura local de líquidos.

Experiências estáticas: como discutido por Narcizo M. Souza Neto e Ricardo D. dos Reis, para obter pressões na gama de algumas centenas de Gigapascals (GPa) é necessário utilizar células de bigorna de diamante com um tamanho de culet entre 20-30 µm de diâmetro (o que significa um tamanho do feixe muito menor do que isso) e um bisel para um diâmetro de 300 µm. Apenas recentemente, o desenvolvimento de bigornas de diamante de duplo estágio permitiu com êxito estudar Osmium a 777 GPa (11) ou um projeto de bigorna diferente (12) para estudar Au a 600 GPa. A capacidade de afetar os elétrons do núcleo sob condições experimentais estáticas de alta pressão, mesmo para metais incompressíveis como Os, abre oportunidades para procurar novos estados de matéria sob compressão extrema.

Experiências dinâmicas: a maior parte das experiências de alta pressão até agora têm sido estáticas, mas para atingir uma temperatura e pressão mais elevadas é necessário passar para o regime dinâmico usando, dependendo da ciência a ser feita:

- laser fsec /milliJoule (13);
- laser nsec / 35 J permitindo obter 500 GPa e 17000 K em ferro e fazer experimentos EXAFS com um único pulso de 100 psec (14). Lasers de alta potência (100/200 J com ns pulsos) como em instalação no ESRF e APS. O brilhantismo do Sirius deve possibilitar estudos estruturais nos regimes TPa e 10000K. Isto será complementar a fontes de laser poderosas como Omega, NIF ou ELI e instalações de laser de elétron de raio-X livre (LCLS, Sacla, European XFEL.).

IV. MATERIAIS E NANOMATERIAIS

A – Novos materiais Novos materiais precisam ser caracterizados, e a radiação síncrotron (muitas vezes acoplado com microscopia eletrônica) oferece uma grande variedade de técnicas para estudar propriedades eletrônicas, magnéticas e atômicas. Eduardo Grando analisa em artigo alguns dos estudos realizados no LNLS desde 1997. Houve uma evolução das amostras estudadas: cristais grandes no início e hoje compostos, na maior parte, e nanopartículas.

B – Catálise A catálise desempenha um papel fundamental em muitas áreas: produtos químicos, polímeros, produtos farmacêuti-

cos, combustíveis e ambiente. Os catalisadores estão envolvidos em 90% dos processos de fabricação de produtos químicos. Em vista da demanda crescente e da disponibilidade reduzida de matérias-primas, é necessário que os processos operem de forma muito eficiente. As nanopartículas de metais tais como Cr, Ni, Co, Au, Pd, Pt são depositadas em peletes feitos de suportes porosos. Uma vez que a eficiência do reator depende da eficiência do corpo do catalisador, o seu design é de extrema importância. Correlacionar como os parâmetros que influenciam o desempenho do catalisador, isto é, o tamanho das nanopartículas, a forma, a funcionalidade redox e as interações metal-suporte afetam e evoluem nos processos catalíticos do núcleo é, portanto, obrigatório para a melhoria dos processos industriais. Como descrito no artigo de Félix G. Requejo, as principais técnicas utilizadas atualmente nas instalações de radiação síncrotron são técnicas de absorção como XANES (absorção perto da estrutura da borda), EXAFS (estrutura fina de absorção), EXAFS rápido fornecendo estudos de tempo resolvidos de reações catalíticas. Há uma forte comunidade de grupos brasileiros e argentinos usando a instalação LNLS. Essas medições são, muitas vezes, complementadas com microscopia eletrônica. Hoje, em instalações de terceira geração, bons espectros EXAFS podem ser obtidos em 100 psec! No Sirius, a microtomografia resolvida no tempo poderia fornecer informações sobre as espécies químicas e a evolução do tamanho das partículas nanométricas em função do espaço e do tempo. Mesmo em fontes de terceira geração, essa técnica está atualmente limitada ao mapeamento espacial bidimensional e só pode ser aplicada a processos relativamente lentos devido ao fluxo de fótons limitado disponível. A nova fonte de raios X, explorando a coerência, proporcionará um aumento de fluxo em um fator de mais de 100 na região de raios X de alta energia, em comparação com as fontes de geração reais. Esse grande aumento no fluxo permitirá a caracterização 3D em tempo resolvido e o estudo de processos químicos muito mais rápidos, um tremendo salto para o estudo de processos industriais em materiais industriais de tamanho completo.

C – Imagem Durante a radiografia, os raios X que passam através de uma amostra são absorvidos diferencialmente e a intensidade observada no detector registra a distribuição de absorção das diferentes partes do material. Mas quando os raios X passam através de um objeto não só a amplitude é alterada, mas também a fase. Para amostras de absorção fraca, esse contraste de fase pode ter ordens de grandeza mais fortes. Em 1994, quando os primeiros experimentos começaram em linhas de luz ondulantes, as pessoas ficaram surpresas com o salpico observado, mostrando uma coerência parcial do feixe. Rapidamente, os cientistas começaram a usar a coerência e o contraste de fase, revolucionando a qualidade das imagens de raios X. Como mostrado na Figura 1, a imagem de contraste de fase é uma ferramenta fantástica para a paleontologia.

Como descrito por Carlos Sato Baraldi Dias e Mateus Borba Cardoso, a imagem por difração coerente de raios-X (CDI) permite imagens de alta resolução de amostras espessas. Essa técnica baseia-se

no fato de os padrões de difração coerentes sobre amostrados serem registrados e, então, diretamente faseados utilizando algoritmos iterativos para obter uma imagem reconstruída em espaço real sem ajuda de espelhos ou lentes. Desde a primeira demonstração (15), CDI tem sido aplicada à imagiologia de uma ampla gama de materiais 2D e 3D em resolução nanométrica. Dias e Cardoso discutem em seu artigo alguns exemplos:

- Na região de raios X suaves, obteve-se uma resolução de 5 nm em nanoplaquetas de LiFePO_4 (16) e 7 nm em amostras biológicas (17);
- Na região de raios X duros, como já assinalado (5), foi alcançado um ponto limitado de difração de $12\text{nm} \times 13\text{nm}$ a 33,6 keV e a configuração foi utilizada para realizar experiências em células de câncer ovariano humano (6). Para objetos não biológicos, imagens tridimensionais de circuitos integrados de desenhos conhecidos e desconhecidos foram obtidas com uma resolução lateral em todas as direções até 14,6 nanômetros (18). Esse tipo de experiência é impossível hoje no LNLS, mas o Sirius será um dos melhores lugares para a realização de imagens 3D, devendo ser obtida resolução menor do que 5nm.

D – Materiais moles A ciência dos materiais moles é um campo altamente interdisciplinar de investigação, onde as fronteiras entre a física da matéria condensada, química física, biofísica e disciplinas como química, biologia e engenharia de materiais desapareceram. Exemplos de matéria mole são suspensões de colóides, polímeros, surfactantes e macromoléculas biológicas tais como proteínas ou ácidos nucleicos. A característica importante da matéria macia é o delicado equilíbrio entre interações entrópicas e entálpicas, tornando-os muito sensíveis a fracas perturbações externas e levando-os para fora do equilíbrio. As técnicas de dispersão baseadas em luz laser (DLS), nêutrons (SANS) e raios X (dispersão de ângulo pequeno e grande SAXS e WAXS) são amplamente utilizadas para elucidar essas estruturas e suas dinâmicas subjacentes. No artigo sobre matéria condensada macia, Watson Loh e Nádya Pesce da Silveira revisam a ciência realizada nessa área e descrevem as técnicas utilizadas para estudar dinâmicas complexas e relaxamento em vários sistemas de matéria condensada. Nos últimos anos, o XPCS (espectroscopia de correlação de fótons de raios X), utilizando um feixe parcialmente coerente, foi desenvolvido em algumas instalações de terceira geração como ESRF, APS e Spring 8. No caso do XPCS, uma nova configuração, baseada em fendas para selecionar a parte coerente do feixe, proposta recentemente (19), oferece várias novas possibilidades: SAXS, USAXS, WAXS e XPCS cobrindo a faixa de 10^{-3} -60 nm^{-1} com 2.10^{11} fot /seg. As funções de correlação podem ser obtidas com alta resolução, em tempos de medição muito mais curtos em comparação com configurações anteriores usando uma câmera Bonse-Hart USAXS. Esta câmera permite estudar sistemas de não equilíbrio e obter funções de correlação de duas vezes sobre a gama de vetor de dispersão comparável com a dispersão de luz de pequeno

ângulo. Isso deve permitir o estudo da dinâmica de colóides auto-propelidos, as flutuações de velocidade local em suspensões de sedimentação concentradas, o movimento coletivo em géis coloidais envelhecidos, a dinâmica de secagem de filmes coloidais. Na linha de luz Caterete do Sirius, o ganho de coerência em relação à terceira geração deve ser da ordem de 100 (10^{13} fot/seg): isto, combinado com novos detectores como o EIGER X com taxas de fotogramas na gama de kilohertz em combinação com leitura contínua, abre novos horizontes em experimentos resolvidos no tempo e XPCS. Essas várias técnicas foram recentemente revisadas (20).

V - AGRICULTURA E SOLO As técnicas baseadas na radiação sincrotrônica têm muitas aplicações na agricultura, como a contaminação por metais pesados, a análise do solo e o mapeamento de nutrientes nas plantas. A análise de materiais com composições complexas, como o solo, feito de sólidos e combinações heterogêneas de compostos orgânicos e inorgânicos imersos em soluções aquosas ou no meio de raízes de plantas, exige a aplicação e a combinação de várias técnicas experimentais com alta resolução espacial e química para descobrir os processos básicos que ocorrem nos solos, da escala atômica à micrométrica.

Yves Petroff, físico francês, ex-professor UC Berkeley, ex-diretor do Laboratório Europeu de Radiação Síncrotron (ESRF), é vinculado ao LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

REFERÊNCIAS:

1. Iwanenko, D. e Pomeranchuk, I.. *Physical Review* 71, 11, 829, 1944.
2. Elder, F. R.; Gurewitsch, A. M.; Langmuir, R. V.; Pollock H.C.. *Physical Review* 71, 11, 829-830, 1947.
3. Madden, R.P. e Codling, K.. *Phys. Rev. Lett* 10, 516, 1963.
4. Fernandez, V. et al. *PLoS ONE* 8e64978, 2013.
5. Silva, J. C. da et al. *Optica* 4, 5, 492, 2017
6. Sanchez-Cano, C. et al. *Chem. Eur. J.*, 23, 2512, 2017.
7. Warkentin, M. et al. *JSR* 20, 7, 2013.
8. Linari, M. et al. *Nature* 528, 276, 2015.
9. Ait-Mou, Y. et al. *PNAS* 113, 2306, 2016.
10. Liebi, M. et al. *Nature* 527, 349, 2015.
11. Dubrovinsky, L. et al. *Nature* 525, 226, 2015.
12. Loubeyre, P. et al. unpublished
13. F. C. B. Maia, F. C. B. et al. *Scientific Reports* 5, 11812, 2015.
14. Torchio, R. et al. *Scientific Reports* 6, 26402, 2016.
15. Miao, J. et al. *Nature* 400, 342, 1999.
16. Shapiro, D.A. et al. *Nature Photonics* 8, 765, 2014.
17. Zhu, X. et al. *PNAS* DOI:10.1073/pnas.1610260114.
18. Holler, M. et al. *Nature* 402, 543, 2017.
19. Möller, J. et al. *JSR*, 23, 929, 2016.
20. Naranayan, T. et al. *Crystallography Reviews*, 2017 DOI: 10.1080/0889311X.2016.

PROJETO SIRIUS

Antônio José Roque da Silva
Harry Westfahl Junior

Sirius, a nova fonte de luz síncrotron brasileira – a maior e mais complexa infraestrutura científica já construída no país – abrirá enormes oportunidades para a investigação dos materiais e de suas aplicações, com grau de detalhe sem precedentes. Fontes de luz síncrotron são equipamentos de grande porte, geralmente instalados em laboratórios nacionais abertos à comunidade de pesquisadores. Esses equipamentos produzem radiação eletromagnética de amplo espectro (infravermelho, ultravioleta e raios X) e alto brilho, permitindo o estudo da matéria em suas mais variadas formas. Concebido como um síncrotron de última geração, de engenharia 100% nacional e financiado pelo Ministério de Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, o Sirius foi projetado para ter o maior brilho entre as fontes com sua faixa de energia de 3 GeV, e é reconhecido como um dos mais avançados do mundo. Ele inaugura, juntamente com o síncrotron sueco MAX-IV, a chamada quarta geração de fontes de luz síncrotron. Sua emitância, de 0,25 nm.rad, é quase dez vezes menor que a dos melhores síncrotrons de terceira geração em operação no mundo. Essa nova fonte de luz proporcionará à comunidade científica brasileira ferramentas experimentais de características sem precedentes, colocando-as na vanguarda da ciência da radiação síncrotron.

Os desafios estratégicos que o Brasil e o mundo enfrentam em temas como energia, saúde, alimentação e meio ambiente, dentre outros, exigem desenvolvimentos científicos e tecnológicos cada vez mais sofisticados. O avanço do conhecimento trouxe a escala dos átomos e das moléculas para a solução desses problemas. Para projetar materiais mais leves e resistentes, melhores fármacos, equipamentos de iluminação mais eficientes e econômicos, fontes de energia renováveis, equipamentos menos poluentes, é preciso entender o funcionamento de sistemas e processos complexos desde a escala mais fundamental, que é a escala atômica. Trata-se da ferramenta experimental com o maior número de aplicações e de maior impacto sobre o conhecimento e desenvolvimento de materiais, incluindo os biológicos.

A partir do final dos anos 1980 e ao longo dos anos 1990, o Brasil desenvolveu sua própria tecnologia para a produção de luz síncrotron, projetando e construindo UVX, a primeira fonte síncrotron no hemisfério sul (ainda hoje a única na América Latina). UVX, que iniciou sua operação para usuários em 1997, é baseado em um anel de armazenamento de elétrons de 1,37 GeV com uma circunferência de 93 m, uma emitância natural de 100 nm.rad e um total de seis seções retas, das quais quatro são para dispositivos de inserção. Esse

complexo foi construído e é operado pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, que é um dos quatro laboratórios nacionais do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Ao longo de seus 20 anos de operação rotineira para usuários, que hoje são mais de 1.000 por ano, não só foram obtidos resultados científicos relevantes com o uso da fonte UVX, como também as instalações do LNLS passaram por melhorias e atualizações contínuas, atingindo níveis de desempenho significativamente mais altos do que inicialmente previsto em seu projeto. No entanto, nos últimos anos, as capacidades de expansão da fonte de luz UVX atingiram seus limites físicos em termos de novas linhas de luz ou melhorias em seus aceleradores. Assim, para satisfazer as demandas atuais e futuras de ferramentas de ponta para a caracterização de materiais no Brasil, o Sirius está sendo construído para substituir a fonte de luz UVX existente e suas linhas de luz.

O ANEL DE ARMAZENAMENTO SIRIUS Nas técnicas de caracterização de materiais mais modernas que utilizam a radiação síncrotron, é fundamental a presença de uma fonte intensa, pequena e colimada. Juntas, as duas últimas características, i.e., tamanho (σ_e) e dispersão angular (σ'_e) da fonte, compreendem a assim chamada emitância natural $\epsilon_0 = \sigma_e \times \sigma'_e$. A razão da intensidade da fonte pela emitância determina o brilho. Ou seja, quanto menor a emitância, maior o brilho da fonte. A emitância de uma fonte de radiação influencia diretamente as características do feixe focado na amostra que está sendo analisada – para tal propósito, quanto menor a emitância, melhor a fonte. Para comparação, a emitância do anel UVX (atualmente em torno de 100 nm.rad) corresponde aproximadamente a uma fonte de tamanho rms (raiz quadrado médio) horizontal de 1 mm vezes uma divergência rms de 100 mrad (1 mm 100 mrad = 100 nm.rad). A emitância de 0,2 nm.rad (ou 200 pm.rad) do anel de armazenamento Sirius, corresponde a um feixe de elétrons de tamanho rms de 20mm vezes uma divergência rms de 10 mrad (20 mm 10 rad = 200 pm.rad), ou seja, mais do que uma ordem de magnitude de redução simultaneamente no tamanho e na divergência das fontes disponíveis hoje em dia para os cientistas brasileiros e latino-americanos. Na verdade, seguido de perto por MAX IV na Suécia, Sirius é o anel de armazenamento de menor emitância em construção no mundo.

Para se ter uma ideia do que esses valores de emitância natural do feixe de elétrons representam, é instrutivo compará-los com o limite fundamental de emitância da radiação eletromagnética imposto pelo princípio da incerteza de Heisenberg. Em um feixe gaussiano, este último é dado (em unidades práticas) por $\epsilon[\text{pm.rad}] = \lambda / 4\pi \approx 100 / \omega [\text{keV}]$. Essa fronteira qualitativa também é comumente referida como o limite de difração. Consequentemente, uma vez que os elétrons em anéis de armazenamento de terceira geração têm emissões naturais da ordem de 1 nm rad, este feixe atinge o limite de difração na faixa de energias de raios X moles (energias de fótons da ordem de $\omega \sim 0,1 \text{ keV}$). Em anéis de armazenamento de quarta

geração, como Sirius e MAX IV, por outro lado, as emissões horizontais são da ordem de 100 pm. rad e, portanto, o limite de difração é atingido na faixa de energia de raios X *tender* de $\omega \sim 1$ keV). Então, em termos práticos, nos síncrotrons de terceira geração as linhas de raios X moles extraem radiação com brilho limitado pelas leis físicas (limite de difração), sendo limitados pela emitância do anel em energias mais altas. Nos síncrotrons de quarta geração até as linhas de raios X *tender* extraem radiação com brilho limitado apenas pelas leis físicas, sendo limitados pelo anel somente em raios X duros. Por estenderem o limite de difração para raios X de mais alta energia, os síncrotrons de quarta geração também são chamados de “diffraction limited storage rings” (DLSR)

Embora muito usado, esse critério de limite de difração, baseado apenas na emitância, é, no entanto, incompleto pois não analisa as propriedades do feixe efetivamente entregue aos experimentos das linhas de luz. A emitância efetiva observada no feixe de fótons da linha de luz é uma convolução da distribuição do espaço de fase dos fótons e dos elétrons. Essa convolução não depende unicamente do volume do espaço de fase (que é a emitância natural, $\epsilon_0 = \sigma_e \cdot \sigma'_e$), mas também de sua razão de aspecto, a chamada função beta ($\beta_e = \sigma_e / \sigma'_e$). Pode-se provar que, para uma emitância fixa, essa convolução é minimizada (e o brilho maximizado) quando a função beta do feixe de elétrons é aproximadamente igual à função beta da emissão de radiação, β_r , que é da ordem de um metro para condições típicas de produção de radiação em síncrotrons de terceira e quarta gerações, i.e., $\beta_r \approx 0.6-1.3$ m. Assim, somente quando esta última condição for satisfeita, pode-se (ainda que qualitativamente) afirmar que para energias da ordem de ω [keV] $< 100 / \epsilon$ [pm.rad] a emitância do feixe de elétrons está próxima ao limite de difração. Por exemplo, comparando os dois últimos síncrotrons de quarta geração, Sirius e Max IV, ambos têm emitâncias da ordem de 200 pm.rad. Porém, no Sirius, $\beta_e \approx 1,5$ m (direção horizontal) e portanto ele está próximo da condição ótima ($\beta_e \sim \beta_r$). Já no MAX IV, $\beta_e \approx 9$ m, e conseqüentemente $\beta_e \gg \beta_r$, que resulta num brilho efetivo inferior. Portanto, teoricamente, espera-se que o brilho do Sirius seja quase duas vezes maior do que o do MAX IV.

Em um anel de armazenamento síncrotron, campos magnéticos uniformes, gerados por dipolos magnéticos, são usados para guiar elétrons em uma trajetória fechada. A aceleração centrípeta dos elétrons nos dipolos causa a emissão de radiação síncrotron com um amplo espectro, determinada pela energia dos elétrons e pela intensidade do campo magnético dos dipolos. Quanto maior a energia dos elétrons, mais o espectro de emissão dos fótons se estende para raios X de alta energia. No entanto, essa trajetória tem uma dispersão natural de caminhos. O equilíbrio entre o amortecimento da radiação e os “empurrões” estocásticos nos elétrons, causados pelas emissões de fótons, determina a emitância natural do anel de armazenamento. Ao otimizar os parâmetros da ótica dos elétrons que viajam através dos N_d dipolos do anel de armazenamento, a emitância mínima teórica que

pode ser conseguida em diferentes tipos de redes magnéticas, pode ser expressa como $\epsilon_x \propto \frac{E_e^2}{N_d^3}$. Portanto, para uma dada energia dos elétrons E_e , a única maneira de reduzir a emitância de uma fonte síncrotron é aumentar o número de dipolos e, portanto, sua circunferência. Todos os síncrotrons de terceira geração no mundo têm centenas de metros (a quilômetros) de circunferência.

Como a força que um elétron sofre em um dipolo é proporcional à sua velocidade, e nem todos os elétrons em um feixe se movem com exatamente a mesma velocidade, os dipolos não apenas guiam os elétrons em uma trajetória fechada, mas também causam dispersão em suas trajetórias. Portanto, os dipolos têm de ser acompanhados por quadrupolos e sextupolos magnéticos para refocalizar as trajetórias dos elétrons. Esses multipolos (dipolos, quadrupolos e sextupolos) são combinados apropriadamente em células magnéticas para que a trajetória do feixe de elétrons não tenha dispersão. Essas células são denominadas “bend achromats” e são nomeadas de acordo com o número “bends” por célula. A maioria das fontes de luz de terceira geração usa “double-bend achromats” (DBA) ou “triple-bend achromats” (TBA). Para alcançar emitâncias de alguns nm.rad eles combinam um número muito grande desses “bend achromats” em um anel de grande circunferência. A mais recente máquina de DBA inaugurada nos EUA, o NSLS II no Laboratório Nacional de Brookhaven, por exemplo, tem uma circunferência de quase 800 m para chegar a uma emitância em torno de 1 nm.rad.

A estratégia inovadora, adotada mais recentemente por novas máquinas como Sirius e MAX IV na Suécia, foi aumentar o número de dipolos (“bends”) em cada “achromat” da rede em vez de simplesmente aumentar a circunferência do anel. Com essa abordagem de “multiple-bend achromats” (MBA) é possível alcançar emitâncias significativamente mais baixas para uma mesma circunferência de um anel de armazenamento do tipo DBA. Por exemplo, para se alcançar a emitância de 0,25 nm .rad, no projeto do Sirius, a rede magnética foi projetada com 20 células magnéticas de cinco deflexões dipolares cada, conhecidas como rede 5BA (“five-bend-achromat”) e terá cerca de 500 m de circunferência, quase 60% da circunferência do NSLSII, com uma emitância 4 vezes menor. Isso traz um significativo ganho de benefício para um dado custo, pois o prédio, em geral a parte mais cara na construção de um novo síncrotron, não precisa crescer para diminuir a emitância. As redes magnéticas MBA foram imaginadas teoricamente há décadas, mas significativos desafios técnicos associados com os projetos dos ímãs, câmaras de vácuo, dinâmica de feixe e problemas de vibração mecânica impediram suas implementações. Apenas recentemente, o avanço tecnológico amadureceu o suficiente a ponto de permitir a construção dos dois primeiros síncrotrons de quarta geração no mundo, Max IV e Sirius, seguido recentemente pela atualização do grande síncrotron europeu, o ESRF. É importante ressaltar que, no Brasil, esses avanços tecnológicos têm envolvido pequenas, médias e grandes empresas nacionais que têm

trabalhado no desenvolvimento de componentes para o Sirius em parceria com o LNLS, resultando num índice de nacionalização em torno de 85%. O Sirius além de trazer avanços científicos, impulsiona o setor de alta tecnologia do país.

Além do número de dipolos por célula, vários outros parâmetros foram otimizados para reduzir a emitância do Sirius. Uma inovação na sua rede é a introdução de dipolos centrais nas células 5BA, baseados em ímãs permanentes com gradientes de campo transversais e longitudinais, para reduzir a emitância e proporcionar uma fonte de radiação de raios X duros, via uma seção fina de alto campo em seu centro de aproximadamente 3,2 T, a qual pode fornecer raios X de até 120 keV. No UVX, hoje, tipicamente raios X de até 12 keV apenas podem ser extraídos nos seus dipolos. Os outros dipolos de campo baixo (0,58 T), responsáveis pela deflexão do feixe principal, serão eletromagnéticos. Combinando o tamanho reduzido do feixe de elétrons e a sua alta energia crítica, os dipolos se tornam fontes de alto brilho para raios X de alta energia.

O anel de armazenamento da fonte de luz síncrotron Sirius foi projetado para operar na energia de 3 GeV, ou seja, mais do que o dobro da energia do atual síncrotron brasileiro, que é de 1.37 GeV. O sistema injetor inclui dois outros aceleradores: um acelerador linear (Linac) de 150 MeV, e um síncrotron injetor (Booster) com energia final de 3 GeV. O anel de armazenamento e o *booster* são concêntricos e localizados no mesmo túnel circular. O Linac ficará em um túnel próprio conectado à parte interna do túnel circular. Uma descrição detalhada do acelerador e de todos os seus subsistemas está incluída no wiki Sirius (<http://wiki-sirius.lnls.br>).

O Sirius está sendo construído em um novo terreno de 150.000 m², adjacente ao atual campus do CNPEM, que foi comprado do banco Santander pelo governo do estado de São Paulo por meio de um processo de desapropriação. O projeto executivo detalhado do edifício foi concluído em 2014, e a construção teve início em janeiro de 2015. O edifício final terá aproximadamente 68.000 m², e será composto por quatro andares. Em março de 2017 já era possível ver a estrutura das seis linhas longas, que variam de 100 m a 150 m. O cronograma do Sirius prevê a instalação do Linac em setembro de 2017 e o início de montagem do *booster* e do anel de armazenamento em dezembro de 2017. O primeiro feixe está programado para junho de 2018.

LINHAS DE LUZ Em um síncrotron, as linhas de luz são os instrumentos científicos onde os experimentos são feitos. Uma vasta gama de experimentos pode ser realizada nas suas estações experimentais, permitindo uma descrição quantitativa de que tipo de átomos e moléculas constituem um material, seus estados químicos e sua arquitetura de organização espacial, bem como suas deformações dinâmicas coletivas. Ainda mais, numa linha de luz é possível ver como essas características microscópicas são alteradas quando o material é submetido a determinadas condições extremas como temperaturas elevadas, tensão, pressão, campos

elétricos ou magnéticos, ambientes corrosivos etc., numa classe de experimentos denominados *in-situ*. Essa capacidade é uma das principais vantagens dos síncrotrons quando comparados com outras técnicas de resolução mais alta, como a microscopia eletrônica, por exemplo.

As linhas de luz são basicamente divididas em 3 partes principais: a fonte, a ótica e os sistemas experimentais compreendidos por ambiente de amostra e detectores. As fontes de radiação são geradas essencialmente pelos campos magnéticos intensos que aceleram elétrons. Dois tipos de fontes serão usados no Sirius: os dipolos de 3,2 T da rede magnética MBA, e os onduladores, que são as fontes mais brilhantes em um anel de armazenamento. Os onduladores são feitos de séries de dipolos magnéticos que criam campos sinusoidais de período espacial λ_u , comprimento L_u e amplitude B . A aceleração dos elétrons nesse campo magnético periódico produz linhas espectrais de radiação em (harmônicos) múltiplos da energia $\epsilon_0 [keV] = \frac{0,95E_e^2}{\lambda_u(1+0,44\lambda_u^2B^2)}$. Por exemplo, para $E_e = 3$ GeV, $\lambda_u = 2$ cm e $B \sim 0,5 - 1$ T, tem-se $\epsilon_0 \sim 1,5 - 3$ keV. Isso permite se chegar a raios X de cerca de 9 keV no terceiro harmônico. A intensidade da radiação dessas linhas, quando comparada a de um dipolo, tem um aumento quadrático com o número de períodos do ondulator, $N_p = L_u/\lambda_u$. Essa amplificação significativa (de cerca de 10.000x) faz com que onduladores sejam os dispositivos preferenciais para uso em síncrotrons de terceira e quarta geração. No UVX a energia dos elétrons de $E_e = 1.37$ GeV é relativamente baixa e, portanto, onduladores só podem ser usados para produzir radiação na faixa de raios X moles, até cerca de 2 keV. Já no Sirius, com elétrons de 3 GeV, os onduladores poderão ser usados na faixa de raios X até cerca de 30 keV.

A separação entre os polos magnéticos que geram as oscilações espaciais do campo do ondulator é conhecido como *gap* do ondulator. Este *gap* é limitado por um parâmetro do anel de armazenamento, chamado de *beam stay clear* (BSC), que representa a menor distância que um anteparo (como um polo magnético) pode se aproximar do feixe de elétrons sem interferir com sua dinâmica. Junto com o período do ondulator, o *gap* determina a amplitude máxima de oscilação do campo magnético que pode ser imposta aos elétrons e, portanto, as características das fontes das linhas de luz. Uma inovação singular do projeto Sirius é que o *beam stay clear* é de poucos milímetros em todas as direções, ao contrário dos síncrotrons de terceira geração, e mesmo do MAX IV. Isso permite que no Sirius os onduladores tenham polos magnéticos circundando os elétrons em todas as direções, de forma muito mais eficiente que onduladores planares ou mesmo onduladores de polarização elíptica usados em síncrotrons de terceira geração. Além de aumentar a amplitude de oscilação do campo e seu controle mais preciso, esse tipo de ondulator conhecido como Delta, permite controlar a polarização do feixe de raios X moles ou mesmo de raios X duros, em qualquer modo e direção, se tornando um ondulator universal. Este tipo de ondulator nunca foi usado em um anel de

armazenamento e o Sirius será o primeiro e, por muito tempo, um dos únicos síncrotrons a permitir tal controle das características da radiação. Esta inovação do Sirius permitirá explorar novos modos de medidas de espectroscopia e espalhamento, sem precedentes na área de radiação síncrotron.

Para as linhas de luz de raios X, previstas nas fases iniciais do projeto, os onduladores Delta serão empregados em quatro linhas de luz, duas para raios X duros e duas para raios X moles. Outras duas linhas utilizarão onduladores planares, com conceitos semelhantes aos onduladores Delta, pois nelas não há necessidade do controle de polarização. Já para energias de raios X maiores que 45 keV, o brilho dos dipolos de 3.2 T é superior ao dos onduladores. Isto se deve em parte ao alto campo desses dipolos e aos tamanhos de cerca de poucos micrometros do feixe de elétrons nessa região. Por isso, para linhas de luz de alta energia, os dipolos se tornam as opções mais otimizadas. O brilho teórico dessas três fontes de radiação é mostrado na Figura 1 de forma comparativa com o MAX IV e com outros dois síncrotrons de quarta geração em planejamento e construção, um otimizado para baixas energias, o ALS-U, e outro para altas energias, o ESRF-U. É possível notar que o Sirius inicia com o maior brilho na sua faixa de energia, mas mesmo no futuro, quando essas máquinas de quarta geração estiverem em operação, o Sirius terá uma posição de liderança mundial em uma faixa de energia de raios X *tender*, que é estratégica para áreas de agricultura, petroquímica, saúde e meio ambiente.

Os componentes óticos das linhas de luz projetam a fonte de radiação em um plano de interesse (na amostra) atuando também para filtrar a radiação emitida, tanto espacial quanto espectralmente, buscando manter o máximo possível do brilho da fonte original. Os ambientes de amostra permitem o posicionamento e o condicionamento da amostra com ambientes simulados *in-situ* ou operando. Finalmente, os detectores são dispositivos onde o resultado da interação entre o feixe síncrotron e a amostra é registrado e quantificado. O projeto Sirius apresenta inovações em todos esses componentes. Em particular, nos componentes óticos foram estabelecidos padrões muito mais exigentes dos que atualmente aplicados em síncrotrons de terceira geração. Um laboratório de metrologia ótica e mecânica de última geração foi construído para montar e calibrar todos os componentes óticos das linhas de luz, como o novo monocromador de duplo cristal que está sendo criado para o Sirius. Também estão sendo construídos detectores de raios X de grande área, com base nos chips utilizados em experimentos do CERN. Além de colocar o Brasil no grupo dos poucos países do mundo com capacidade de construção de equipamentos de imagem de raios X, isso permitirá que o Sirius esteja também na fronteira dessa área, que é essencial nos experimentos das linhas de luz.

Em geral, uma linha de luz pode explorar muitos tipos diferentes de experimentos em várias áreas científicas. No entanto, tipicamente

seus componentes óticos, ambientes de amostra e detectores devem ser otimizados para uma gama menor de experimentos, definidos por um programa científico de maior foco, onde a linha será mais competitiva. A seleção e projeto das primeiras 13 linhas de luz do Sirius foram definidos de acordo com as seguintes diretrizes gerais:

- Vanguarda da ciência: tirar o máximo proveito do alto brilho do anel de armazenamento de quarta geração, explorando técnicas como espalhamento coerente, sondas de varredura de escala nanométrica, espectroscopia de espalhamento inelástico e condições extremas.
- Melhoria na atual ciência dos usuários: linhas de luz que se beneficiam com o alto brilho em um amplo espectro (até 120 keV) fornecido pelos dipolos de 3.2 T, provendo acesso para a comunidade de usuários a versões muito melhoradas das técnicas experimentais já estabelecidas hoje no LNLS.
- Áreas estratégicas: linhas de luz que forneçam instrumentação científica de ponta para solucionar problemas em áreas estratégicas importantes para o desenvolvimento do Brasil, tais como saúde, agricultura, energia, água e meio ambiente. Essas áreas estratégicas são elos importantes do Sirius com os outros laboratórios nacionais do CNPEM, que, além de ser uma importante força motriz científica do Sirius, contribuirão ativamente para o desenho de experimentos, ambientes de amostra e estratégias de preparação de amostras.

Seguindo estas diretrizes, um conjunto inicial de 13 linhas de luz foi proposto para cobrir uma grande variedade de programas científicos. Algumas dessas linhas de luz, como as com nanofoco, serão muito longas para permitir uma grande demagnificação da fonte. O conjunto inicial de linhas de luz baseadas nos dipolos de 3.2T é apresentado na Tabela 1.

Historicamente, mais de 2/3 das propostas de pesquisa dos usuários do LNLS de cada ano são para espectroscopia de absorção de raios X, técnicas de difração de baixos ângulos e difração de pó. Essas técnicas serão abordadas nas linhas de luz Quati, Paineira e Sapucaia, que são baseadas nos dipolos do Sirius. O brilho dessa fonte é mostrado na Figura 1.

O principal programa científico da linha de luz Quati é a espectroscopia de absorção de raios X com alta resolução temporal, enquanto Paineira e Sapucaia cobrirão os programas de difração de pó e de espalhamento de raios X a baixos ângulos. Além do brilho ser ordens de grandeza maior, o fluxo de fótons dessas linhas de luz será pelo menos 100 vezes maior do que seus equivalentes no UVX. Além disso, eles serão capazes de alcançar energias de raios X impossível hoje nas linhas de luz do UVX.

A linha de luz Jatobá abrange o programa de difração de raios X *in situ* em materiais estruturais (como o aço) em simulações termomecânicas. Esse é um programa que se beneficiará fortemente do alto brilho dos dipolos em altas energias de raios X até 120 keV.

Tabela 1 - Parâmetros das linhas de dipolo

	Quati	Paineira	Mogno	Sapucaia	Jatobá	Imbuia
Experimentos principais	Quick EXAFS	Powder diffraction	Cone beam tomography	SAXS/WAXS	HE X-Ray diffraction	Nano-FTIR
Faixa de energia (keV)	4.5 – 45	4.5 – 45	30 – 120	5 – 24	30 – 120	0.02-1 eV
Resolução de energia (($\Delta E/E$))	10^{-4}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-4}	0.01 eV
Tamanho do feixe na amostra (μm)	40 x 10/ 300x300	100 15	0.1 x 0.1/ 8 cm x 8 cm	200 x 200	1 x 1/50 x 50	0.01x0.01 (SNOM)

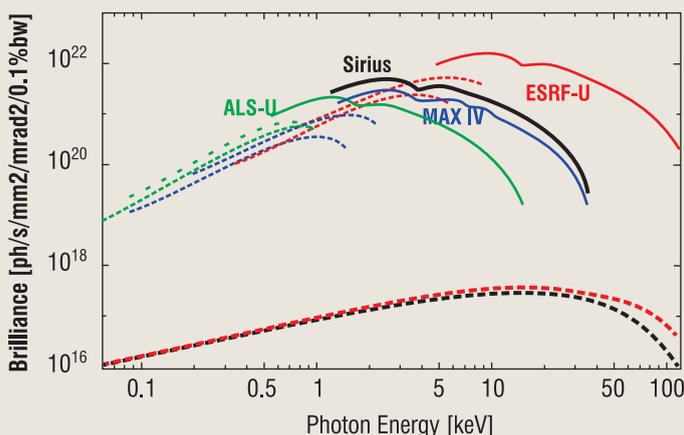


Figura 1. Brilho comparativo do Sirius em relação a outros síncrotrons de quarta geração (inauguradas, como o MAX IV, ou em planejamento e construção prevista para depois de 2020, como o ESRF-U e o ALS-U). As curvas cheias são ondulações de 20 mm de período, as tracejadas para ondulações de 34 mm de período, e as pontilhadas para ondulações de 52 mm de período. As curvas pontilhadas-tracejadas de menor brilho são dos dipolos de 3.2 T do Sirius, comparados aos *wave-length shifters* do ESRF que substituirão os dipolos usados atualmente

A linha de luz Mogno tem um programa científico principal para a tomografia de raios X (μCT), que permite a imagem em 3D de materiais através de microtomografia computadorizada de raios X em escalas de comprimento múltiplas, resoluções até 0,1 μm , para objetos de até alguns cm, mesmo para materiais mais densos. Há dois anos, o LNLS abriu uma linha de luz de μCT para usuários (IMX) com o principal objetivo de criar uma comunidade de imagem de raios X. No entanto, a aplicação dessa linha de luz é limitada pela baixa energia do anel de armazenamento UVX. A linha de luz Mogno superará essa dificuldade explorando raios X alto brilho dos dipolos de uma forma inovadora, com tomografia de *cone-beam*.

A linha Imbuia é uma linha de luz de infravermelho, baseada no princípio da microscopia de campo próximo, que permite atingir até 20 nm de resolução espacial. Existem apenas 3 linhas de luz no mundo como esta. A estação experimental dessa linha de luz está atualmente operando no UVX e foi adquirida dentro do financiamento do projeto Sirius. Quando transferido para Sirius, o ganho de brilho da fonte será de 2 ordens de magnitude e as flutuações do feixe de elétrons serão muito suprimidas, levando a várias ordens de magnitude de ganho para a relação sinal a ruído em comparação ao UVX.

Os principais parâmetros das linhas de luz baseadas em ondulações estão resumidos na Tabela 2. Estas serão as linhas de luz mais competitivas na primeira fase de operação do Sirius, explorando aspectos únicos da nova fonte. A única das 13 linhas de luz não presentes nessas tabelas é a linha de luz Ingá. Seu programa científico está sendo redefinido, uma vez que grande parte do programa inicialmente proposto foi absorvido pela linha de luz da Ema.

A linha Carnaúba é a mais longa de todas, com um total de 150m de comprimento, e fornecerá um feixe nanométrico com dimensões de até 30 nm no foco. Esta será a primeira linha de luz no mundo capaz de fazer nano-espectroscopia de absorção na faixa de raios X *tender*, com foco dessa dimensão. Ao mesmo tempo, a resolução espacial das imagens de nano-espectroscopia de raios X *tender* por varredura poderá ser ampliada a menos de 10 nanômetros, através da combinação com a técnica de pticografia, que utilizará o espalhamento coerente da radiação fornecida pelo Sirius. Experimentos nas áreas de ciências ambientais moleculares, por exemplo, permitirão obter informações sobre a composição e estrutura de solos, materiais biológicos, fertilizantes e outros, completamente além do alcance de instrumentos científicos atuais.

Uma das principais características da linha Cateretê é o seu feixe completamente coerente, focalizado em uma região de cerca de 40 microns e uma câmera de detecção de espalhamento coerente de quase 30 m de comprimento. Essa configuração permitirá fazer imagens difrativas de objetos isolados, como células de mamíferos de dezenas de microns, em 3 dimensões, de forma não destrutiva e em ambiente líquido. Esse tipo de imagem não destrutiva 3D

Tabela 2 - Parâmetros das linhas de ondulator

	Ema	Carnaúba	Cateretê	Manacá	Ipê	Sabiá
Experimentos	XRD/XAFS condições extremas	Tender X-ray nano- probe / ptcografia	plane-wave CDI/XPCS	micro-MX / nano-MX	NAP RIXS/XPS	Arpes/XMCD
Faixa de energia (keV)	2.7 – 35	2 – 15	3 – 15	5 – 24	0.1 – 1.6	0.1 – 1.6
Resolução de energia ($\Delta E/E$)	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Tamanho do feixe na amostra (μm)	0.1 x 0.1	0.03 x 0.03	40 x 40	15 x 10 / 0.5 x 0.5	0.6 x 6 / 2 x 10	10x10

de células de mamíferos, por exemplo, ainda não foi obtido por nenhum outro método no mundo e será feito pela primeira vez na linha Cateretê, graças ao feixe coerente de alto fluxo ($> 10^{12}$) e dimensões micrométricas.

A linha Ema permitirá fazer diversas análises estruturais e espectroscópicas, com resolução submicrométrica, em amostras submetidas a condições extremas de temperatura, pressão e campos magnéticos. As temperaturas e pressões que serão simuladas nessa linha de luz, através de aquecimento por lasers intensos e células de pressão com diamante, poderão chegar a 8000K e 800 GPa, respectivamente. Os campos externos que serão aplicados por ímãs supercondutores, poderão chegar a quase 14 T. Tais condições só são realizáveis em ambientes com dimensões muito reduzidas e acessíveis somente pelo feixe de alto brilho do Sirius. Neles, será possível estudar novos materiais que não existem naturalmente em condições normais, mas que podem apresentar propriedades macroscópicas inusitadas, como supercondutividade e magnetismo em altas pressões. Também será possível simular ambientes internos a planetas e entender as propriedades da matéria que compõe seu interior, algo que ainda é um desafio científico para as geociências.

A linha Ipê terá dois tipos de estações experimentais para estudar a distribuição de níveis de energia eletrônicos em átomos e moléculas presentes em interfaces líquidas, sólidas e gasosas. Através do espalhamento inelástico de raios X e a espectroscopia de fotoelétrons, ambos em condições próximas às condições ambientes (near ambient pressure - NAP), esses experimentos poderão sondar a forma como as ligações químicas ocorrem nas interfaces de materiais como catalisadores, células eletroquímicas, materiais sujeitos à corrosão, entre outros. Isso poderá ser feito tanto do ponto de vista de ligações moleculares nas interfaces, quanto sob as condições transientes de formação ou quebra dessas ligações, utilizando o relógio interno formado pela excitação seletiva de elétrons de caroço dos átomos presentes na ligação química. Até mesmo a espectroscopia vibracional dessas ligações poderá ser estudada na linha Ipê, com uma seletividade química sem precedentes em técnicas mais convencionais como espectroscopia de infravermelho ou espectroscopia Raman convencional.

A linha de luz Manacá será dedicada ao novo método de cristalografia de proteínas em série, que permite a elucidação de proteínas mais complexas, que tipicamente só podem formar cristais de microm a submicrom, não adequadas para cristalografia convencional de proteínas. Esse novo método foi inicialmente apenas explorado em lasers de elétrons livres, mas agora também está sendo aplicado a síncrotrons deterceira geração. Tem um grande potencial de uma segunda revolução na biologia estrutural, em grande parte com foco em proteínas de membrana. O alto brilho dos síncrotrons de quarta geração como Sirius e MAX IV irá impulsionar esse método, através de feixes de raios X intensos, com foco micrométrico ou até submicrométrico com divergências inferiores ao miliradiano, ambos necessários para resolver a estrutura de grandes complexos de proteínas.

A linha de luz Sabiá será dedicada à espectroscopia de emissão de fotoelétrons resolvida por ângulo (Arpes), e ao dicroísmo circular magnético por raios X. A linha de luz PGM do UVX possui atualmente um sistema de última geração para Arpes, com um manipulador de amostras com 6 graus de liberdade e condicionamento de temperatura entre 14 K a 400 K, e um microscópio de emissão de fotoelétrons (PEEM) com campo de visão de 0,7 a 100 microm, ambos financiados pelo projeto Sirius. Vários sistemas experimentais auxiliares para preparação e deposição de amostras, como a câmara de epitaxia de feixe molecular (MBE), câmara de deposição por pulso de laser (PLD), microscópio de varredura por sonda (SPM) que hoje estão disponíveis e integrados com a linha de luz PGM, estarão disponíveis, no futuro, na linha Sabiá.

Em suma, o Brasil foi pioneiro na América Latina ao projetar e construir o atual síncrotron brasileiro, o UVX. Entretanto, as características do atual acelerador simplesmente impedem que um enorme conjunto de pesquisas seja realizado no Brasil, o que só irá se agravar com o avanço dos novos síncrotrons no mundo. O Sirius permitirá, como poucos projetos no país, que o Brasil seja liderança mundial na pesquisa, pois ele está sendo construído para ter o maior brilho dentre todos os síncrotrons do mundo na sua faixa de energia. Alguns experimentos só poderão ser executados pela primeira vez no Sirius, o que abre oportunidades

excepcionais para a pesquisa do país. Podemos dizer que o Sirius é um projeto estruturante para o Brasil, pois além desse aspecto de fronteira do conhecimento, ele impacta a indústria nacional através da construção dos seus sofisticados componentes – o que já está ocorrendo – ele traz oportunidades para a inovação, ele impacta na formação de recursos humanos – cientistas, engenheiros e técnicos – altamente qualificados, e impacta enormemente na internacionalização e visibilidade do país. Ou seja, é exatamente em um momento como o atual que um projeto como o Sirius traz oportunidades que ajudam o Brasil a sair da atual crise.

Agradecimento: Este texto resume os principais aspectos do trabalho de muitos anos de toda a equipe do LNLS e CNPEM. Os autores representam e agradecem este time e a comunidade de usuários do LNLS por todas as informações e discussões que levaram a confecção deste artigo.

Antônio José Roque da Silva é físico, professor titular da Universidade de São Paulo (USP) e diretor do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

Harry Westfahl Junior é diretor científico do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

CRISTALOGRAFIA MACROMOLECULAR: A BIOLOGIA SOB A ÓTICA DOS RAIOS X

André Luis Berteli Ambrosio
Kleber Gomes Franchini

Um décimo de milímetro. Essa é a menor distância resolvível pelo olho humano, limitada em grande parte pela anatomia da pupila e pela separação das células fotorreceptoras na retina. Esse nível de acuidade visual, combinado com a capacidade de distinguir objetos com base na luz que refletem, emitem ou transmitem (nos comprimentos de onda entre 400 e 700 nanômetros) foi capaz de sustentar a sobrevivência do *Homo sapiens* anatomicamente moderno nos últimos 200 mil anos (1). Enquanto questões sobre a origem, o funcionamento e as estruturas dos seres vivos têm sido perseguidas por praticamente todas as culturas conhecidas ao longo da história, somente há pouco mais de três séculos – após o advento de lentes e microscópios – é que fomos capazes de compreender que não somente nós, mas também todos os outros organismos vivos são formados por blocos básicos chamados células, produzindo uma compreensão notavelmente detalhada de como os seres vivos operam. Esta nova compreensão, que chamamos coletivamente de biologia molecular, foi, e ainda é, fundamentada na física e na química.

Hoje, sabemos que células proveem a estrutura organizacional dentro das quais milhares de transformações químicas acontecem em escalas de tempo extremamente curtas, permitindo que os seres vivos cresçam, se adaptem ao ambiente, respondam a estímulos externos e se reproduzam. Células medem tipicamente alguns poucos micrômetros, ou seja, por volta de duas ordens de magnitude abaixo da capacidade natural da visão humana. Ainda assim, o interior da célula é um ambiente funcionalmente bem organizado, densamente ocupado e dinâmico, o que o torna fascinante. Para se ter uma ideia, o núcleo de uma célula humana – cujo volume é dezenas de bilhões de vezes menor que o de uma gota de chuva – acomoda praticamente dois metros de material genético condensado. Estima-se que o corpo de uma pessoa adulta seja formado por cerca de 30 trilhões de células especializadas, das quais apenas 20% carregam DNA (2). Porém, ainda que fosse possível esticar todo o DNA desses seis trilhões de células, teriam que ser realizadas 80 viagens de ida e volta entre a Terra e o Sol.

Seja uni ou multicelular, para cada tarefa em um organismo existe uma classe de moléculas, coletivamente chamadas de proteínas, destinada a realizá-la. Proteínas são responsáveis por empacotar o material genético dentro do núcleo, por permitir sensibilidade à luz, distinção entre cores, cheiros e sabores. São também responsáveis pela adaptação ao meio ambiente, pelo transporte de

oxigênio no sangue, pela realização de funções cerebrais conscientes e subconscientes, pela contração muscular, pela conversão de alimentos em energia ou mesmo por produzir novas proteínas e células. Portanto, proteínas são complexas máquinas moleculares que desempenham todas as funções fundamentais que sustentam a vida. Eventuais desregulações na execução dessas funções, portanto, podem levar ao desenvolvimento de doenças como, por exemplo, o câncer, o que transforma as proteínas em alvos da maioria dos medicamentos hoje disponíveis.

O PARADIGMA FORMA-FUNÇÃO Do ponto de vista químico, proteínas são polímeros formados pela associação linear de centenas ou milhares de resíduos de aminoácidos. Apesar de somente 20 tipos de aminoácidos serem encontrados nas células, pelo menos 32 mil proteínas distintas são produzidas em humanos, segundo estimativas conservadoras (3), nas mais variadas combinações sequenciais. As receitas precisas para as proteínas são codificadas pelo DNA.

Hoje, entendemos que há uma relação íntima entre a estrutura tridimensional das proteínas e a sua função. A disposição de cada um dos átomos – a sequência linear primária – define o enovelamento resultante e, portanto, a forma da proteína, que por sua vez determina a sua ação. Cada enovelamento é conduzido por uma série de interações não-covalentes, tais como ligações de hidrogênio, interações iônicas, forças de Van der Waals e empacotamento hidrofóbico. Estruturas atômicas ajudam a entender como as proteínas funcionam e, de maneira importante, como encontrar ou projetar pequenos compostos químicos que se encaixem de maneira a modular seletivamente as funções das proteínas. Mais precisamente, uma vez que uma proteína é identificada como um promissor alvo terapêutico, o estudo estrutural sobre a ligação de uma molécula de fármaco mostrará como o composto interage com a proteína. Esse conhecimento fornece bases sólidas para as sugestões de como um potencial fármaco pode ser modificado visando melhorar as propriedades de ligação e, também, onde não pode ser modificado para que a ligação não seja impedida.

Existe um ramo da ciência dedicado a entender quais são e como as proteínas adquirem suas estruturas e também como alterações nessas estruturas afetam sua função. Essa área é conhecida como biologia estrutural e agrega técnicas complementares de fronteira, como cristalografia por difração de raios X, ressonância magnética nuclear, crio-microscopia eletrônica, espectrometria de massas, entre outras. Todavia, dentro do estado da arte atual, cristalografia por difração de raios X ainda é o método mais utilizado e avançado para obter informações estruturais de alta resolução sobre macromoléculas biológicas.

Em linhas gerais, a cristalografia é rotineiramente usada para a obtenção de dados de difração de raios X de cristais únicos, a temperaturas criogênicas (100 K), onde os danos por radiação são atenuados. Em casos de sucesso, permite a construção de modelos moleculares precisos, compostos de dezenas de milhares de átomos, com separação visual de ordens de tamanho menores que os de uma ligação covalente ($\sim 1\text{\AA}$). As estruturas biológicas mais importantes foram obtidas

com base em estudos de difração de raios X: a dupla hélice do DNA, inúmeras proteínas, vitaminas e fármacos. Atualmente, centenas de milhares de estruturas já foram determinadas por essa técnica.

CRISTALOGRAFIA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X Diferentemente das células e seus subcompartimentos, proteínas são moléculas muito pequenas para que possamos vê-las sob microscopia de luz visível. Uma célula vermelha sanguínea humana ocupa um volume típico de 90 femtolitros (três bilhões de vezes menor que uma gota de chuva) e, ainda assim, pode ser facilmente vista através de um microscópio ótico. Um terço do seu volume é ocupado por cerca de 270 milhões de moléculas de hemoglobina (4), que são proteínas de aproximadamente 9000 átomos cada, responsáveis pelo transporte de oxigênio da respiração.

A limitação no uso da radiação visível na visualização da estrutura de proteínas se deve, principalmente, ao fato do comprimento de onda correspondente (centenas de nanômetros) ser muito maior do que o da molécula estudada (nanômetros) e, também, do nível de detalhes que pretendemos enxergar: seus átomos constituintes e as ligações entre eles (um décimo de um bilionésimo de metro). A radiação eletromagnética apropriada precisa ser compativelmente muito menor. Utilizamos, portanto, raios X, que não conseguimos detectar diretamente com nosso olho.

Porém, um experimento típico de “visualização” de estruturas de proteínas utilizando raios X não é, em princípio, conceitualmente diferente do mecanismo da visão humana: necessitamos de uma fonte de luz cuja radiação emitida interagirá com o objeto de interesse em nível quântico, excitando elétrons em átomos através de absorção, emissão e espalhamento. O resultado dessa interação é então detectado por um sistema apropriado, a partir do qual a informação é processada e interpretada (nesse caso matematicamente) à forma do objeto estudado.

Os comprimentos de onda de raios X utilizados para a determinação da estrutura de proteínas são tipicamente da ordem de 1\AA (10^{-10} m). Nas energias correspondentes ($\sim 12\text{ keV}$), praticamente 99% da radiação atravessa a amostra sem interagir com os átomos. Apenas uma fração mínima ($< 10\%$) dos fótons que de fato interagem com a amostra serão espalhados elasticamente pelos átomos desta, carregando assim informações estruturais úteis. A detecção desse sinal, geralmente muito fraco, é um desafio por si, que não é simplesmente resolvido ajustando-se para longas exposições. O restante dos fótons que interagem com os átomos depositará energia na amostra (devido ao efeito fotoelétrico, emissão Auger e espalhamento inelástico), causando ionização e aquecimento e, portanto, danificando rapidamente as moléculas de maneira irreversível.

Devido a limitações experimentais intrínsecas, relacionadas principalmente ao baixo brilho de fontes de raios X e à baixa sensibilidade dos sistemas de detecção da radiação espalhada (filmes fotográficos, luminescência foto-estimulada etc.), a solução encontrada para a amplificação do sinal relevante de espalhamento

de uma única molécula – que seria outrora incomensurável – foi a utilização de cristais.

Em determinadas condições químicas de solubilidade (supersaturação), moléculas individuais de proteína podem ser levadas a formar cristais (Figura 1a-b), empacotando-se aos bilhões em uma matriz de repetição e mantidas unidas por interações não covalentes. Proteínas variam consideravelmente entre si em parâmetros físico-químicos (tamanho, carga líquida, forma), de maneira que a determinação das condições ideais para a formação de cristais é empírica. Em casos de sucesso, o processo requer extensa variação de parâmetros químicos de soluções combinados, como força iônica, pH e temperatura, entre outros.

Ao serem iluminados por um feixe colimado de raios X, cristais se comportam como uma grade de difração tridimensional, o que dá origem a efeitos de interferência construtiva e destrutiva. Os eventos de interferência construtiva aparecem no detector como uma série de pontos discretos, que são conhecidos como reflexões (Figura 1c). Em um experimento típico, milhares de reflexões são medidas simultaneamente. No caso do espalhamento elástico, o campo elétrico oscilante da radiação incidente faz com que os componentes carregados dos átomos oscilem com a mesma frequência. Cada dipolo oscilante retorna a um estado menos energético, emitindo um fóton com a mesma energia que a energia dos fótons incidentes. A intensidade dispersa é inversamente proporcional ao quadrado da massa da partícula que emite o fóton de raio X. Pelo fato de ser muito pesado, a dispersão de raios X pelo núcleo é considerada desprezível em comparação com a dispersão pelos elétrons de um átomo. Assim, considera-se que o espalhamento dos raios X é devido à densidade eletrônica dos átomos em uma proteína.

Como toda forma de radiação eletromagnética, raios X têm propriedades de onda, ou seja, podem ser descritos por uma amplitude e uma fase, associadas à respectiva frequência de oscilação. Para recombinar matematicamente um padrão de difração e assim calcular a distribuição espacial de densidade eletrônica (promediada no espaço no cristal) da proteína estudada, ambos os parâmetros – amplitude e fase – são necessários para cada uma das reflexões medidas.

A intensidade da reflexão medida é proporcional ao quadrado da amplitude do fóton espalhado, bem como à energia transferida por unidade de área do detector durante um intervalo de tempo de exposição à radiação. A exposição típica é da ordem de milissegundos, e deter-

minada principalmente pela sensibilidade do detector. Tal intervalo de tempo é, todavia, muito acima do período de oscilação da radiação incidente (exahertz): em um milissegundo, aproximadamente 10^{15} oscilações do fóton incidiram no detector. Portanto, enquanto a amplitude da reflexão pode ser diretamente estimada a partir de sua intensidade, toda informação da fase deste fóton é sistematicamente perdida durante a coleta. Esse fenômeno, historicamente conhecido como “o problema das fases”, constitui uma limitação fundamental da técnica.

Felizmente, no caso da difração de cristais de macromoléculas biológicas, existem três possibilidades distintas de soluções experimentais para o problema das fases, sendo que cada uma apresenta aplicabilidade, desafios e limitações práticas inerentes.

A solução originalmente desenvolvida, chamada de substituição isomórfica, consiste na adição deliberada (derivatização) de átomos eletronicamente mais densos – como mercúrio, platina, chumbo e urânio – nos cristais de proteínas. A interação ordenada e consistente desses metais com regiões específicas das proteínas dentro do cristal altera de maneira significativa as intensidades das reflexões no padrão de difração. A partir da comparação das intensidades derivatizadas com as de cristais não-derivatizados, é possível inferir com precisão a posição dos átomos “pesados” e estimar um conjunto inicial de fases para todas as reflexões.

Outra alternativa para a solução do problema das fases consiste na chamada dispersão anômala e se baseia na variação do comprimento de onda do raio X incidente. Se a energia equivalente corresponde a uma transição entre diferentes camadas de elétrons de um tipo de átomo específico, haverá uma modificação das fases da onda difratada devido à absorção de fótons incidentes. Os átomos relativamente leves encontrados em proteínas, como carbono, nitrogênio e oxigênio não contribuem para a dispersão anômala em comprimentos de onda de raios X normais utilizados para a cristalografia de raios X (entre 0,7 e 2 Å). Assim, para se observar esse efeito, o átomo pesado deve ser nativo da proteína (enxofre, por exemplo) ou deriva-

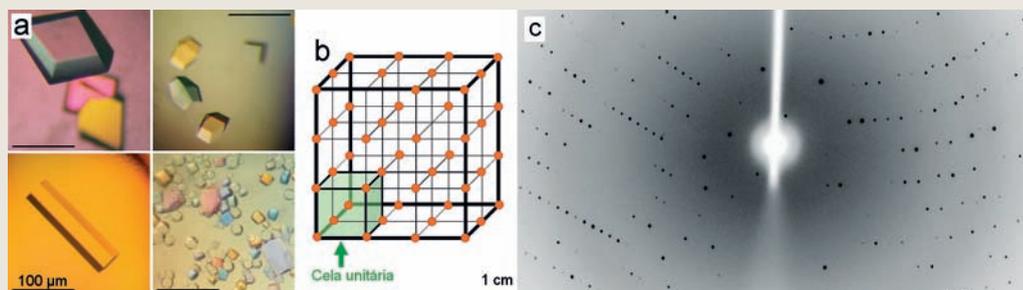


Figura 1. Cristais e o padrão de difração. (a) Cristais de diferentes proteínas, observados através de filtros polarizadores. (b) A unidade mínima da matriz de repetição (por translação) dentro de um cristal define a chamada cela unitária (indicada em verde). (c) Padrão de difração representativo de um cristal de proteína. Os pontos em preto indicam posições de interferência construtiva no detector. A posição e a intensidade desses pontos dependem, respectivamente, dos parâmetros da cela unitária (tamanho e simetria) e da composição atômica da proteína

tizado, como no caso da substituição isomorfa. Além disso, o comprimento de onda do raio X emitido pela fonte deve ser ajustado às bordas de absorção do átomo pesado, geralmente correspondentes a energias das camadas eletrônicas mais internas (K ou L).

Por último, quando um modelo atômico para uma proteína homóloga àquela que se está estudando já está disponível, determinado por uma das metodologias acima, ele pode ser usado como fonte para um conjunto inicial de fases. Com a suposição de que ambas as proteínas (a de interesse e a modelo) desempenham a mesma função em espécies diferentes e compartilham um ancestral comum, funções matemáticas de rotação e translação que correlacionam as posições atômicas no cristal podem ser calculadas. Esse método é chamado de substituição molecular e seu sucesso baseia-se no acúmulo de estruturas resolvidas.

Quando cristalógrafos dizem ter resolvido uma estrutura, significa que o problema das fases foi resolvido. Em outras palavras, aplicando-se uma das três metodologias descritas acima, estimativas de fases suficientemente boas foram determinadas, de maneira a permitir o cálculo de um mapa de densidade eletrônica interpretável, que pode ser melhorado de forma iterativa, convergindo para um modelo estrutural fiel da proteína de interesse (Figura 2).

CONTEXTO HISTÓRICO O campo da cristalografia por difração de raios X aplicado à biologia, como conhecemos hoje, surgiu do que foi provavelmente a primeira interação interdisciplinar de sucesso e talvez uma das mais revolucionárias na história da ciência moderna. A primeira metade do século XIX testemunhou o advento e junção de duas disciplinas até então distintas.

A primeira delas, pouco mais antiga, é a cristalografia – hoje definida como a ciência experimental dedicada à determinação da disposição de átomos nos sólidos cristalinos, mas que foi originalmente fundada pelo mineralogista francês René-Just Haüy, por volta de 1800, com base nos seus estudos sobre a geometria (hábito) de cristais inorgânicos. A segunda disciplina é a química orgânica, derivada dos trabalhos colaborativos de Jöns Jacob Berzelius e Gerardus Johannes Mulder, que cunharam o termo proteína e definiram suas primeiras composições químicas em 1838. Imediatamente depois, foi descoberto de maneira acidental que a hemoglobina (a

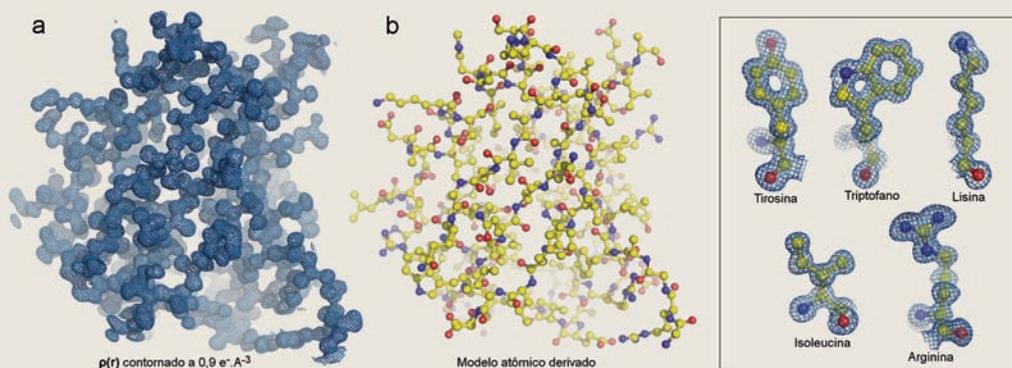


Figura 2. Do mapa ao modelo. (a) Os mapas densidades eletrônicas ($\rho(r)$, em malha azul) são frequentemente representados em termos de uma superfície de isodensidade. No caso da figura acima, o mapa é contornado a 0,9 elétrons por ângstrom cúbico. (b) A partir das características de continuidade da densidade eletrônica, combinado com outras informações, como sequência de aminoácidos da proteína, um modelo atômico pode ser obtido. Na figura acima, esferas em amarelo, azul e vermelho representam, respectivamente, posições de átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio. As conexões entre os átomos, na forma de bastões, representam ligações covalentes. À direita, estão ilustradas a densidades eletrônicas características de alguns tipos de aminoácidos

proteína transportadora de oxigênio no sangue) poderia ser cristalizada quase que espontaneamente, a partir de amostras de sangue de virtualmente qualquer espécie animal. Com base nos estudos de minerais estabelecidos por Haüy, a caracterização morfológica sistemática dos primeiros cristais de moléculas biológicas se seguiu. Porém, o estudo de seus constituintes, em nível molecular, só seria possível com o advento de técnicas mais sofisticadas que surgiram mais de sessenta anos depois.

Foi em 1912 que Max von Laue e colaboradores demonstraram que cristais inorgânicos, quando irradiados com raios X (então recentemente descobertos por Wilhelm Röntgen), eram capazes de espalhar essa radiação em diferentes direções, formando padrões de interferências construtivas e destrutivas. Logo em seguida, o jovem Laurence Bragg, então com 22 anos, percebeu que seria possível interpretar esse padrão de espalhamento matematicamente e assim determinar a estrutura atômica constituinte dos cristais. Com base nos experimentos realizados por seu filho, William Bragg construiu o primeiro espectrômetro de raios X, permitindo o posicionamento preciso das faces dos cristais com relação ao feixe de radiação e também a quantificação da intensidade dos raios X espalhados. Assim, a primeira estrutura cristalográfica, do cloreto de sódio (sal de cozinha), foi determinada. Max von Laue recebeu o prêmio Nobel em física em 1914 e os Bragg, pai e filho, foram laureados em 1915. No ano da premiação, Laurence Bragg tinha somente 25 anos, sendo ainda hoje o laureado mais jovem em qualquer uma das áreas contempladas.

A geração de cientistas que inicialmente se formou sob a tutela dos Bragg foi a que de fato desenvolveu a aplicação biológica da cristalografia.

grafia. John Desmond Bernal, aluno de William Bragg, foi o pioneiro. Ele e sua estudante Dorothy Crowfoot Hodgkin produziram as primeiras e excelentes imagens de difração de uma proteína, a pepsina, em 1934. Apesar de o padrão de difração de cristais de proteínas ser extremamente mais complexo (em números de reflexões) do que aqueles de sais estudados por Bragg, estava claro para Bernal que esses padrões continham praticamente todas as informações necessárias para determinar a estrutura de uma proteína. Havia, porém, o problema das fases: a estrutura da pepsina não poderia ser imediatamente decifrada.

O problema das fases persistiu por mais de 20 anos após os resultados iniciais de Bernal e Hodgkin, até que Max Perutz (ex-aluno de Bernal) e colegas resolveram comparar padrões de cristais de proteínas contendo diferentes átomos de metais pesados. A partir dessas comparações, desenvolveram uma abordagem que deu origem ao método de substituição isomórfica. Em 1958, John Kendrew aplicou a técnica desenvolvida por Perutz, que foi seu orientador, para produzir as primeiras imagens tridimensionais de uma proteína: a mioglobina, que é utilizada pelos músculos para armazenar oxigênio.

Durante as décadas de 1920 e 1930, William Astbury, outro ex-aluno de William Bragg, foi pioneiro no uso de raios X para estudar fibras biológicas e no desenvolvimento dos métodos que seriam mais tarde utilizados por Rosalind Franklin e seu aluno Raymond Gosling, na obtenção da “foto 51”. Esse é o apelido dado à famosa imagem de difração de raios X da dupla fita da forma B do DNA, usada controversamente como evidência experimental por Francis Crick (também aluno de Perutz) e James Watson na determinação da respectiva estrutura.

Nas décadas que se seguiram, dezenas de novas estruturas foram descritas por grupos independentes. Até hoje, todas as estruturas resolvidas são disponibilizadas à comunidade científica, por meio de repositórios universais especializados como, por exemplo, o Protein Data Bank, ou PDB, em www.rcsb.org. De acordo com as estatísticas de deposição do PDB, até o início da década de 1990, em torno de 500 estruturas de proteínas haviam sido determinadas. Esse número cresceu de maneira extraordinária nas décadas seguintes. No ano 2000, 13.600 estavam disponíveis e, em 2010, eram quase 70.000. Quando da escrita deste artigo, esse número havia ultrapassado a marca de 128.000.

O conhecimento da estrutura atômica de proteínas revolucionou o entendimento de uma ampla gama de mecanismos biológicos fundamentais tais como as bases moleculares da transcrição e tradução de genes, sinalização inter e intracelular, estruturação da membrana celular e estrutura e transporte através de poros transmembrana, infecção viral, interação patógeno-hospedeiro, catálise enzimática, entre outros inúmeros processos biológicos. Todo o entendimento em nível molecular do amplo espectro da biologia moderna se deve à enorme contribuição da cristalografia por difração de raios X.

Para se ter uma ideia de sua relevância, pelo menos 28 dos cientistas laureados no prêmio Nobel, até o momento, devem seu sucesso a algum aspecto do desenvolvimento ou da utilização da cristalografia

por difração de raios X. Mesmo depois de mais de 100 anos desde seu desenvolvimento, o impacto dessa técnica na biologia ainda é extremamente relevante, graças, em grande parte, às instalações modernas, como o Sirius.

DESAFIOS, SOLUÇÕES TECNOLÓGICAS E O MARCO HISTÓRICO: FONTES SÍNCROTRON Os passos e os desafios experimentais envolvidos na obtenção de estruturas cristalográficas são praticamente os mesmos desde a determinação das primeiras estruturas, na década de 1960. Avanços rápidos e contínuos na instrumentação permitiram, no entanto, que soluções fossem encontradas de maneira rápida, expandindo, principalmente, as fronteiras sobre quais tipos de proteínas poderiam ser estudadas.

Por exemplo, para se identificar condições químicas que favoreçam o crescimento de cristais com qualidade suficiente para experimentos de difração, é necessária a produção de grandes quantidades da proteína de interesse, tipicamente na ordem de miligramas, com altíssimo grau de pureza e homogeneidade de espécies. No passado, as proteínas eram extraídas de fontes naturais, como plantas, microrganismos e tecidos, o que impunha limitações importantes ao tipo de proteína e de organismo fonte e também no rendimento da preparação. Com o advento de técnicas de biologia molecular (reação de polimerização de DNA em cadeia, técnicas de corte e ligação de porções de DNA, entre outros), o desenvolvimento de sistemas de expressão heterólogos (em bactérias ou leveduras, por exemplo) e culturas de células em larga escala, praticamente qualquer proteína, independente da origem, pode hoje ser produzida com alto rendimento, viabilizando assim a realização de tentativas iniciais de cristalização. Atualmente, proteínas humanas funcionalmente relevantes e de difícil extração podem ser estudadas estruturalmente.

A cristalização de macromoléculas biológicas ocorreu historicamente de maneira empírica. Nas últimas décadas, entretanto, a metodologia desenvolveu progressivamente uma maior racionalidade, como resultado de uma compreensão mais profunda dos processos físicos e químicos envolvidos. Com o advento de métodos automatizados (robôs) para manipulação dos cristais e montagem dos experimentos, vantagens cruciais foram obtidas em termos de miniaturização, precisão, velocidade e capacidade de trabalhar continuamente por períodos prolongados. Sistemas de visualização e identificação de cristais também são automatizados e se baseiam não somente em microscopia de luz visível, mas também em absorção e fluorescência na faixa de ultravioleta. Todavia, por mais que as chances de sucesso tenham sido consideravelmente aumentadas, a cristalização de macromoléculas biológicas ainda se baseia amplamente num processo de tentativa e erro.

Algumas das fontes originais de raios X mais utilizadas em cristalografia no passado foram variantes de tubos em vácuo, a partir dos quais a radiação eletromagnética é produzida por bombardeamento de ânodos rotatórios. Tais fontes eram geralmente suficientes para estudos dos cristais relativamente grandes (centenas de micrôme-

tros) formados por moléculas de proteínas comparativamente pequenas (centenas de aminoácidos). Ainda assim, a coleta de dados levava muitos dias ou semanas. Originalmente, os cristais precisavam ser orientados manualmente com relação ao feixe, o que implicava em aumento considerável no tempo da coleta. No caso da obtenção da primeira estrutura da proteína lisozima, em 1967, foram necessários 14 dias consecutivos para que fosse coletado um único conjunto completo de alta resolução (5). No início da década de 1980, essas fontes passaram a incorporar os então recém desenvolvidos goniômetros de rotação e oscilação, permitindo controle automático da posição dos cristais. Uma grande limitação dessas chamadas “fontes caseiras” é o fato de que, ainda hoje, produzem radiação somente em um comprimento de onda, que é característico do material do qual o ânodo é feito. A radiação da transição $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) é quase que exclusivamente utilizada. Ânodos rotatórios de cromo ($\lambda = 2,29 \text{ \AA}$) e molibdênio ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$) também são utilizados, todavia de maneira bem menos frequente no estudo de cristais de proteínas.

Essa situação mudou radicalmente no início dos anos 1990, com a introdução de síncrotrons como poderosas fontes de radiação para a difração de cristais de macromoléculas biológicas. A característica principal dessa fonte é o alto brilho – com baixa divergência angular – do feixe de radiação produzido, através de um amplo espectro de energias, além de possibilitar a seleção precisa de comprimentos de onda.

Longos anéis de armazenamento em laboratórios síncrotron permitem a geração e estabilização de feixes de elétrons com emitância reduzida (a emitância é um parâmetro cinemático invariante em um acelerador, que caracteriza o tamanho do feixe de partículas). Em uma fonte síncrotron, quanto mais baixa a emitância do feixe de elétrons, melhor: pois menor e mais brilhante será o feixe resultante de raios X. O brilho é talvez o parâmetro mais importante da medida de qualidade e que determina a capacidade experimental de uma fonte de raios X. A evolução do brilho em função do progresso tecnológico na produção de raios X, usados no estudo de cristais de macromoléculas biológicas, é ilustrada na Figura 3a.

Em fontes caseiras, a grande seção de choque dos elétrons com o ânodo resulta em feixes de raios X de baixo brilho, que são compensados por uma menor colimação através de fendas. Tipicamente, o feixe que incide na amostra tem área de $90.000 \mu\text{m}^2$. Síncrotrons de segunda geração (como o LNLS, Campinas), com circunferências da ordem de uma centena de metros, permitem a produção de raios X oriundos de dipolo magnéticos. Através do uso de componentes óticos (espelhos e monocromadores), feixes com metade da área, cerca de mil vezes mais brilhantes que o de um ânodo, podem ser obtidos.

Síncrotrons de terceira geração são mais longos – com cerca de 500 metros de circunferência – e permitem emitância consideravelmente menor. As longas seções retas nesses anéis de armazenamento podem ainda acomodar dispositivos de inserção, tais como ondulaadores, que consistem numa longa disposição periódica de ímãs curtos

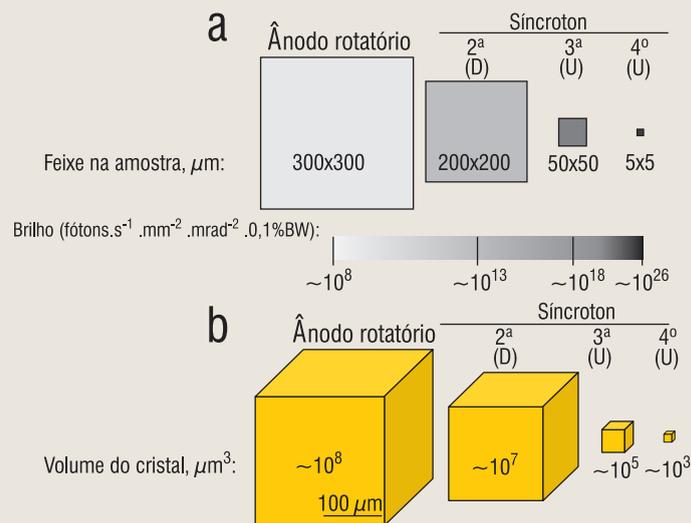


Figura 3. O poder das fontes síncrotron. (a) Dimensões dos feixes e respectivos brilhos (em escala de cinza) obtidos em função da tecnologia de produção de raios X, desde fontes caseiras (ânodo rotatório), passando pelas várias gerações de síncrotron. A letra D indica que síncrotrons de segunda geração tipicamente produzem raios X a partir de dipolos, enquanto que U representa o uso de dispositivos de inserção, como ondulaadores, em síncrotrons de terceira e quarta gerações. Adaptado de Willmott, 2011 (6). (b) Como consequência do maior brilho em um feixe muito menor, dados de difração de cristais cada vez menores, fracamente difratores e com celas unitárias maiores podem ser coletados com sucesso

(milímetros), com polaridade alternada. Os elétrons movem-se então em uma trajetória ondulada através desses ímãs, com deflexão zero de sua trajetória no anel de armazenamento, emitindo radiação extra por conservação de energia. No referencial relativístico do elétron, o pico da energia extra emitida é compatível com raios X e contribui significativamente com o aumento do brilho na amostra.

Portanto, um novo salto foi conseguido para síncrotrons de terceira geração, nos quais linhas com dispositivos de inserção com ondulaadores podem alcançar feixes de $2.500 \mu\text{m}^2$, três ordens de grandeza mais brilhantes que na geração anterior. Ainda assim, em síncrotrons de quarta geração, como o Sirius, principalmente através de tecnologia moderna, será possível fornecer aos usuários feixes com $25 \mu\text{m}^2$ ou menores, 10.000 vezes mais brilhantes.

Os métodos de coleta de dados de difração inicialmente envolviam filmes fotográficos com sensibilidade relativamente baixa. Eram necessárias longas exposições e quantificação manual e comparativa das intensidades das reflexões medidas. Scanners óticos permitiram quantificações melhores e mais eficientes das reflexões. No entanto, o verdadeiro avanço foi a introdução de dispositivos automáticos controlados por computador, inicialmente com câmaras multifios, seguida por placas de imagem fosforescentes e câmeras CCD (dispositivos de carga acoplada).

Placas de imagens e CCD possuem uma ampla faixa dinâmica, boa linearidade de resposta, resolução espacial e grande área ativa (coletando dados de mais alta resolução), tudo isso com custo relativamente baixo. Porém, apresentam uma desvantagem que inviabiliza completamente seu uso em síncrotrons modernos, que é o tempo de leitura muito lento.

Hoje em dia, a alternativa compatível utilizada são os detectores ativos de pixels baseados em semicondutores de metal-óxido complementar (CMOS). Estes permitem a contagem direta e instantânea de fótons únicos de raios X. Devido a um tempo de leitura extremamente rápido (da ordem de microssegundos), os dados podem ser continuamente coletados à medida que o cristal é submetido à rotação; não há necessidade de oscilação de goniômetro ou mesmo de um obturador para delimitar os tempos de exposição individuais, como acontece com os sistemas de placas de imagens e CCD. Ainda, como importante consequência das altíssimas taxas de leitura (> 300 Hz), as diversas fontes de ruídos são praticamente eliminadas. Isso, combinado com alta faixa dinâmica, permite a importante quantificação de reflexões extremamente fracas (tipicamente a altas resoluções) e a consequente extensão da qualidade do modelo atômico obtido.

Os intensos feixes de raios X são capazes de danificar os cristais instantaneamente durante a coleta de dados. Esse processo indesejável pode ser retardado através da manutenção dos cristais a baixíssimas temperaturas. Normalmente, durante a coleta de dados, o cristal é mantido em nitrogênio gasoso a 100 K (-173,15 °C). Por mais que a ionização e consequente formação de radicais livres ainda acontece, a difusão destes através dos canais de solvente dos cristais é mitigada. Hoje em dia, apenas um cristal é tipicamente necessário para a coleta de um conjunto completo de dados de difração.

A coleta sob condições criogênicas trouxe outro benefício: os usuários podem congelar e armazenar os cristais com antecedência. Eles podem ser transportados durante dias, em distâncias intercontinentais, sem maiores complicações. Isso, combinado com a automação de passos envolvidos no posicionamento do cristal ante o feixe, permite o acesso do usuário a fontes de luz síncrotron distantes. Em diversas estações experimentais, é possível ao usuário somente enviar os cristais congelados, conduzindo a coleta dos dados em sua instituição de origem, via internet. Um dos benefícios imediatos é a economia de recursos financeiros que outrora seriam dedicados a pagar despesas de traslado (muitas vezes entre países) e estadia.

Outras vantagens relevantes de modernas estações experimentais em síncrotrons são: (i) devido ao seu tamanho, essas enormes fontes podem produzir feixes de luz que são pelo menos dez vezes mais finos que o diâmetro do cabelo humano. Assim, é possível varrer microvolumes dentro de cristais maiores, buscando detectar regiões mais ordenadas e, portanto, a melhor porção do cristal para difração; (ii) A capacidade de se ajustar a energia da radiação permite que os comprimentos de onda sejam precisamente selecionados para explorar a dispersão anômala de uma grande quantidade de elementos químicos, facilitando assim a obtenção de fases experimentais

para determinação das estruturas. Nas novas fontes, pretende-se entender consideravelmente entre 0,3 e 5 Å de comprimento de onda; (iii) goniômetros modernos com vários graus de liberdade permitem a cobertura de toda a esfera de difração, com precisão de segundos de grau; (iv) possibilidade de difração *in situ*, onde cristais são testados ainda nas placas de cristalização.

Comparativamente, a coleta de um conjunto completo de dados levava dias em geradores “caseiros” (ânodos rotatórios) e horas e minutos em linhas síncrotrons de segunda e terceira gerações, respectivamente. No Sirius (fonte de quarta geração), apenas alguns poucos segundos serão suficientes.

Em termos gerais, podemos estimar que uma coleta de dados para um cristal gere aproximadamente 43 GB de dados em menos de 15 segundos (rotação de 360° em intervalos de 0,1°, 300 imagens por segundo, 12 MB por imagem). Portanto, a infraestrutura computacional de transferência, armazenamento e processamento de dados precisa andar de mãos dadas com a capacidade das estações experimentais. Novos algoritmos e programas de computação para a coleta de dados de difração, solução da estrutura e refinamento do modelo atômico precisam ser constantemente desenvolvidos, para lidar com as novas demandas. Esse é um novo desafio a ser enfrentado nas próximas gerações de síncrotron: lidar com os dados gerados (transferir e processar) em velocidades compatíveis com a coleta dos mesmos.

Benefícios. A intensidade de uma reflexão qualquer medida no detector é diretamente proporcional à intensidade do feixe incidente (I_0), e ao volume do cristal (V_{cristal}). De maneira contrária, quanto maior ou mais volumosa a cela unitária (Figura 1b), menor a intensidade do sinal. Ou seja:

$$I \propto I_0 \frac{V_{\text{cristal}}}{V_{\text{cela}}}$$

Além do mais, grandes celas unitárias e/ou cristais maiores geralmente acumulam mais desordem, o que compromete o sinal de interferência construtiva. O aumento no brilho do feixe de raios X incidentes, cada vez menores, combinado com a maior sensibilidade na detecção do sinal permitem a coleta de dados de grandes macromoléculas fracamente difratoras no estado cristalino, utilizando-se cristais menores com grandes celas unitárias (Figura 3b).

O advento de síncrotrons foi o marco histórico essencial no estudo de proteínas difíceis de cristalizar ou que produzem cristais pequenos, com grandes celas unitárias, altas quantidades de solvente e de fraco poder de difração. Dentre estas estão proteínas de membrana, capsídeos virais, complexos macromoleculares (proteína:proteína) e complexos proteína:ligante.

Nesse sentido, prêmios Nobel recentes relacionados à aplicação de cristalografia de proteínas em biologia, e cujas estruturas só puderam ser determinadas em fontes síncrotron, incluem os concedidos a Peter Agre e Roderick MacKinnon em 2003 (proteínas transmembranare transportadoras de água e íons), a Roger Kornberg em 2006 (RNA polimerase), a Ada Yonath, V. Ramakrishnan e Thomas Steitz

em 2009 (ribossomo) e mais recentemente, em 2012, a Brian Kobilka e Robert Lefkowitz, pelos estudos funcionais e estruturais de receptores de membrana GPCR.

CONCLUSÕES A ciência que se pode fazer com fontes síncrotron é única e diferente. Ela beneficia toda uma comunidade de usuários acadêmicos interessados em complexos mecanismos biológicos básicos e também usuários industriais, que priorizam a descoberta e desenvolvimento de fármacos. Nesse sentido, as perspectivas das contribuições de cristalografia de proteínas, por meio de fontes de raios X de novas gerações, são animadoras.

Atualmente, existem cerca de 130 linhas dedicadas à difração de cristais de macromoléculas biológicas, que contabilizam mais de 50% do tempo de uso de laboratórios síncrotron. Essas contribuíram, e ainda contribuem, com praticamente 80% da produção anual de novas estruturas cristalográficas (Figura 4).

Cerca de 10.000 estruturas são depositadas anualmente, incluindo-se as redundantes. Menos de um terço das estruturas de proteínas humanas preditas (> 30.000) são conhecidas, isso sem contar eventos onde é interessante estudar a interação (complexos) entre proteínas.

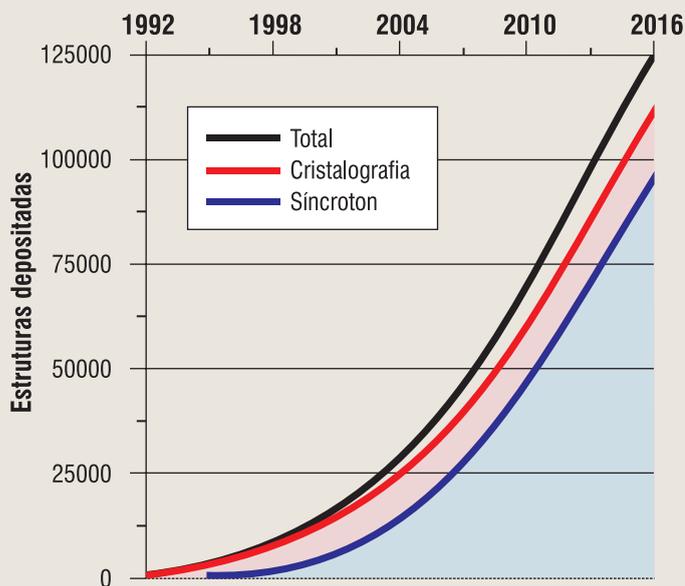


Figura 4. Estatísticas anuais de deposição de novos modelos de proteínas no banco de dados PDB (*rcsb.org*). Atualmente, mais de 128 mil estruturas estão disponíveis à comunidade científica. Desde meados da década de 1980, o crescimento é exponencial e, atualmente, 10 mil novas deposições são feitas anualmente (linha preta). Até o final de 2016, 90% dessas estruturas (> 112.000) havia sido determinada por cristalografia de raios X (linha vermelha). De acordo com estatísticas obtidas em *biosync.sbkb.org.*, cerca de 80% da produção anual, desde 1995, deriva de dados coletados em fontes síncrotron (linha azul)

Proteínas de membrana são importantes sensores do meio externo, desencadeando cascatas de respostas intracelulares vitais para a sobrevivência de uma célula e sua função organizada em tecidos e órgãos. Dessa maneira, essa classe de proteínas é de grande interesse para o desenvolvimento de fármacos. Aproximadamente 30% do genoma humano (quase 10.000 genes) codifica para essa classe de proteínas, que por sua vez são alvos conhecidos de pelo menos 50% dos fármacos que estão mercado. Todavia, proteínas de membrana são extremamente difíceis de expressar e cristalizar e seus cristais são frequentemente pequenos e frágeis, de maneira que somente uma centena de estruturas únicas são conhecidas. Assim, há ainda um longo caminho a ser percorrido na área de biologia estrutural de proteínas de membrana, e a crescente demanda por experimentos de cristalografia deve ser acompanhada pelo aumento na oferta de tempo e qualidade de feixe de raios X. Assim, a construção de novos síncrotrons de última geração (tais como o Sirius) é uma demanda a ser atendida, especialmente em regiões do planeta onde, pela escassez de ofertas, teria o potencial de contribuir fortemente com o avanço científico e econômico.

André Luis Berteli Ambrosio é pesquisador vinculado ao Laboratório Nacional de Biociências (LNBio), junto ao Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM).

Kleber Gomes Franchini é professor titular do Departamento de Clínica Médica da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e diretor do Laboratório Nacional de Biociências (LNBio), associado ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

REFERÊNCIAS

1. Trinkaus, E. "Early modern humans". *Annual Review of Anthropology*, v. 34, n. 1, p. 207-230, 2005.
2. Sender, R.; Fuchs, S.; Milo, R. "Revised estimates for the number of human and bacteria cells in the body". *PLOS Biology*, v. 14, n. 8, p. e1002533, 2016.
3. Farrell, C. M. et al. "Current status and new features of the consensus coding sequence database". *Nucleic Acids Research*, v. 42, n. D1, p. D865-D872, 2014.
4. McLaren, C. E.; Brittenham, G. M.; Hasselblad, V. "Statistical and graphical evaluation of erythrocyte volume distributions". *The American Journal of Physiology*, v. 252, n. 4, p. H857-66, 1987.
5. Blake, C. C. F. et al. "Crystallographic studies of the activity of hen egg-white lysozyme". *Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, v. 167, n. 1009, 1967.
6. Willmott, P. *An introduction to synchrotron radiation: Techniques and applications*. 2011.

MATERIAIS SOB CONDIÇÕES EXTREMAS

Narcizo Marques Souza Neto
Ricardo Donizeth dos Reis

Condições extremas são aquelas atualmente consideradas como o limite, a fronteira do conhecimento. Com o avanço tecnológico mundial, o que é considerado um ambiente extremo hoje será em poucos anos algo convencionalmente obtido, com o desenvolvimento de condições experimentais para isso. Com a demanda mundial pelo desenvolvimento e entendimento de materiais com propriedades avançadas, ambientes extremos (de pressão, temperatura e campos elétrico e magnético) têm sido essenciais para suprir essa necessidade. Alguns exemplos de aplicação desses métodos na sociedade moderna vão desde otimizar processos de conservação de alimentos, passando por promover a cristalografia de algumas proteínas, otimizar propriedades de materiais magnéticos, supercondutores e/ou ferroelétricos para aplicações tecnológicas, entender efeitos geológicos com possíveis implicações catastróficas, até o desenvolvimento de novos materiais avançados possíveis apenas em ambientes extremos de outros planetas gigantes.

A pressão é provavelmente a variável termodinâmica com a maior amplitude no universo, oscilando de 10^{-32} atmosferas no espaço intergaláctico até 10^{31} atmosferas no centro de estrelas de nêutrons (Figura 1), tendo assim implicações em todas as áreas do conhecimento e nos mais diversos tipos de materiais avançados – desde os muito leves até os ultradensos. Na natureza são observadas pressões do tipo estática, como a encontrada no centro da Terra ou nas profundezas dos oceanos, e também pressões dinâmicas, como as causadas pelo impacto de meteoros ou de um terremoto que pode originar um tsunami.

Recentemente, se tornou possível, em laboratórios de ponta, usar técnicas de altas pressões para comprimir materiais até o ponto em que os espaçamentos entre os átomos sejam reduzidos por até dois fatores e as densidades aumentem mais de uma ordem de grandeza. Nessas densidades, as mudanças na estrutura eletrônica começam a influenciar nossas noções básicas de interações químicas e ligações atômicas (1). Em resumo, mudanças em estados eletrônicos ocorrem dramaticamente quando átomos são colocados perto uns dos outros. Há, ainda hoje, vários desafios para um completo entendimento de mecanismos físicos da matéria sob forte compressão: é possível prever e controlar o

movimento de elétrons para formar ligações sob pressão? Existem formas totalmente novas de ligações nesses regimes? Os materiais formados nessas condições terão propriedades físicas (eletrônica, magnética e supercondutora) únicas? Esses conhecimentos abrirão novas oportunidades no uso de condições termomecânicas extremas para projetar novas classes de materiais.

Estudar materiais sob condições extremas nos propicia entender uma enorme gama de fenômenos naturais e sintetizar novos materiais, além de possibilitar aplicações em tecnologias de defesa e de geração de energia. Neste artigo nos concentramos em alguns exemplos de áreas de estudos em condições extremas para as quais laboratórios síncrotrons têm grande potencial, considerando também a motivação da comunidade científica brasileira. Além da área de geociências, que tem sido a grande motivadora por desenvolvimentos técnicos em altas pressões e temperaturas nas últimas décadas – devido à necessidade de entender as propriedades dos componentes químicos presentes no interior da Terra nas suas condições naturais de altas pressões e temperaturas –, outras áreas como magnetismo e supercondutividade e materiais baseados em carbono, dentre outros materiais avançados, têm alavancado grande interesse mais recentemente visto o potencial destes para mudar completamente a sociedade e o mundo como conhecemos.

MAGNETISMO O ordenamento magnético de materiais é uma propriedade física normalmente bastante influenciada por altas pressões, visto que o contínuo aumento da densidade atômica por meio de uma pressão externa aplicada ao sólido magnético deve eventualmente culminar com a supressão de todas as formas de magnetismo no estado sólido. Isso se dá porque os elétrons no sólido precisam fazer uma escolha entre magnetismo ou ligações atômicas. No entanto, altas pressões podem por exemplo trazer íons 4f em terras raras tão próximos que as suas funções de onda resultarão na formação de

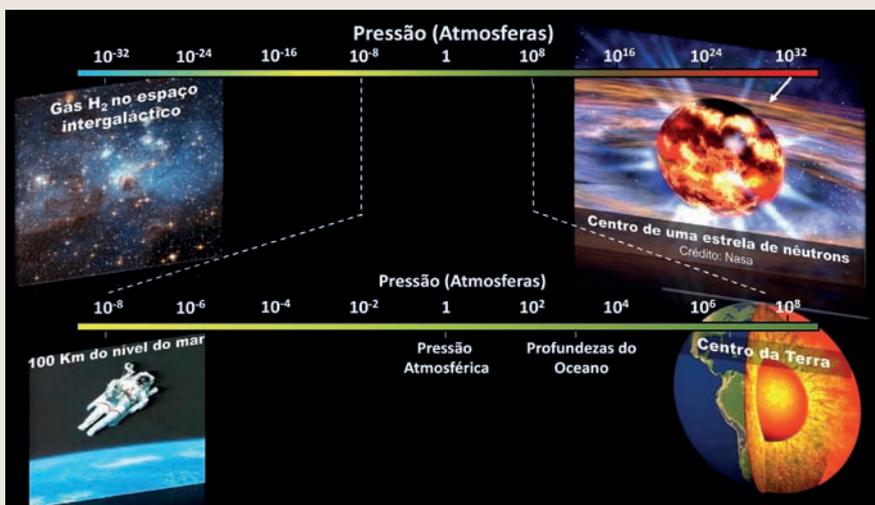


Figura 1. Variações de pressão observadas no universo.

bandas 4f. Durante esse processo de hibridização de bandas eletrônicas, as pressões não suficientes para destruir as propriedades magnéticas afetam fortemente as interações magnéticas de troca. Sejam relativas à interação direta, indireta, de super troca ou RKKY, altas pressões podem fortalecer ou enfraquecer a capacidade de um sólido apresentar alguma forma de magnetismo.

Um bom exemplo disso são os semicondutores ferromagnéticos baseados em európio (Eu) e elementos calcogênios (EuX; sendo X = O, S, Se, Te) (2). Quando sujeitos a altas pressões, a temperatura de ordenamento magnético sobe de 70 K até 200 K no caso de EuO, ou de 16 K até 290 K para o caso de EuS (3). Esse drástico aumento da temperatura de ordenamento magnético até muito próximo da temperatura ambiente (300 K), utilizando altas pressões, abre oportunidades para possíveis aplicações práticas em termos de dispositivos semicondutores baseados em um material ferromagnético, o que possibilitaria, por exemplo, dispositivos eletrônicos que combinariam as funções de processamento e armazenamento de informações de forma ultrarrápida. O entendimento completo do mecanismo que rege essa mudança no magnetismo somente foi possível, porém, utilizando a técnica de difração circular magnético como função da pressão aplicada, utilizando um laboratório síncrotron para sondar seletivamente as contribuições dos orbitais 5d e 4f como função da pressão aplicada (2).

SUPERCONDUTIVIDADE A descoberta do fenômeno da supercondutividade aconteceu em 1911, quando foi observado que em temperaturas mais baixas que 4 K o mercúrio conduzia eletricidade sem nenhuma resistência. Desde então, a busca por mecanismos que permitam aumentar essa temperatura de transição (T_c) de modo a aumentar o potencial de aplicabilidade desse fenômeno tornou-se um dos grandes desafios modernos na física. A descoberta de um material supercondutor em temperaturas próximas da ambiente mudaria completamente a sociedade moderna, visto que todas perdas de energia pelo efeito de resistência elétrica (seja em eletrodomésticos, motores, eletrônicos, indústrias, transportes etc.) seriam eliminados. Além de propiciar, por exemplo, equipamentos de ressonância magnética de muito mais alta performance a custos mais baixos.

Nessa área, a aplicação de pressão pode aumentar/diminuir instabilidades estruturais (presentes em todos os materiais supercondutores de alta T_c) promovendo variações nas propriedades básicas que determinam a supercondutividade em um material. A uma pressão alta o suficiente praticamente qualquer estrutura cristalina se torna instável e é transformada em uma estrutura de maior densidade e, frequentemente, de maior simetria. Por exemplo, dentre os elementos da tabela periódica a aplicação de pressão fez com que o número de elementos supercondutores aumentasse de 29 (a pressão ambiente) para 52 sob pressão aplicada.

Em supercondutores convencionais as vibrações na rede cristalina de um material ligam elétrons em pares, os quais podem fluir sem resistência. Em princípio, considera-se que os elementos mais leves sejam melhores candidatos a se tornarem supercondutores porque

os seus átomos podem vibrar em frequências mais altas, facilitando a supercondutividade a temperaturas mais elevadas. Nesse sentido, previa-se que alguns materiais como o hidrogênio teoricamente poderiam apresentar uma fase supercondutora em temperaturas tão altas quanto a temperatura ambiente (4). No entanto, a temperatura crítica mais elevada alcançada experimentalmente entre os materiais leves era de 39 K no diboreto de magnésio (MgB_2), que é bastante inferior à temperatura de 164 K reportada para os óxidos de cobre. Mais recentemente, Eremets (5) e seu grupo mostraram que os sulfetos de hidrogênio (H_2S), quando submetidos a 150 GPa, se tornam supercondutores abaixo de 203 K. Eles propõem que, sob pressão, o sulfureto de hidrogênio se decompõe e muda de H_2S para H_3S com o surgimento de supercondutividade convencional originada através das vibrações da rede cristalina. Tal descoberta nos remete à ideia de que pode ser possível conseguir um material supercondutor a temperatura ambiente desde que se aplique pressão alta o suficiente, uma vez que não existe limitação teórica para isso. Essa nova possibilidade tem renovado o interesse pela área de física com técnicas de altas pressões, visto o grande impacto que pode trazer à sociedade.

MATERIAIS BASEADOS EM CARBONO Nanotubos de carbono, grafeno, polímeros avançados, compostos medicamentosos, proteínas e outros, são exemplos de materiais baseados em carbono que têm alavancado grande interesse da comunidade científica devido às suas várias aplicações em diferentes áreas de grande importância para a sociedade. O efeito da pressão aplicada nas propriedades desses materiais tem atraído atenção na comunidade científica, já que algumas funcionalizações ou rotas de produção apenas podem ser acessadas em condições de alta pressão. Isso acontece em particular na cristalização e modificação de algumas proteínas sob efeito de pressão aplicada (6). O uso de altas pressões também tem auxiliado na compreensão seletiva de nanotubos de carbono com parede dupla e tripla, principalmente pelo grupo de pesquisa na Universidade Federal do Ceará (7, 8, 9). Estudos de medicamentos (como betacaroteno, ácido acetilsalicílico, dentre outros) nas condições de altas pressões também têm sido desenvolvidos recentemente por vários grupos no Brasil. Em relação aos materiais orgânicos, até mesmo o processamento de comida em “ultra altas pressões” tem atraído grande interesse desde a década de 1980 (10) e continua com grande atividade e implicações até hoje. Nessa área de materiais grande esforço é concentrado em pressões não tão extremas, com muitos estudos na faixa de até 30 GPa (300 mil atmosferas), uma vez que a estrutura cristalina desses compostos normalmente é destruída em altas pressões (o composto se transforma em amorfo).

Por outro lado, a pressão em conjunto com alta temperatura é também utilizada para sintetizar materiais ultraduros de forma única. Exemplos são os diamantes nanopolicristalinos sintetizados diretamente a partir de grafite, fulereno e grafeno (9, 11, 12), o que tem atraído grande interesse recentemente devido às suas propriedades (principalmente dureza) terem melhor performance que as dos dia-

mantas naturais. Esse material é também um exemplo de composto que, apesar de não ser encontrado no nosso planeta, possivelmente poderia ser comum em outros planetas maiores onde essas condições de pressão e temperatura são mais facilmente encontradas. O estudo de materiais similares a esse tem sido realizado no Brasil nas últimas décadas pelo grupo de altas pressões da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, onde o trabalho de João Alziro Herz da Jornada e seu grupo foi um precursor de altas pressões no Brasil. A utilização de técnicas de difração de raios X em laboratórios síncrotrons tem sido essencial para entender qual o comportamento cristalino desses materiais como função da pressão aplicada.

TÉCNICAS DE ALTAS PRESSÕES Os estudos de materiais em condições de altas pressões são conduzidos a partir de três principais classes de desenvolvimentos técnicos. O mais difundido entre eles baseia-se em colocar a amostra entre duas bigornas de diamante com uma ponta de área muito pequena. A uma dada força exercida sobre a bigorna, quanto menor a área da sua ponta maior será a pressão aplicada sobre a amostra (Figura 2). Outra estratégia comumente utilizada em processos de síntese em altas pressões é utilizar grandes prensas hidráulicas (14) para aplicar altas pressões em amostras de grandes dimensões (até alguns centímetros) utilizando uma grande força aplicada. Enquanto esses dois métodos são aplicados para estudar materiais sob condições estáticas de pressão aplicada, um terceiro método pode ser empregado para estudar materiais em condições dinâmicas de pressões aplicadas utilizando a incidência de ondas de choque, o que produz pressões de ordens de grandeza maior que nos dois primeiros métodos.

Células de bigorna de diamante (DAC, do inglês *diamond anvil cell*) têm impulsionado a área de altas pressões desde a década de 1980, sendo hoje possível alcançar pressões mais altas que as encontradas no

centro da Terra (365 GPa e 5500°C). Técnicas recentes, como o uso dos raios X para obter informações de estruturas eletrônicas, atômicas e magnéticas, adaptadas a aparatos experimentais com DAC, fornecem um bom nicho de pesquisa ainda pouco explorado no mundo. Para isso, o feixe de raios X pode incidir na amostra através dos diamantes ou através da gaxeta metálica (Figura 2). Em ambos os casos a limitação para atingir altíssimas pressões é o tamanho da focalização do feixe de raios X, que define quão pequena é a área da ponta do diamante que pode ser usada. No LNLS, atualmente, é possível usar feixes tão pequenos quanto 0.1 mm, o que deve permitir experimentos de até no máximo 80 GPa. Na futura fonte de luz síncrotron – Sirius – será possível atingir feixes tão pequenos quanto 80nm, o que possibilitará experimentos a pressões tão altas quanto os desenvolvimentos na técnica de células de diamante permitirem (hoje é possível atingir >800 GPa estaticamente com células de diamante).

Outro dispositivo utilizado para gerar altas pressões em laboratório é um arranjo de múltiplas bigornas em conjunto com uma grande prensa hidráulica (14), que possibilita experimentos nos quais o volume pressurizado é da ordem de centímetros cúbicos (células de bigorna de diamante, por sua vez, possuem volume pressurizado da ordem de dezenas de micrômetros cúbicos). Essa classe de equipamento é essencial para, por exemplo, produzir amostras em condições de altas pressões e temperaturas, como diamantes nanocristalinos (11). Como a definição de pressão é a relação da força pela área, para se atingir altas pressões em um grande volume é necessário aplicar uma grande força no sistema. Isso é possível usando prensas hidráulicas industriais de 1000 a 6000 toneladas (10 a 60 MN). Altas temperaturas são alcançadas através de um sistema de resistências elétricas em contato com um material condutor envolvendo a montagem da amostra. Além de uma pressão hidrostática, também é possível usar o mesmo arranjo para causar deformações e tensões na amostra (15). Em laboratórios

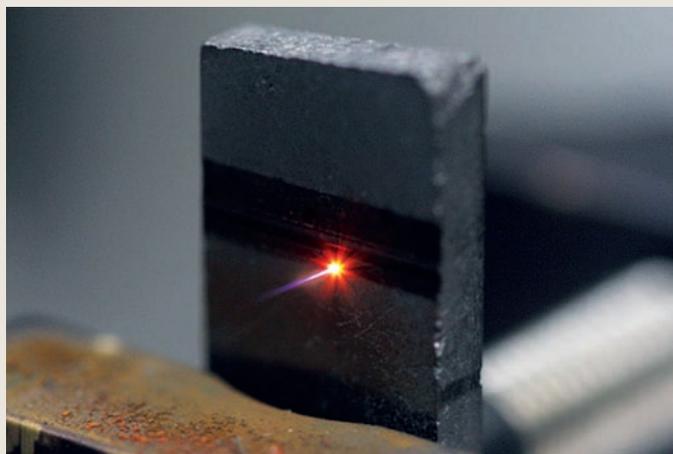
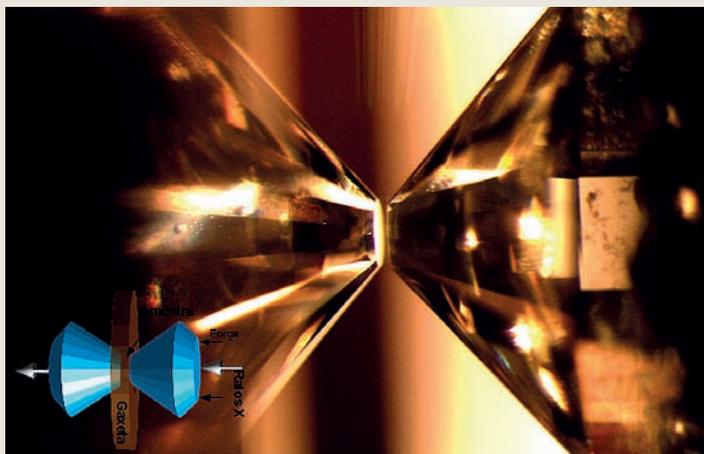


Figura 2. À esquerda, um esquema e foto de bigornas de diamante utilizadas para experimentos em altas pressões, onde a força é convertida em pressão numa área pequena nas pontas dos diamantes. À direita, foto de experimento conceito de onda de choque utilizando laser de alta potência e pulsos ultracurtos para induzir altas pressões e temperaturas na superfície de grafite

síncrotron, essa metodologia é empregada para acompanhar a síntese *in situ* de materiais sujeitos a altas pressões e temperaturas utilizando difração de raios X, bem como para a realização de experimentos de tomografia de raios X com resolução micrométrica de amostras sujeitas a altas pressões aplicadas (13).

Enquanto esses métodos para alcançar altas pressões na amostra estudada utilizam métodos de compressão estática, é também possível realizar experimentos de compressão dinâmica nos quais as altas pressões (e também as altas temperaturas) podem ser alcançadas por meio do impacto de ondas de compressão dinâmica ou ondas de choque, que são direcionadas ao material através de uma rápida deposição de energia – por meio de explosivos, lasers ou feixes de partículas. Esse método é baseado nas relações de Rankine-Hugoniot (16) que relacionam parâmetros dinâmicos com variáveis termodinâmicas. Nesses casos a taxa de deposição de energia irá determinar o máximo de pressão da onda de choque. O método de compressão dinâmica já demonstrou em laboratórios ser capaz atingir pressões e temperaturas mais altas que 1 TPa (=10⁷ atmosferas) e 50.000 K respectivamente (17).

Em pressões e temperaturas extremas, tais como as encontradas dentro de planetas e estrelas, materiais comuns formam novas fases com arranjos atômicos compactos e propriedades físicas intrigantes. A síntese e o estudo de novas fases da matéria em pressões acima de 100 GPa e temperaturas acima de 10000 K podem revelar detalhes funcionais dos interiores de outros planetas e estrelas, levando à descoberta de materiais com propriedades extraordinárias para aplicação cotidiana. Recentemente, um experimento de prova de conceito (esquematizado na Figura 2) realizado em parceria entre o LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) e o IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) mostrou ser possível gerar diamantes nano estruturados a partir de grafite comum usando ondas de choque geradas por um laser de alta potência e pulso ultracurto, que gerou uma pressão de 15 GPa e temperaturas de aproximadamente 2500°C (18).

Essas várias possibilidades de métodos e aplicações de técnicas de altas pressões, para o estudo de propriedades de materiais quando sujeitos a condições extremas, levou a equipe do LNLS a propor a construção de uma linha de luz para estudos em condições extremas na nova fonte de luz síncrotron, Sirius, como descrito a seguir.

LINHA DE CONDIÇÕES EXTREMAS A linha de condições extremas que está sendo construída no Sirius foi pensada de forma a aproveitar a baixa emitância da fonte, para permitir feixes de raios x focalizados a tamanhos entre 80 nanômetros até 5 micrômetros com um fluxo de fótons altíssimo (10¹³ fótons/s) chegando na amostra. Isso será essencial para possibilitar diversos experimentos em condições extremas de pressão e temperatura utilizando células de bigorna de diamante. Considerando as necessidades para a resolução de problemas científicos de fronteira em condições extremas, nessa linha de luz será possível utilizar vários tipos de técnicas de raios x nas condições extremas de pressão, temperatura e campo magnético, como esquematicamente apresentado na Figura 3.

As duas principais técnicas implementadas nessa linha são experimentos de difrção circular magnético e espectroscopia de absorção de raios X em condições de altas pressões (até 250 GPa), baixas temperaturas (1.6 K) e altos campos (11 T), e experimentos de difração de raios X em condições de altas pressões (> 400 GPa) e altas temperaturas (>6000 K) utilizando um feixe focalizado a tamanhos de até 80x80 nm². Essas duas técnicas serão fortemente correlacionadas visto que em materiais magnéticos, por exemplo, ambas são essenciais para entender a física dos materiais objetos de estudo (2). Outra técnica que está sendo implementada é a de espalhamento inelástico de raios X com resolução de energia média (0.4 eV) para sondar bordas de absorção de elementos leves (19, 20) como o boro, por exemplo, em condições de altas pressões em um material *bulk*. Tal técnica será essencial para toda a comunidade brasileira com interesse em materiais baseados em carbono, por exemplo, não somente em condições de altas pressões, mas também em condição ambiente. Por fim, o alto fluxo de fótons coerentes nessa linha de luz possibilitará utilizar a técnica de imagem por difração coerente (CDI) em amostras dentro de células de bigorna de diamante para sondar mapas de tensões nanométricas em cristais quando sujeitos a altas pressões (21, 22). A gama de possibilidades abertas com essas instrumentações deve certamente impulsionar a comunidade brasileira em altas pressões de forma singular.

É necessário ter em mente, no entanto, que um instrumento apenas não é suficiente para produzir resultados científicos inovadores. Para isso, são essenciais o envolvimento e a participação da comunidade científica. Nesse sentido, nos últimos anos, várias ações estratégicas têm sido realizadas na comunidade de altas pressões no Brasil: dois workshops internacionais foram realizados no LNLS, como tentativa para fomentar uma maior comunicação da comunidade brasileira nessa área, tendo em mente os grandes desafios atuais no mundo; um projeto INCT (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia) na área de altas pressões coordenado por João Alziro Herz da Jornada foi



Figura 3. Linha de condições extremas (EMA) no Sirius. Layout do projeto identificando as técnicas possíveis: difrção magnético, difração de raios X, raman de raios X e imagem por feixe coerente, sendo todas possíveis em condições de altas pressões utilizando células de bigorna de diamante

recomendado pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico); estão sendo organizados simpósios anuais da área de altas pressões dentro da reunião anual da SBPMat (Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais); a conferência internacional AIRAPT, a maior do mundo na área de altas pressões, será realizada no Rio de Janeiro, em 2019. Com todas essas iniciativas e com a abertura da linha de condições extremas no Sirius, em 2019, as comunidades brasileira e mundial poderão desfrutar de oportunidades únicas para resolver problemas científicos em condições extremas de forma nunca antes possível em outros lugares. Assim, essa nova linha de luz já começa a ser vista pela comunidade brasileira não apenas como uma grande oportunidade de pesquisa, mas também como um catalisador e elo de união para fomentar um grande futuro para a comunidade científica em condições extremas no Brasil.

Narcizo Marques Souza Neto é físico e pesquisador no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Recebeu em 2015 o prêmio Dale Sayers Award da sociedade internacional de XAFS.

Ricardo Donizeth dos Reis é físico, realizou as pesquisas de seu doutorado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e o seu estágio de pós-doutorado no Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids em Dresden, Alemanha.

REFERÊNCIAS

1. Ashcroft, N. W. *Proceedings of the International School of Physics Course CXLVII*, 2002.
2. Souza-Neto, N. M. et al. *Physical Review Letters*, v.102, 057206, 2009.
3. Rupperecht, K. Tese de doutorado, 2004.
4. Ashcroft, N. W. *Physical Review Letters*, v.21, n.26, p.1748-1749, 1968.
5. Drozdov, A. P. et al. *Nature*, 525, p.73-76, 2015.
6. Fourme et al. *Journal of Synchrotron Radiation* 18, p. 31-6, 2011.
7. Andrade et al. *Journal of Physical Chemistry*, 119, p. 10669-76, 2015.
8. Alencar et al. *Journal of Physical Chemistry*, 118, p. 8153-8, 2014.
9. Lim et al. *Nature Communication* 4, 1556, 2013.
10. Hendrickx and Knorr. *Ultra high pressure treatment of foods*, Springer US, 2001.
11. Irifune, et al. *Nature*, 421, 600, 2003.
12. Dubrovinskaia et al. *Diamond & Related Materials*, 14, 16, 2005.
13. Y. Wang et al. *Review of Scientific Instruments*, 76, 073709, 2005.
14. Liebermann, R. C. *High Pressure Research*, 31, 493, 2011.
15. Wang et al. *Review of Scientific Instruments*, 74, 3002, 2003.
16. Mitchell and Nellis. *Journal of Chemical Physics*, 76, 6273, 1982.
17. McWilliams et al. *Science*, 338, 1330, 2012.
18. Maia F. C. B. et al. *Scientific Reports* 5, 11812, 2015.
19. Mao, W. L. et al. *Science*, 302, 425, 2003.
20. Sahle et al. *Journal of Synchrotron Radiation*, 24, p. 269-275, 2017.
21. Robinson, I.; Harder, R. *Nature Materials*, 8, 291, 2009.
22. Yang, W. et al. *Nature Communications* 4, 1680, 2013.

NOVOS MATERIAIS

Eduardo Granado

Uma parte relevante da pesquisa com luz síncrotron é realizada em novos materiais. Desde os tempos mais remotos até a atualidade, o progresso de civilizações e nações tem sido em boa parte ancorado na descoberta ou desenvolvimento de materiais que permitam a criação de tecnologias visando ganhos de eficiência em processos já existentes ou ainda de novos processos que sequer poderiam ser vislumbrados anteriormente. Alguns exemplos clássicos são o desenvolvimento do bronze no milênio 4 a.C., possibilitando ferramentas e armas mais duras e resistentes; e do concreto na Roma Antiga, que permitiu a construção de novas estruturas. Exemplo mais recente foi a descoberta, com a participação do físico brasileiro Mário Baibich, da magnetorresistência gigante – em outras palavras, de uma resistência elétrica fortemente dependente do campo magnético, em multicamadas de filmes finos magnéticos de Fe e Cr (1). Esse achado desencadeou uma intensa atividade de pesquisa que culminou no desenvolvimento de dispositivos de memória magnética mais compactos, levando à atual miniaturização de dispositivos eletrônicos cujo símbolo mais emblemático são os *smartphones*.

No desenvolvimento de novos materiais modernos, a caracterização das estruturas geométricas formadas pelas ligações dos átomos com seus vizinhos e a dinâmica de vibração dessas ligações químicas na escala atômica (da ordem de 10^{-10} m), seus agrupamentos e conformações moleculares em escala nanométrica (10^{-8} - 10^{-9} m), sua microestrutura (10^{-5} - 10^{-7} m), bem como o conhecimento das energias dos elétrons que compõem o material (i.e., sua estrutura eletrônica), são de grande importância para a compreensão das propriedades dos materiais e otimização para uma determinada aplicação. Para isso, experimentos envolvendo técnicas de espalhamento, difração e absorção da luz síncrotron pelos materiais são essenciais.

Desde o início da operação do laboratório em 1997, usuários do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) têm produzido um grande número de estudos em novos materiais. Tais pesquisas envolvem, por exemplo, materiais bidimensionais ou com superfície nanoestruturada, óxidos cerâmicos, ligas metálicas, compostos intermetálicos, bem como nanopartículas de diversas composições, formas e tamanhos, apresentando uma gama de propriedades com potenciais aplicações tecnológicas e/ou fenômenos interessantes que em muitos casos ainda não foram inteiramente compreendidos. Considerando o grande número de materiais estudados e grupos de pesquisa envolvidos, não é possível neste texto fazer justiça e mencionar todos, ou sequer um número significativo de contribuições relevantes feitas por usuários do LNLS nos últimos anos. Ainda assim, uma pequena amostra de estudos publicados em 2016 nos permite ter uma visão, mesmo que limitada, das atividades na área.

MEMBRANAS Materiais na forma de membranas podem ter importantes aplicações tecnológicas. Exemplos são estruturas à base de antimônio, que têm propriedades ópticas e eletrônicas específicas com possíveis aplicações na fabricação de detectores ou câmeras de radiação infravermelha ou mesmo em eletrônica de alta velocidade. Para que tais aplicações se concretizem, membranas de compostos com antimônio devem ser “transportadas” do substrato sobre o qual foram originalmente produzidas para um outro substrato conveniente para cada aplicação. Por exemplo, para uso em sensores de infravermelho, é conveniente que o substrato empregado seja silício, que é transparente para esse tipo de radiação. Recentemente, Zamiri e colaboradores demonstraram, pela primeira vez, a possibilidade de se transportar membranas a base de Sb para novos substratos (2). Entretanto, ao se soltar as membranas sobre um novo substrato, considera-se a possibilidade delas enrugarem ou dobrarem, produzindo tensões locais que podem alterar significativamente as propriedades do material. Para averiguar esse ponto, medidas de difração de raios X com luz síncrotron foram realizadas no LNLS em algumas membranas transferidas para diferentes substratos. Com base nesses resultados, concluiu-se que as transferências das membranas ocorrem com um mínimo de relaxação elástica e sem modificar a estrutura ou degradar a qualidade cristalina dos filmes estudados (2).

ÓXIDOS CERÂMICOS compõem uma vasta classe de materiais com propriedades fascinantes que vão desde isolantes ferroelétricos utilizados, por exemplo, em chips de cartão de crédito, até supercondutores, que podem conduzir eletricidade sem nenhuma perda e “expulsar” qualquer campo magnético do interior do material. A rica gama de fenômenos encontrada nesse tipo de material é consequência da variedade de cátions que podem ser misturados ao oxigênio e das várias e flexíveis estruturas atômicas que podem se formar. Uma estrutura particularmente comum e flexível é chamada de perovskita (Figura 1), com fórmula química ABO_3 , onde A e B são cátions. Nessa estrutura,

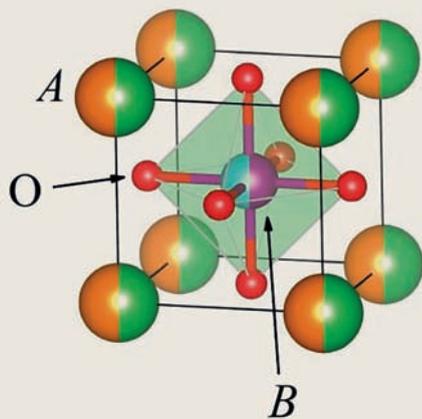


Figura 1. Unidade de repetição (célula unitária) de uma estrutura perovskita com fórmula química geral ABO_3 . Em um material real, essa unidade é repetida indefinidamente nas três dimensões, formando uma estrutura sólida. Adaptada de (6)

o sítio B geralmente é ocupado por íons de metal de transição (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, etc) e cercado por um octaedro de oxigênios, enquanto o sítio A é ocupado por cátions maiores, como alcalinos terrosos (Ca, Sr, Ba, etc). A flexibilidade dessa estrutura deriva do fato dos octaedros de oxigênio poderem se rotacionar ou distorcer acomodando da melhor maneira possível cátions A e B de diferentes tamanhos. Diversos grupos de pesquisa têm utilizado as técnicas disponíveis no LNLS para investigar os detalhes da estrutura atômica ou eletrônica de óxidos com estrutura-base do tipo perovskita ou alguma de suas variantes. Por exemplo, algumas perovskitas com deficiência de oxigênio possuem alta mobilidade desses íons em sua estrutura e podem ser utilizadas no desenvolvimento das chamadas células de combustível em estado sólido, fornecendo uma alternativa viável para produção de energia elétrica a partir da conversão de gases hidrogênio e oxigênio em água. Alguns compostos nessa categoria estudados recentemente no LNLS foram $La_{6,4}Sr_{1,6}Cu_8O_{20\pm\delta}$, $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-y}Fe_yO_3$ e $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ (3). Outros estudos de usuários do LNLS são realizados, por sua vez, em perovskitas com propriedades magnéticas complexas e em alguns casos também acopladas a propriedades elétricas, como Sr_2CrReO_6 , La_2NiMnO_6 , Sr_2FeIrO_6 e $La_{0,225}Pr_{0,4}(Ca_{1-x}Sr_x)_{0,375}MnO_3$ (4).

NANOPARTÍCULAS Vale mencionar a intensa e contínua atividade no desenvolvimento de novos materiais sintetizados na forma de nanopartículas, cujas formas e tamanhos podem ser investigados com luz síncrotron e suas propriedades moldadas à aplicação desejada. Por exemplo, Souza e colaboradores mostraram que nanopartículas de NbO_2OH , cuja forma foi investigada a partir de experimentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos, podem ser preparadas de forma a absorver radiação UV eficientemente, sendo utilizado como um protetor solar para o polipropileno, um polímero vastamente utilizado na indústria.

Eduardo Granado, docente do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), foi pesquisador do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) entre 2002 e 2003, atuando também como pesquisador colaborador do LNLS entre 2004 e 2014.

REFERÊNCIAS

1. Baibich, M. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
2. Zamiri, M. *et al.* *PNAS* 16, E1 (2016).
3. Macias, M. A. *et al.* *Solid State Ionics* 288, 68 (2016). Gómez, A. M. ; Sacanell, J. ; Levya, A. G. ; Lamas, D.G. *Ceramics International* 42, 3145 (2016). Acuña, L.M. ; Muñoz, F. F. ; Fuentes, R.O. *J. Phys. Chem. C* 120, 20387 (2016).
4. Orlando, M. T. D. *et al.* *J. All. Comp.* 687, 463 (2016). Barbosa, D. A. B. *et al.*, *J. All. Comp.* 663, 899 (2016). Bufaiçal, L. *et al.*, *Mat. Chem. Phys.* 182, 459 (2016); Eslava, G.G. *et al.* *Phys. Lett. A* 380, 3107 (2016).
5. S.D. Souza *et al.* *RSC Adv.* 6, 5040 (2016).
6. Kaneko, U.F. “Transições de fase e flutuações eletrônicas em pnictídeos a base de ferro” Tese de doutorado, IFGW/Unicamp (2017).

ESTUDOS XAFS EM CATÁLISE

Félix G. Requejo

O conhecimento da estrutura e da eletrônica dos catalisadores em nível atômico é essencial para entender seu comportamento e adaptar suas propriedades, o que facilita o desenvolvimento de materiais ativos, seletivos e estáveis para aplicações reais. Além disso, as estruturas atômica e eletrônica de diferentes elementos químicos em um catalisador são propensas a mudar durante o processo catalítico e precisam ser determinadas em suas condições de trabalho (*in situ*).

As técnicas baseadas em absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray absorption based techniques*) possuem seletividade atômica e alta sensibilidade espacial ao redor do elemento absorvente. Especificamente, a espectroscopia de absorção de raios X na região próxima à borda (XANES, do inglês *X-ray absorption near edge structure*) é uma poderosa ferramenta para a caracterização de impressões digitais e muito sensível ao mapeamento seletivo químico para determinar a densidade de estados eletrônicos desocupados, estado médio de oxidação ou transferência de carga. Por outro lado, de forma complementar, a estrutura fina da absorção de raios X na região estendida (EXAFS, do inglês *extended X-ray absorption fine structure*) é reconhecida como uma ferramenta de primeira importância para o estudo de aspectos estruturais em sistemas de ordem de curto alcance, amorfos ou nanomateriais (1,2) como no caso de catalisadores heterogêneos (3,4) para determinar distâncias interatômicas, distúrbios térmicos e estruturais, e tipo e número de vizinhos próximos para um determinado elemento químico. Hoje, há um número crescente de linhas de luz dedicadas à XAS com resolução de tempo usando a técnica de dispersão de energia EXAFS (EDE) ou a técnica Quick-EXAFS, essencial para reduzir o tempo de coleta de dados, possibilitando estudos com resolução temporal de processos dinâmicos, como reações catalíticas (5).

As nanopartículas bimetálicas são particularmente úteis como catalisadores, devido às suas características eletrônicas e estruturais únicas conferidas pela mistura atômica de dois ou mais elementos em nanoescala. Tais características, por sua vez, são consequentes para taxas de rotatividade e seletividades em reações tão diversas quanto a oxidação de CO (6) desidrogenação de alceno (7) e redução de NO_x (8).

Em um estudo recente (3), Iglesia e colaboradores desenvolveram um procedimento geral para o encapsulamento de nanopartículas bimetálicas altamente dispersas (1-2 nm), uniformemente distribuídas em tamanho e composição, dentro de espaços vazios do zeólito LTA, a partir de uma técnica de síntese hidrotérmica assistida por ligante. Para isso, foram caracterizadas amostras com nanopartículas bimetálicas AuPd, AuPt e PdPt e uma variedade de composições de metais, sintetizadas para demonstrar a ampla aplicabilidade da técnica.

Tais sinergias bimetálicas também trazem benefícios auxiliares (9): um segundo metal pode auxiliar a redução de outro (10), inibir a sinterização durante tratamentos térmicos (11) ou enfraquecer os efeitos do bloqueio de local por átomos de S ou outros titulantes (12). Essas consequências podem refletir efeitos de ligante, que levam um elemento a influenciar as propriedades eletrônicas de outro (13), ou efeitos de conjunto causados pela diluição de domínios monometálicos (14). A separação de tais efeitos em seus componentes causais requer a síntese de partículas uniformes em composição e tamanho (14), um objetivo difícil de ser alcançado devido à escassez de estratégias sintéticas efetivas e gerais.

Otto e colaboradores (3) apresentam uma forma alternativa para a síntese de pequenos aglomerados bimetálicos, de tamanho e composição uniformes, nos cristais de zeólita LTA, uma estrutura com aberturas muito pequenas para permitir a troca de precursores. Essa estratégia sintética geral é estudada para uma gama de composições AuPd, AuPt e PdPt. Ao fazê-lo, é possível estender técnicas que utilizam ligantes de proteção para estabilizar precursores de cátions metálicos contra precipitação prematura como metais coloidais de oxihidróxidos, nas condições hidrotérmicas necessárias para cristalizar estruturas de zeólito (15,16). A cristalização hidrotérmica de LTA, na presença de precursores ligados de dois elementos diferentes, leva à formação de aglomerados bimetálicos quase monodispersos (1-2 nm). Esses aglomerados expõem superfícies sem detritos sintéticos, após tratamentos térmicos sequenciais em O₂ e H₂, sem comprometer a cristalinidade do LTA. A natureza bimetálica dos aglomerados foi demonstrada por espectroscopia de absorção de raios X e confirmada pelo espectro infravermelho de CO quimissorvido.

Espectros de absorção de raios X (XAS) foram adquiridos no modo de transmissão na borda Au-L3 (11,919 eV), na borda Pd-K (24,350 eV) e na borda Pt-L3 (11,564 eV) (17) usando o XDS e linhas de luz XAFS-2 do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). Dois monocromadores foram utilizados: um cristal Si (311) para a borda Pd-K e um cristal Si (111) para as bordas Pt-L3 e Au-L3. As intensidades foram medidas com três câmaras de ionização sequenciais preenchidas com misturas de N₂ e Ar à temperatura ambiente e 1 bar de pressão. As energias de fótons foram calibradas usando uma fina película metálica (Au, Pd ou Pt) colocada entre a segunda e a terceira câmaras de ionização.

Os espectros XAS foram medidos para nanopartículas AuPd e PdPt em zeólitos Na LTA. A concentração nominal em cada amostra foi de 50% para Au e Pd na primeira amostra e 65% e 35% para Pd e Pt, respectivamente, na segunda amostra (amostras Au50Pd50NaLTA e Pd65Pt35NaLTA, respectivamente). Os espectros foram coletados na borda de absorção para cada metal (Figura 1). As amostras foram tratadas em fluxo de 10% de H₂/Ar a 573 K durante 1 hora e arrefecidas até a temperatura ambiente sob fluxo de Ar. Eles foram então transferidos em um cobertor Ar e depois armazenados na atmosfera Ar usando células hermeticamente fechadas com janelas Kapton, sendo os espectros XAS coletados

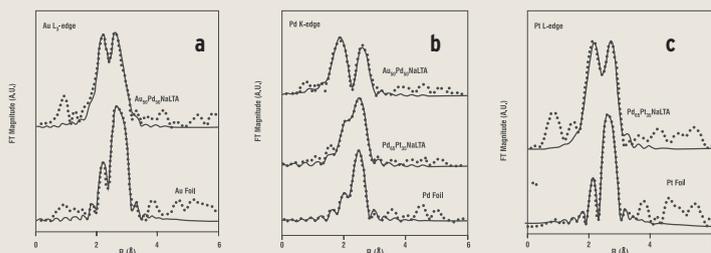


Figura 1. a) Transformadas de Fourier (FT) das EXAFS ponderadas com k^3 e suas correspondentes configurações de dispersão única para AuPd100-nNaLTA e Au foil medidas na borda Au-L3; b) Idem a) para Au50Pd50NaLTA, Pd65Pt35NaLTA e folha de Pd medida no limite Pd-K e c) idem a) para Pd65Pt35NaLTA e Pt foil medidas no limite Pt-L3. Linhas pontilhadas, dados experimentais; linhas sólidas, dados instalados. Os espectros de absorção de raios X foram recolhidos à temperatura ambiente sob 100 kPa Ar após o tratamento com H₂

à temperatura ambiente em seguida. Os números de coordenação (N), as distâncias interatômicas (d) e os fatores Debye-Waller (σ^2) foram obtidos a partir de regressões não-lineares dos dados transformados de Fourier.

XAS foi utilizada para testar a extensão da mistura de metais em amostras bimetalicas. Os resultados de EXAFS permitem uma análise detalhada para ambas as amostras para determinar o número e a composição dos átomos que envolvem cada elemento absorvente. Esses dados confirmam o tamanho pequeno e a uniformidade composicional das amostras bimetalicas preparadas pelos procedimentos aqui relatados. Os dados de EXAFS analisados a partir da transformada de Fourier ponderados em k^3 e seus respectivos ajustes regredidos são mostrados para amostras bimetalicas e folhas de referência nas bordas Au-L3, Pd-K e Pt-L3 na Figura 1a, b e c, respectivamente. Todos os resultados ajustados são mostrados na Tabela 1.

Em resumo, os resultados descrevem a síntese de clusters bimetalicos de tamanho e composição bem definidos, permitindo estudos rigorosos por XAS de catalisadores de nanopartículas ligadas, mesmo em condições que favorecem fortemente a aglomeração de metais. Tais estudos podem combinar as propriedades bem conhecidas de seleção de tamanho de reagente de zeólitos de poros pequenos com a catálise sinérgica de clusters bimetalicos para aplicações customizadas desses materiais. A aplicação bem-sucedida dessa técnica a uma variedade de pares e composições metálicas nos leva a prever que pode ser aplicado de forma análoga a qualquer combinação de metais (Au, Pd, Pt, Ir, Ag, Rh) e zeólitos (LTA, MFI) para as quais técnicas de encapsulamento hidrotérmico monometálicas foram desenvolvidas.

Félix G. Requejo é pesquisador do Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) e docente de física da Universidade Nacional de La Plata, Argentina.

Tabela 1 - Parâmetros das linhas de dipolo

Sample	Edge	Scatterer	N ^a	D (Å) ^b	σ^2 (Å ²) ^c
Au50Pd50NaLTA	Au-L3	Au	6 (1)	2.73 (2)	0.011 (4)
		Pd	3.2 (8)	2.73 (1)	0.008 (2)
	Pd-K	Au	5 (1)	2.73 (1)	0.008 (2)
		Pd	3.1 (7)	2.69 (1)	0.007 (1)
Pd65Pt35NaLTA	Pd-K	Pd	4.4 (4)	2.74 (1)	0.008 (1)
		Pt	4.0 (3)	2.73 (1)	0.008 (1)
	Pt-L3	Pd	4 (1)	2.73 (1)	0.008 (1)
		Pt	5 (1)	2.72 (1)	0.008 (1)

Tabela 1. Números de coordenação, distâncias interatômicas e fatores de Debye-Waller derivados de ajustes únicos de dispersão dos espectros EXAFS para as nanopartículas bimetalicas encapsuladas com zeólito. a) Número médio de coordenação do elemento absorvente. b) Distância interatômica. c) Fator Debye-Waller. Os valores entre parênteses indicam o erro no último dígito

REFERÊNCIAS

- Acebron, M.; Herrera, F.; Mizrahi, M.; Navio, C.; Bernardo-Gavito, R.; Granados, D.; Requejo, F.;G.; Juarez, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, p. 1999-2007, 2017.
- Attia, Y.;A.; Buceta, D.; Requejo, F.;G.; Giovanetti, L. J.; López-Quintela, M. A. *Nanoscale*, 7, p. 11273-11279, 2015.
- Otto, T.; Ramallo-López, J.;M.; Giovanetti, L. J.; Requejo, F. G.; Zones, S. I.; Iglesia, E. *Journal of Catalysis*, 342, p. 125-137, 2016.
- Anunziata, O. A.; Beltramone, A. R.; Martinez, M. L.; Giovanetti, L. J.; Requejo, F. G. *Applied Catalysis A: General*, 397(1-2), p. 22-26, 2011.
- Teixeira da Silva, V.; Sousa, L. A.; Amorim, R. M.; Andrini, L.; Figueroa, S. J.; Requejo, F. G.; Vicentin, F. C. *J. Catalysis*, 279(1), p. 88-102, 2011.
- Yu, W.-Y.; Zhang, L.; Mullen, G. M.; Henkelman, G.; Mullins, C. B. *J. Phys. Chem. C*, 119, p. 11754-11762, 2015.
- Serrano-Ruiz, J. C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. *J. Catal.*, 246, p. 158-165, 2007.
- Wolf, R.M.; Siera, J.; Vandelft, F.; Nieuwenhuys, B. E. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 87, p. 275-289, 1989.
- Riahi, G.; Guillemot, D.; Polisset-Thfoin, M.; Khodadadi, A. A.; Fraissard, J. *Catal. Today*, 72, p. 115-121, 2002.
- Zhang, Z.; Sachtler, W. M. H.; Suib, S. L. *Catal. Lett.*, 2, p. 395-402, 1989.
- Rades, T.; Pak, C.; Polisset-Thfoin, M.; Ryoo, R.; Fraissard, J. *Catal. Lett.*, 29, p. 91-103, 1994.
- Wada, T.; Kaneda, K.; Murata, S.; Nomura, M. *Catal. Today*, 31, p. 113-120, 1996.
- Paál, Z.; Wootsch, A.; Teschner, D.; Lázár, K.; Sajó, I. E.; Gyorffy, N.; Weinberg, G.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *Appl. Catal. A*, 391, p. 377-385, 2011.
- Kunz, S.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. C*, 118, p. 7468-7479, 2014.
- Choi, M.; Wu, Z.; Iglesia, E. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, p. 9129-9137, 2010.
- Otto, T.; Zones, S. I.; Iglesia, E. *J. Catal.*, 339, p. 195-208, 2016.
- Bearden, J. A. *Rev. Mod. Phys.*, 39, p. 78-124, 1967.

UM MUNDO PEQUENO PARA O HOMEM, UM SALTO GIGANTE PARA A CIÊNCIA

Carlos Sato Baraldi Dias
Mateus Borba Cardoso

O desenvolvimento da ciência sempre caminhou lado a lado com a nossa capacidade de ver o nunca visto. Para isso, podemos facilmente nomear inúmeros avanços no desenvolvimento de diferentes microscópios, com seus poderes distintos para observar fenômenos diversos do mundo pequeno. No entanto, o prêmio Nobel de química de 2014 demonstrou a importância do desenvolvimento de microscópios capazes de ver o interior do ambiente celular, respondendo dessa forma a questões dos componentes fundamentais da vida. O trabalho desenvolvido pelos laureados empurrou até o limite o que conhecemos como microscopia óptica e representou um salto gigante na grandeza conhecida como resolução.

Hoje, o avanço mais promissor em direção a uma maior resolução reside no desenvolvimento de microscópios de raios X. Assim como a própria luz, raios X são ondas eletromagnéticas, mas capazes de revelar estruturas menores do que os microscópios à base de luz atuais. A única desvantagem até agora é que eles ainda estão sendo desenvolvidos e construídos, como é o caso do novo laboratório brasileiro de luz síncrotron, o Sirius, que terá o microscópio de raios X mais brilhante do mundo.

Não há dúvidas de que o desenvolvimento desses microscópios continuará empurrando o limite de quão pequeno podemos ver, mas também nos dará a compreensão de quão pequeno podemos construir. Esses microscópios serão os primeiros a nos permitir a visualização direta do mundo nano e são a ferramenta que falta para o próximo avanço no nanodesign das coisas. Hoje em dia, somos capazes de produzir e desenvolver nanoestruturas com características muito precisas e específicas, mas ver diretamente essas nanoestruturas em ação ainda é um processo difícil, restrito mais pelo microscópio do que pela nanoestrutura. Um microscópio de raios X, no entanto, terá o poder de aumentar a resolução, abrindo essa nova janela para o mundo nano.

Já existem alguns exemplos que demonstram a capacidade de um microscópio de raios X. Em um trabalho realizado por Xiaohui Zhu e colaboradores (1), eles usaram um microscópio de raios X para olhar dentro de uma bactéria e caracterizar seu sentido magnético. É verdade que esse sentido magnético não tem paralelo com nenhum dos sentidos humanos, mas podemos imaginar que essas bactérias carregam uma das mais pequenas bússolas encontradas na natureza, permitindo que ela sinta o campo magnético

em seus arredores. Sem dúvida, ainda estamos longe de desenvolver um sentido magnético nosso, mas essa experiência usando um microscópio de raios X permitiu a imagem direta das nano bússolas funcionais chamadas magnetossomas dentro das bactérias, como mostrado na Figura 1.

Essa técnica utilizada pelos pesquisadores é chamada de pictografia (do grego, que significa dobrar), um tipo de microscopia de raios X conhecido como espalhamento coerente ou imagem sem lente. Isso significa que, em vez de usar a lente para aproveitar a luz espalhada por um objeto, precisamos usar um algoritmo de computador para simular a lente e obter a imagem final. Essa ideia de substituir a lente por um computador pode ser muito simples, mas essa conquista somente foi possível graças ao computador de poder sem precedentes que agora temos disponível. Considere que os computadores usados no programa Apollo eram menos poderosos do que os celulares atuais, ao mesmo tempo que os melhores clusters de computadores de hoje ainda dificultam o trabalho das lentes.

No entanto, a cada dia, há melhorias nos algoritmos tornando-os mais eficientes e alcançando resultados que são superiores não somente em resolução, mas também para a obtenção de informações adicionais, como a composição química da imagem. Ou seja, além de uma resolução aumentada, os raios X alcançou especificidade química, o que de maneira prática significa que pode rastrear elementos específicos, facilitando a visualização desses elementos. Explorando essa possibilidade, Xiaohui Zhu e seus colaboradores puderam usar o mesmo microscópio de raios X para ir mais longe e caracterizar a composição química de magnetossomas individuais, conforme mostrado na Figura 2.

Com base no mapeamento químico, ajustando os raios X para rastrear o elemento de ferro, os autores concluíram que os magnetossomas são compostos de nanocristais de óxido de ferro. Essa capacidade de escolher qualquer elemento abre muitas possibilidades, mas os raios X permitem muito mais. Por exemplo, um olhar

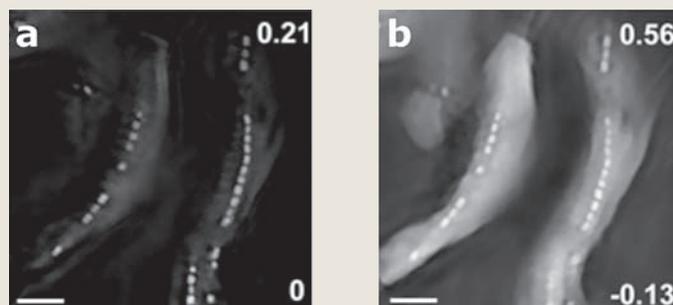


Figura 1. Micrografias de raios X de bactérias magnetostáticas. A barra branca representa 150 nm. a) Contraste de absorção mostra a diferença na densidade eletrônica, ideal para distinguir regiões difíceis e densas; b) Contraste de fase mostra a diferença no caminho óptico, ideal para imagens de regiões de baixa densidade. Adaptado de (1)

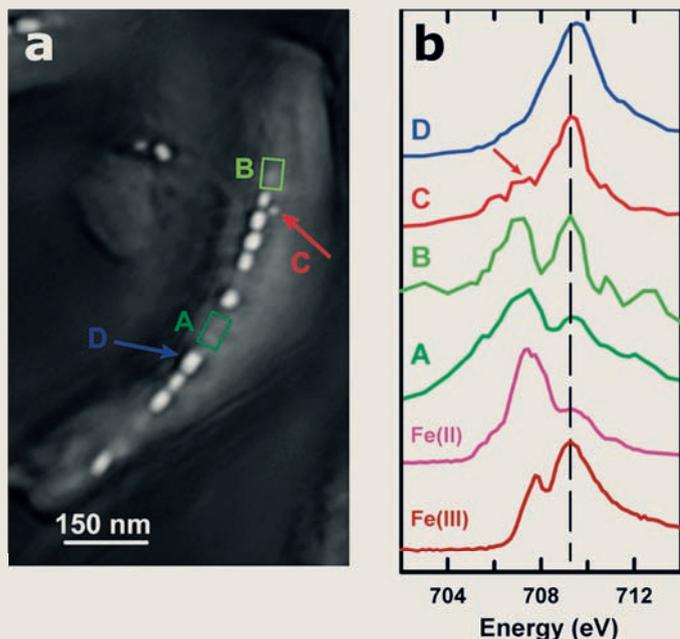


Figura 2. Análises espectroscópicas de raios X para caracterização química e magnética. a) Micrografia de raios X de bactérias magnetostáticas; b) O espectrograma de raios X das diferentes posições mostrado em a) juntamente com dois padrões de ferro usados para comparação. Adaptado de (1)

mais apurado, em como esses mesmos raios X interagem com um átomo, permite a compreensão de seus átomos circundantes e vizinhos. Essa técnica, conhecida como espectroscopia de raios X, não é nova e é amplamente utilizada. No entanto, a possibilidade de criar um microscópio espectroscópico de raios X de alta resolução capaz de gerar imagens químicas precisas é algo sem precedentes e, ainda assim, é apenas um vislumbre do que os microscópios de raios X em desenvolvimento alcançarão.

À medida que avançamos, aprofundando a imagem do mundo nano, o recente casamento entre espectroscopia e dispersão permitiu a visualização e o desenvolvimento em nanomateriais biológicos (2, 3), químicos (4, 5), magnéticos (6), ferroelétricos (7), complexidade além de tudo o que temos hoje em dia (8). Eventualmente, o novo síncrotron brasileiro Sirius será, como o nome sugere, o mais brilhante de todos e, assim, representará um grande salto ao revelar os pequenos mundos à nossa volta.

Carlos Sato Baraldi Dias é físico, pesquisador no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

Mateus Borba Cardoso é químico, pesquisador no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

REFERÊNCIAS

1. Zhu, X. *et al.* "Measuring spectroscopy and magnetism of extracted and intracellular magnetosomes using soft X-ray ptychography". *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 201610260 (2016). doi:10.1073/pnas.1610260114
2. Fan, J. *et al.* "Single-pulse enhanced coherent diffraction imaging of bacteria with an X-ray free-electron laser". *Sci. Rep.* 6, 34008 (2016).
3. Giewekemeyer, K. *et al.* "Quantitative biological imaging by ptychographic x-ray diffraction microscopy". *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107, 529-534 (2010).
4. Deng, J. *et al.* "Simultaneous cryo X-ray ptychographic and fluorescence microscopy of green algae". *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 112, 2314-9 (2015).
5. Shapiro, D. A. *et al.* "Chemical composition mapping with nanometre resolution by soft X-ray microscopy". *Nat. Photonics* 8, 765-769 (2014).
6. Tripathi, A. *et al.* "Dichroic coherent diffractive imaging". *Proc. Natl. Acad. Sci.* 108, 13393-13398 (2011).
7. Hruszkewycz, S. O. *et al.* "Imaging local polarization in ferroelectric thin films by coherent X-ray bragg projection ptychography". *Phys. Rev. Lett.* 110, 1-5 (2013).
8. Holler, M. *et al.* "High-resolution non-destructive three-dimensional imaging of integrated circuits". (2017). doi:10.1038/nature21698

A MATÉRIA MOLE E A LUZ SÍNCROTRON

Watson Loh
Nádyá Pesce da Silveira

Com o advento da nanociência e da nanotecnologia, o mundo científico passou a utilizar mais o conceito de matéria mole – *soft matter* na língua inglesa. Essa nomenclatura é utilizada há décadas pelos cientistas que realizam pesquisas em ciência básica envolvendo materiais moleculares das mais diversas origens. Trata-se de materiais que se auto-organizam, como resultado de interações físicas não-covalentes, originando sistemas químicos de grande interesse biomédico e tecnológico, na forma de materiais funcionais (1). De acordo com De Gennes (2), prêmio Nobel de física em 1991, a matéria mole se caracteriza pelo fato de, em sofrendo pequenas modificações químicas, apresentar grandes mudanças em suas características mecânicas. A matéria mole também se caracteriza por apresentar flutuações térmicas em temperaturas próximas da temperatura ambiente. Originalmente, os principais materiais envolvidos no conceito de matéria mole são polímeros, cristais líquidos e surfactantes, todos classificados como sistemas coloidais (2). Costumamos relacionar com a matéria mole os sistemas moleculares ou supramoleculares que são capazes de responder a estímulos externos de diferentes naturezas, tais como pressão, temperatura e pH, dentre outros.

Com a introdução de grandes equipamentos no estudo de materiais, especialmente a utilização das técnicas de espalhamento (de luz, raios X e nêutrons), a compreensão das escalas mesoscópicas (dimensões que se situam entre o regime atômico-molecular e o limite macroscópico) e suas dinâmicas na matéria mole ganhou grandes aliados. Isso deve-se ao fato de que as técnicas de espalhamento fornecem informações estatísticas acerca das diferentes dimensões dessas estruturas supramoleculares e permitem o estudo das propriedades estáticas e dinâmicas de materiais baseados em matéria mole, que são de interesse científico e tecnológico (1). A manutenção e ampliação das fontes de radiação síncrotron, como aquela disponibilizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, vem permitindo especialmente o avanço das técnicas de espalhamento de raios X utilizadas no estudo da matéria mole, com destaque para o espalhamento de raios X em ângulos baixos (SAXS). Uma das principais características do SAXS realizado com luz síncrotron, quando comparado a outros métodos espectroscópicos utilizados no estudo de materiais, é que a técnica possibilita a resolução espacial da matéria mole a nível nanométrico e sub-micro-métrico, bem como a resolução de processos temporais (dinâmicos) que ocorrem ao nível do milissegundo/segundo (3). Por outro lado, similarmente ao que ocorre com a técnica de espalhamento de luz

dinâmico (DLS), utilizada para elucidar processos dinâmicos detectáveis na região da luz visível, o experimento de espalhamento dinâmico de raios X coerentes, denominado espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS), permite o estudo de processos dinâmicos na região de tamanhos estudada por SAXS.

O projeto Sirius (4), em implementação no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), onde está localizado o LNLS, em Campinas, permitirá a consolidação de uma nova fonte de luz síncrotron brasileira. O Sirius será uma das principais fontes de luz síncrotron de quarta geração do mundo. Uma das linhas de luz a ser desenvolvida no Sirius é a de espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS), que permitirá um grande avanço nos estudos dedicados à físico-química da matéria mole. A seguir, discutiremos brevemente sobre o princípio das técnicas espectroscópicas de espalhamento, bem como sobre alguns sistemas de interesse tecnológico que são majoritariamente investigados utilizando a luz síncrotron, através da técnica de SAXS. Alguns desses sistemas poderão ter suas principais propriedades dinâmicas elucidadas através da técnica de XPCS, em implementação no CNPEM.

A MATÉRIA MOLE E A ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X

A técnica de espalhamento de raios X aplicada a sistemas meso-estruturados (que contêm um certo grau de organização, possuindo dimensões nanométricas a micrométricas) utiliza como fundamento o princípio da interferência das ondas eletromagnéticas espalhadas por diferentes pontos em um mesmo material (5). Pode-se dizer que o espalhamento das ondas pelos materiais origina-se das flutuações espaciais da densidade de elétrons nesses materiais. Em experimentos utilizando espalhamento de raios X, a radiação espalhada é observada a uma distância relativamente grande da amostra (que é irradiada com raios X) e em diferentes ângulos de observação (em relação ao feixe de radiação que incide na amostra) que variam, tipicamente, de 0,1 a 10 graus. O experimento de espalhamento de raios X em ângulos baixos (SAXS) utiliza, geralmente, um detector bidimensional, através do qual pode-se relacionar o quadrado da amplitude da onda espalhada (que chega ao detector) com o número de fótons produzidos. No experimento de SAXS, as ondas interferentes geralmente são originadas de pontos intra-partícula (centros espalhadores de um exemplar médio da amostra), pois o comprimento da radiação utilizada (raios X) possui dimensão próxima às estruturas componente

Dessa forma, a técnica de SAXS é muito utilizada para elucidar a dimensão de estruturas componentes de um mesmo sistema espalhador (amostra), sendo menos aplicada ao dimensionamento de partículas nanométricas. Entretanto, uma análise por modelagem do perfil das curvas de radiação espalhada obtidas experimentalmente permite a determinação da dimensão aproximada de partículas, das distâncias entre as partículas, e até mesmo a elucidação do tipo de geometria de uma determinada partícula (esférica, tubular etc.). Para caracterizar todos esses aspectos de um mesmo sistema (amostra) utilizando a técnica de SAXS, a análise dos dados experi-

mentais obtidos necessita ser feita com aplicação de modelos teóricos previamente estabelecidos.

Nos experimentos de SAXS com radiação síncrotron são utilizados raios X com comprimentos de onda (λ) entre 0,01 e 0,4 nm e as energias dos feixes de raios X incidentes na amostra são da ordem de 10 keV (5). A diferença de fase entre as ondas espalhadas pela amostra é de aproximadamente $0,1 \text{ nm}^{-1}$. Energias ainda mais elevadas podem ser utilizadas em experimentos específicos, nos quais a largura dos feixes de raios X incidentes também pode ser modificada. Uma vez que as ondas eletromagnéticas incidentes e espalhadas na amostra podem ser representadas como vetores, é possível definir a diferença entre as mesmas como sendo o vetor de onda (q), cuja dimensão depende do comprimento de onda (λ) da radiação utilizada e do ângulo (θ) de observação da radiação espalhada: $q=4\pi/\lambda (\text{sen } \theta/2)$. Nos experimentos de SAXS, a região de q acessada varia de $0,006$ a 6 nm^{-1} .

Tipicamente, a técnica de SAXS permite a extração de informações sobre a média estatística de um volume de aproximadamente 1 mm^3 (6). As dimensões (superestrutura de um dado sistema que chamamos de amostra) determinadas por SAXS ficam entre 1 nm e aproximadamente $1 \mu\text{m}$, sendo dessa forma ideal para o estudo de sistemas coloidais. Assim, a técnica de SAXS convencional permite relacionar a intensidade média da radiação espalhada estaticamente pelos componentes de uma amostra (I_q) com a sua mesoestrutura (composta de dimensões que se situam entre o regime atômico-molecular e o limite macroscópico). Ainda, utilizando radiação (raios X) altamente coerente, e se a intensidade da radiação espalhada pela amostra é medida em uma escala de tempo comparável a uma dinâmica característica do sistema em estudo, é possível também obter informações sobre as dinâmicas intrínsecas do sistema (amostra) em determinadas condições experimentais. Nesse caso estaremos realizando um experimento de espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS).

Convencionalmente, XPCS baseia-se na forma como um material relativamente desorganizado origina um padrão de espalhamento. Esses padrões de espalhamento possuem um tamanho determinado e originam-se da interferência construtiva do espalhamento coerente a partir de centros espalhadores aleatoriamente distribuídos na amostra (7). Em função do movimento browniano (aleatório) dos centros espalhadores, os padrões de espalhamento mudam com o tempo, permitindo a detecção da dinâmica intrínseca do sistema em análise (amostra). Na prática, um arranjo aleatório de unidades espalhadoras componentes da amostra é atingida por uma radiação coerente (no caso, raios X) e a intensidade espalhada pode ser analisada na forma de uma imagem espacial, a qual está relacionada com a configuração momentânea das unidades espalhadoras da matéria mole (amostra) em questão.

O movimento (dinâmica) dessas unidades causará uma modificação da imagem. Uma correlação entre a imagem final e a inicial conterá informações sobre as dinâmicas características daquele sistema em análise (amostra). A técnica de XPCS é idealmente aplicada para estudar a relação entre cinética e estrutura na matéria mole. Uma das

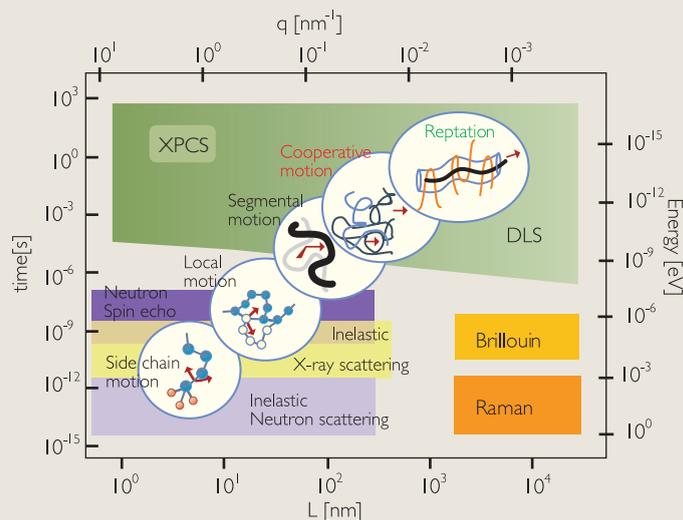


Figura 1. Representação esquemática da relação entre dinâmica (eixo y) e dimensões (eixo x) características definindo regiões que podem ser investigadas em experimentos de SAXS, DLS e XPCS. Reproduzida de (12) com permissão de Takahara

grandes vantagens da técnica é poder medir diretamente as flutuações termodinâmicas características de um determinado sistema de interesse (amostra). São essas flutuações termodinâmicas que permitem a evolução de um determinado sistema em função do tempo quando a matéria sofre estímulos externos, tais como pressão, temperatura e pH, dentre outros. Tipicamente, os tempos de relaxação (dinâmica) determinados por XPCS situam-se entre 10^{-10} e 10^2 s (Figura 1), correspondendo a dimensões que variam do nanômetro ao milímetro.

EXEMPLOS DE SISTEMAS COLOIDAIS INVESTIGADOS POR SAXS E XPCS

Agregados de tensoativos Tensoativos ou surfactantes são moléculas que apresentam caráter anfílico em relação ao solvente e, por este motivo, tendem a se agregar de modo a diminuir a energia do sistema pela diminuição de contatos desfavoráveis com o solvente. O tipo mais simples de estrutura assim formada é a micela, que representa um arranjo próximo do esférico decorrente da agregação de surfactantes, com tamanho de cerca de poucos nanômetros. Soluções mais concentradas de surfactantes tendem a apresentar outros arranjos geométricos, tais como fases lamelares, cúbicas e hexagonais. Genericamente, essas são chamadas de mesofases ou fases líquido-cristalinas por apresentarem ordem, mas apenas de curto alcance, se considerado o sistema como um todo.

A formação de agregados mais complexos é um processo cuja dinâmica foi apenas recentemente investigada em um estudo que aplicou a técnica de SAXS resolvida no tempo para acompanhar a transição de forma de uma micela esférica para uma micela cilíndrica alongada. O trabalho revelou que o processo deve ocorrer a partir de sucessivos processos de fusão dos agregados globulares, formando agregados cada vez mais alongados, em uma escala de tempo de até dezenas de nanosegundos (8).

Técnicas como SAXS são apropriadas para caracterização estrutural das mesofases de surfactantes, sendo normalmente utilizadas para elucidação, por exemplo, de diagramas de fase de surfactantes. Um exemplo dessa aplicação pode ser verificado em estudo envolvendo misturas de surfactantes e copolímeros-em-bloco com cargas opostas (9). Nesse sistema, formado pelo surfactante dodeciltrimetilamônio e copolímero poli(acrilato-b-acrilamida), formam-se nanopartículas em que o interior tem arranjo líquido-cristalino. A adição de quantidades crescentes de n-octanol leva a um rearranjo dessa estrutura interna, formando todas as mesofases mais comuns, inclusive as fases reversas (em que a água está contida no interior dos agregados). Nesse caso, a técnica de SAXS é a única que permite identificar inequivocamente as estruturas formadas, além de fornecer as dimensões desses arranjos. Uma conclusão interessante desse estudo é que essas dimensões não são afetadas pelo confinamento no interior da nanopartícula.

Lipossomas são outras estruturas coloidais formadas pela auto-organização de moléculas lipídicas (do tipo fosfolipídeos) em solução. São estruturas supramoleculares utilizadas na pesquisa científica básica como modelos de membranas biológicas ou na forma de reatores em nano-escala, por exemplo. Na última década, o desenvolvimento de lipossomas compósitos contendo polieletrólitos associados a lipossomas apresentou implicações científicas e tecnológicas (10, 11). O emprego da quitosana como polieletrólito deu origem aos chamados quitossomas, e aprimorou a estabilidade dos lipossomas tradicionais compostos apenas de lipídeos, bem como suas características físico-químicas e superficiais (10). Na área de alimentos, esses sistemas já são empregados como estabilizantes; e na área farmacêutica, como carreadores de substâncias bioativas e na produção de vacinas (11). Esses sistemas são preparados a partir da obtenção de um núcleo fosfolipídico, o qual é revestido pela quitosana. Mesmo em pequenas quantidades, a quitosana mostrou-se capaz de promover a estabilização da parede lipídica dos lipossomas através de interações eletrostáticas entre os grupamentos fosfato dos fosfolipídeos e o grupo amino da quitosana.

Como as técnicas de espalhamento – como SAXS – são bastante utilizadas para a determinação da estrutura interna de sistemas nanométricos auto-organizados do tipo coloidal, a avaliação do impacto de diferentes quantidades de quitosana sobre o tamanho dos quitossomas, o número e a rigidez das bicamadas lipídicas nos quitossomas foi realizada utilizando-se a técnica de SAXS em combinação com DLS (*dynamic light scattering*). Por meio da análise dos resultados aplicando ajustes teóricos às curvas (por exemplo, analisando o pico principal no espectro de SAXS como uma função matemática lorentziana) e modelos matemáticos (por exemplo, utilizando o modelo teórico de Caillé) foi possível determinar que a espessura da bicamada lipídica nos quitossomas não variou grandemente conforme aumentou-se a quantidade de quitosana nas preparações, permanecendo em torno de $6,5 \pm 0,1$ nm. Entretanto, o número de bicamadas lipídicas em cada quitossoma aumentou de aproximadamente 1 (unilamelar) para 12 (multilamelar), quando se variou a quantidade de quitosana utilizada

nas preparações. Já o parâmetro de Caillé – que corresponde a uma medida das flutuações de deformação na bicamada lipídica originada nas ondulações presentes naturalmente nas membranas em função da temperatura – variou de 0,32 a 0,27 com o aumento da quantidade de quitosana presente na formulação. Esses resultados apontam para uma maior rigidez da membrana lipídica dos quitossomas pelo acréscimo do polieletrólito. A técnica de XPCS poderá ser útil na elucidação da ordem de grandeza das flutuações presentes em membranas lipídicas, contribuindo para a determinação da estabilidade mecânica de tais membranas, quando da sua aplicação.

Polímeros Superfícies e interfaces presentes na matéria mole podem ser de grande importância na aplicação de materiais poliméricos. Superfícies contendo organizações poliméricas do tipo escova, por exemplo, são reconhecidas como de grande importância tecnológica e têm sido objeto de estudos científicos bastante avançados, com o intuito de reconhecer todas as suas propriedades intrínsecas (12). O conhecimento sobre a dinâmica de tais materiais é muito importante para sua aplicabilidade. Devido à complexidade desses sistemas em nível molecular, sua natureza compreende um grande intervalo de dimensões e tempos característicos (dinâmicas). Dentro dessa perspectiva, os métodos de espalhamento de radiação são ferramentas muito importantes na sua caracterização. Um artigo de revisão publicado recentemente (12) ilustra perfeitamente todos os aspectos mais importantes do estudo desse tipo de matéria mole, quando se trata de elucidar suas características dinâmicas utilizando a técnica de espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS). Através dessa técnica, considerada essencial na compreensão do comportamento das escovas poliméricas, os movimentos típicos de segmentos das cadeias e o movimento cooperativo entre os mesmos podem ser determinados. O trabalho ilustra claramente a correlação entre as dimensões das cadeias compostas por organizações poliméricas do tipo escova e seus movimentos característicos, inclusive exemplificando o que outras técnicas, como o DLS, podem oferecer (12). Os autores consideram que muitas das propriedades dos materiais do tipo escovas poliméricas, tais como capacidade de adesão em superfícies, molhabilidade etc., estão intrinsecamente relacionadas com as propriedades superficiais desses materiais, incluindo a sua mobilidade (dinâmica molecular). Na escala microscópica sabe-se, por exemplo, que a tensão superficial dos materiais possui uma dependência espacial (dependência do vetor de onda q) devido ao efeito de interação superficial entre a matéria mole e o substrato (por exemplo, um filme de poliestireno que adere a um capilar). A técnica de XPCS pode acessar tempos de até $t \sim 10^0$ s, característicos, por exemplo, da mobilidade de poliestireno em meio capilar, cujo comportamento dinâmico pode ser descrito pela mecânica dos fluidos, facilitando a interpretação teórica dos resultados.

Por outro lado, a aplicação de campos externos (elétricos, magnéticos etc.) a sistemas poliméricos pode ser um método eficiente para controlar a organização dos microdomínios nessas estrutu-

ras compostas de matéria mole. Dessa forma podem-se induzir morfologias e diferentes dimensões em arranjos moleculares característicos de separação de microfases. Resultados recentes (13) indicam que é possível o estudo da indução de transições de fase em suspensões coloidais, aplicando-se um campo elétrico externo acoplado às medidas com a técnica de SAXS. Nesse estudo (13), o copolímero dibloco poli (estireno-*b*-etileno-co-propileno) (PS-*b*-PEP) foi dissolvido em uma mistura de solventes (cicloexano e dimetilformamida). Uma vez que os solventes puros são imiscíveis e os diferentes blocos do copolímero interagem preferencialmente cada um com um dos solventes, na temperatura ambiente origina-se uma estrutura cúbica em 3 dimensões (3D). Nessa estrutura em 3D, os microdomínios esféricos de dimetilformamida ficam envolvidos em uma matriz líquida de cicloexano, sendo que a interface líquido-líquido encontra-se recoberta pelas longas cadeias do copolímero em bloco PS-*b*-PEP, em função das características de hidrofobicidade dos blocos. Uma vez aplicado o campo elétrico no experimento de SAXS, os resultados (combinados com a técnica similar que usa feixes de nêutrons, SANS) demonstraram que a estrutura cúbica havia se convertido em um arranjo hexagonal. Sob um campo externo, os microdomínios esféricos de dimetilformamida são deformados e interconectados levando à formação de cilindros, com organização hexagonal. Devido ao grande contraste dielétrico entre a matriz líquida de cicloexano ($\epsilon=2.0$) e os microdomínios contendo a dimetilformamida ($\epsilon=38.0$), um campo elétrico da ordem de ~ 1.25 kV/mm foi suficiente para que ocorresse uma transição de fase do arranjo cúbico para hexagonal, no seio da suspensão coloidal. A técnica de XPCS poderá ser útil na elucidação dos tempos característicos para a completa transformação das estruturas (reorganização dos microdomínios 3D para arranjo hexagonal), em função do campo elétrico aplicado e da temperatura.

Sabe-se que massas fundidas de copolímeros em bloco podem formar microestruturas tais como esferas, cilindros e lamelas, bem como estruturas bicontínuas mais complexas, dependendo da razão de comprimento dos blocos, da interação intermolecular entre os copolímeros ou da presença de homopolímeros adicionais (14). Nesses casos há necessidade de investigar a resposta dinâmica e reológica desses fluidos complexos, o que requer informações experimentais sobre as escalas microscópicas de comprimento que caracterizam suas estruturas hierárquicas. A técnica de XPCS é capaz de revelar a dinâmica desses sistemas, que se caracterizam por escalas de comprimento relativamente pequenas e escalas de dinâmica temporal relativamente longas, tratando-se nesses casos de dinâmica estrutural. Informações relevantes sobre o comportamento viscoelástico desses sistemas podem ser obtidas (14).

A técnica de XPCS também permite o estudo de sistemas vítreos e géis. Do ponto de vista da reologia desses sistemas, a técnica permite o estudo da dinâmica desses materiais fluidos e desordenados, principalmente em suas transições de fase características. Microscó-

picamente, transições vítreas e gelificação originam fenômenos de espalhamento múltiplo, o que é um grande problema experimental na investigação da dinâmica desses sistemas por DLS. Por outro lado, o fenômeno do espalhamento múltiplo não afeta a técnica de XPCS. A compreensão da relação entre a dinâmica desses sistemas (vidros e géis) e suas transições de fase são os principais desafios a serem elucidados, o que pode ser estudado através de XPCS (14).

Sistemas coloidais mais complexos A técnica de SAXS não requer, a priori, que as amostras sejam transparentes, como nas medidas com as técnicas de espalhamento de luz. Dessa forma, pode ser empregada para o estudo de sistemas coloidais mais complexos como amostras de petróleo, por exemplo. Neste caso, medidas com SAXS (e com a técnica similar que usa feixes de nêutrons, SANS) mostram que amostras de petróleo contém partículas coloidais, em alguns casos formadas por agregados de moléculas polares chamadas de asfaltenos (15). Na tentativa de compreender a origem microscópica da alta viscosidade dos óleos brutos pesados, medidas macroscópicas (medições reológicas) e microscópicas (SAXS) são aplicadas. Estudos recentes (15) indicam uma clara relação entre o conteúdo de asfalteno e a viscosidade do óleo. Por outro lado, a remoção de asfalteno por floculação leva a uma grande queda de viscosidade, confirmando o asfalteno como a origem da alta viscosidade nesse meio. As análises SAXS dos óleos brutos confirmaram a presença de agregados de asfaltenos como partículas de dimensões coloidais de tipo fractal. O estudo desses agregados é importante porque sua deposição pode levar a problemas de entupimento na rocha de onde o petróleo é extraído ou em tubulações durante sua extração, sendo por isso comparado com o colesterol para a saúde humana.

Nanotubos de carbono são um outro exemplo de materiais auto-organizados utilizados na preparação de sistemas de interesse tecnológico. Estes têm atraído muita atenção devido à sua aplicabilidade na eletrônica, na mecânica e na ótica. A partir da década de 1990, especialmente os nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) têm sido bastante investigados. Um estudo envolvendo peptídeos fotoativos ancorados sobre nanotubos de carbono (SWCNT) demonstrou que, em solução, esses nanotubos se associam, mediados pelas macromoléculas de peptídeo (16). A técnica de SAXS permitiu a determinação da espessura dos SWCVT (8,97 nm), bem como a determinação da existência de estruturas agregadas (2D) em solução, compostas de nanotubos de parede única (SWCNT). Com base nos resultados, os autores sugerem que a excelente estabilidade encontrada nos sistemas é aumentada pela ordem de longo alcance detectada por SAXS. Indicam ainda que esses compósitos com organização na mesoescala podem ser transferidos para substratos sólidos, para serem utilizados como modelos para o controle de morfologias em uma variedade de dispositivos eletrônicos, cuja eficiência é altamente influenciada pela organização molecular intrínseca (16).

Amostras de solo constituem outro sistema coloidal em que SAXS é uma ferramenta fundamental, uma vez que o tamanho das estru-

turas porosas e a área superficial das partículas ali presentes são fundamentais para o sequestro e o transporte de carbono (17). O solo contém colóides que podem ser facilmente dispersos em contato com a água presente no material. São partículas com dimensões inferiores a 2 μm e incluem principalmente aluminossilicato e partículas de óxidos metálicos que podem ser liberados a partir de estruturas agregadas do solo, promovendo a dispersão da matéria orgânica. Medidas de SAXS nesses sistemas permitem comparar o efeito de colóides metálicos na capacidade de compactação dos solos, bem como a rugosidade característica, em função da natureza fractal dos materiais dispersos. Esse estudo propõe que o empacotamento das nanopartículas e a sua área superficial são determinantes na capacidade de retenção de carbono desses solos, indicando a importância dos resultados fornecidos pelas análises de SAXS. Também pelo benefício da penetração dos raios X em amostras escuras e concentradas, a técnica de XPCS poderá ser utilizada em sistemas coloidais complexos desse tipo (solos) para avaliar a dinâmica desses agregados e partículas fractais, responsáveis pelas propriedades reológicas desses sistemas.

PERSPECTIVAS Na breve descrição acima procuramos demonstrar a importância das técnicas de espalhamento de raios X em ângulos baixos (SAXS) e espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS) no estudo de sistemas importantes em nanociência. Os materiais apresentados podem ser classificados como matéria mole e são compostos por moléculas orgânicas a partir da sua organização supra-molecular que ocorre por interações não covalentes. Esses sistemas envolvem surfactantes, polímeros (em alguns casos biopolímeros) e outras moléculas, produzindo sistemas complexos que normalmente apresentam um arranjo estrutural característico. Pelas suas dimensões coloidais – na faixa de nanômetros (nm) a micrômetros (μm) –, essas estruturas se situam na faixa de tamanho ideal para a aplicação da técnica de SAXS. Investigações utilizando SAXS, muitas vezes aliadas ao ajuste das curvas obtidas utilizando modelos teóricos, fornecem não apenas o tamanho e a forma dos objetos nanométricos, como também informações sobre o seu arranjo espacial. Dessa forma, essas técnicas permitem entender os processos envolvidos na associação molecular e supra-molecular e, a partir dessas informações, imaginar aplicações que se beneficiem de suas estruturas e propriedades.

É interessante ressaltar que, em alguns sistemas coloidais, esse arranjo de nanopartículas pode ser associado ao arranjo de átomos para formar moléculas, as chamadas “moléculas coloidais” (18), o que levou Tomalia e Khanna a propor a busca por arranjos nano-periódicos como um conceito unificador em nanociência (19). A maioria das rotas sintéticas para a preparação desses novos materiais consiste, por um lado, no controle do processo de formação de agregados por meio de coalescência, rotas físicas e químicas e confinamento em múltiplas dimensões e, por outro lado, no uso de fenômenos bem conhecidos como separação de fases ou mecanismos de nucleação e crescimento controlado de agregados. O estudo da dinâmica de processos de formação de “moléculas coloidais” uti-

lizando experimentos de SAXS e XPCS poderá levar ao descobrimento de processos e configurações intermediárias que não podem ser observadas por outro método.

A divulgação das técnicas de espalhamento de raios X em ângulos baixos (SAXS) e espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS), bem como das informações que permitem obter, é muito importante para o desenvolvimento da nanociência no Brasil, principalmente se considerada a infraestrutura já em funcionamento em laboratórios como o LNLS ou, no caso de XPCS, sua futura disponibilidade dentro das linhas a serem instaladas no laboratório Sirius.

Watson Loh é químico, professor titular do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Foi diretor do Instituto de Química da Unicamp. Atualmente é editor-chefe da revista Journal of Brazilian Chemical Society (JBACS)

Nádyá Pesce da Silveira é química, professora titular do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foi diretora científica e diretora presidente da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (Fapergs). Atualmente é diretora do Instituto de Química da UFRGS.

REFERÊNCIAS

- Engelskirchen, S.; Kulkarni, C. V. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 3003, 2011.
- De Gennes, P. G. *Science*, 256, 495, 1992.
- Narayanan, T.; *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 14, n. 6, 409, 2009.
- <<http://lnls.cnpem.br/sirius/>>. Acesso em março de 2017.
- Borsali, R.; Pecora, R. (editors); *Soft-Matter Characterization*, Springer, 2008.
- Craievich, A. F. *Materials Research*, v. 5, n. 1, p. 1, 2002.
- Sutton, M.; *C. R. Physique*, 9, 657, 2008.
- Jensen, G. V.; Lund, R.; Gummel, J.; Narayan, T.; Pedersen, J. S. *Angew Chem.*, v. 53, n. 43, p. 11524, 2014.
- Ferreira, G. A.; Piculell, L.; Loh, W. *ACS Omega*, v. 1, n. 6, p. 1104, 2016.
- Mertins, O.; Cardoso, M. B.; Pohlmann A. R.; Silveira, N. P. *J. Nan. Nanotech.*, 6, 24, 2006.
- <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2009/05/01/carapaca-versatil/>>. Acesso em março de 2017.
- Hoshino, T.; Tanaka, Y.; Jinnai, H.; Takahara, A. *J Physical Soc. Japan*, v. 82, n. 2, p. 021014, 2013.
- Giacomelli, F. C.; Nallet, F.; Černoč, P.; Steinhart, M.; Štěpánek, P.; Silveira, N. P. *Macromolecules*, 43, 4261, 2010.
- Leheny, R., L. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 17, n. 1, p. 3, 2012.
- Padula, L.; da Silveira Balestrin, L. B.; Rocha, N. O.; Monteiro de Carvalho, C. H.; Westfahl Jr., H.; Cardoso, M. B.; Sabadini, E.; Loh, W. *Energy Fuels*, v. 30, n. 5, p. 3644, 2016.
- Brunetti, F. G.; Romero-Nieto, C.; Lopez-Andarias, J.; Atienza, C.; López, J. L.; Guldi, D. M.; Martin, N.; *Angew Chem.*, v. 52, n. 8, p. 2180, 2013.
- Jiang, C.; Séquaris, J. M.; Wacha, A.; Bóta, A.; Vereecken, H.; Klumpp, E. *Geoderma*, 260, p. 235-236, 2014.
- Duguet, E.; Desert, A.; Perro, A.; Ravaine, S. *Chem. Soc. Rev.* 40, 941, 2011.
- Tomalia, D. A.; Khanna, S. N. *Chem. Rev.*, v. 116, n. 4, p. 2705, 2016.

RADIAÇÃO SÍNCROTRON NA AGRICULTURA E CIÊNCIA DO SOLO

Dean Hesterberg
Leonardus Vergütz

Os solos estão entre os recursos naturais mais importantes para sustentar a vida na Terra, sendo essenciais para a produção de alimentos – para atender uma população mundial crescente –, de fibras para vestuário, de produtos florestais para abrigo e, mais recentemente, para produção de energia com os biocombustíveis. No Brasil, os solos são particularmente importantes para os setores agrícola e florestal, muito relevantes economicamente. Por definição, os solos são o material mineral ou orgânico não consolidado na superfície da Terra que serve como meio natural para o crescimento de plantas terrestres (Glossary of Soil Science Terms – Soil Science Society of America). Assim, todos os ecossistemas agrícolas, florestais e naturais, bem como humanos, dependem dos solos para suporte vital. Ao remover contaminantes e excesso de nutrientes da água, os solos também são críticos para sustentar o fornecimento de água potável de fontes subterrâneas e superficiais. Esse papel é importante para mitigar a dispersão de contaminantes químicos, por exemplo, da mineração, outro setor importante da economia brasileira. Os solos são também o maior reservatório terrestre de carbono (1), o que ressalta seu papel central no ciclo global do carbono e nas mudanças climáticas.

Solos são meios porosos que compreendem misturas complexas e heterogêneas de minerais, matéria orgânica e organismos vivos em associação íntima, com água e gases migrando através dos poros. Solos são formados pelo intemperismo das rochas e, essencialmente, todos os elementos químicos da tabela periódica de ocorrência natural podem ser encontrados nos solos. No entanto, os elementos químicos dominantes em solos de todo o mundo são oxigênio, silício, alumínio, carbono, ferro, potássio, cálcio, magnésio e sódio (Figura 1). Nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre são macronutrientes essenciais para a vida que são amplamente fornecidos a partir de solos, assim como uma série de oligoelementos como manganês, zinco, cobre, molibdênio e boro. No entanto, muitos micronutrientes são tóxicos quando absorvidos em excesso por organismos vivos. Os solos regulam o fornecimento desses elementos potencialmente tóxicos para plantas em níveis que são suficientes para o seu crescimento, sem apresentarem toxicidade.

O gerenciamento adequado de macro e micronutrientes do solo é essencial para maximizar a produtividade agrícola, sem degradar o meio ambiente pela dispersão de excesso de nutrientes e contaminantes. Idealmente, o conhecimento sobre o comportamento de vários elementos químicos derivados de sistemas pu-

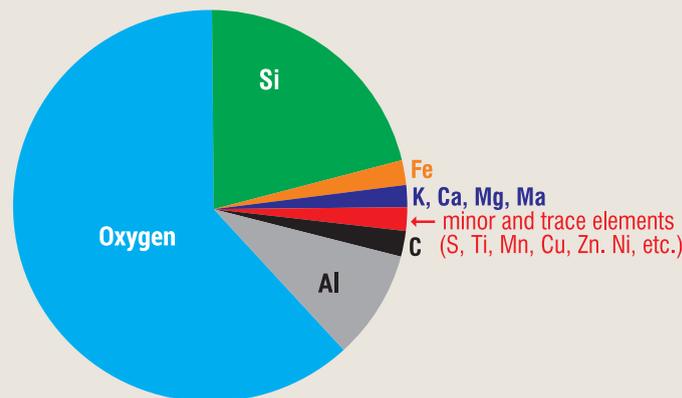


Figura 1. Composição química média mundial de solos em porcentagem molar mostrando o domínio do oxigênio [O (-II)] como o principal ligante, juntamente com silício, alumínio, carbono e ferro. Além do oxigênio, esses e vários micronutrientes e elementos-traço podem ser estudados usando técnicas de radiação síncrotron

ros poderia ser traduzido diretamente para os solos. No entanto, os solos são muito diferentes dos sistemas químicos puros pois a dinâmica dos fluxos de água e gás, juntamente com a atividade biológica, resulta em associações íntimas entre matéria orgânica, microrganismos e minerais, cristalinos ou amorfos, que possuem superfícies quimicamente alteradas. É difícil caracterizar essas associações minerais-orgânicas-biológicas em fase sólida, e ainda mais as formas moleculares (espécies químicas) de nutrientes e contaminantes ligados a esses aglomerados.

Outro desafio na ciência do solo é a tradução de informações em escalas espaciais diferentes. Os solos são sistemas espacialmente hierárquicos, com camadas sobrepostas de complexidade química, física e biológica que dificulta observações científicas em escala espacial crescente. É particularmente difícil traduzir o conhecimento sobre a natureza molecular de espécies químicas do solo para a escala de campo ou ambiente, que são aquelas manejadas para a agricultura e outros fins (Figura 2). Mesmo nessas escalas espaciais maiores, os solos apresentam propriedades que variam continuamente através do ambiente e, atualmente, existem cerca de 300.000 diferentes tipos de solo mapeados na escala de campo em todo o mundo.

Apesar da natureza complexa dos solos, cientistas fazem uso de ferramentas espectroscópicas e microscópicas de última geração em uma busca contínua para o entendimento da natureza molecular de substâncias químicas nos solos, e para que tais informações sejam utilizadas para melhorar o manejo dos solos. As técnicas de radiação de síncrotron emergiram como ferramentas particularmente poderosas para o estudo de solos em escalas espaciais variando de milímetros a nanômetros. E o desenvolvimento contínuo dessas técnicas em novas instalações, como o Sirius, auxiliam no avanço das fronteiras do conhecimento sobre os solos e suas interações com organismos vivos em ecossistemas agrícolas e naturais.

RADIAÇÃO SÍNCROTRON PARA ANÁLISES DE SOLO As técnicas de radiação síncrotron frequentemente usadas em ciências do solo e da agricultura são a espectroscopia de absorção de raios X (XAS, incluindo XANES e EXAFS), fluorescência de raios X com microsonda (μ -XRF), tomografia de raios X e a difração de raios X (DRX), geralmente em escalas espaciais variando de milimétrica a submicrométrica (2, 3, 4). Uma grande vantagem do XAS em relação a outras técnicas espectroscópicas é a sua especificidade elementar. Ou seja, a borda de absorção surge da absorção de raios X por átomos de um único elemento, com grandes separações de energia (centenas a milhares de elétron volts) entre as bordas de absorção de diferentes elementos. Imagine que, para uma matriz de solo contendo de oito a dez elementos dominantes (Figura 1) e vários outros elementos-traço, os raios X em uma dada energia excitam efetivamente apenas os elétrons de átomos do elemento de interesse.

Esse fenômeno torna o XAS vantajoso em relação a outros tipos de espectroscopia, para os quais as interferências de múltiplos elementos degradam os espectros. Além disso, quase todos os elementos da tabela periódica podem ser analisados por XAS para abordar problemas específicos em agricultura e ciências ambientais. No entanto, como outros tipos de espectroscopia, a complexidade dos materiais do solo dificulta a deconvolução dos espectros XAS para identificação altamente específica de espécies químicas presentes (5). Como os raios X penetram a matéria e excitam os elétrons em todos os átomos de interesse, o espectro resultante é a média ponderada dos sinais de todos os ambientes moleculares dos elementos de interesse e, muitas vezes, os espectros são ajustados com apenas três ou quatro padrões de espécies químicas puras. Consequentemente, XAS não é uma técnica altamente sensível em relação ao possível número de ambientes químicos de determinado elemento químico nos solos.

Outra dificuldade em interpretar esses espectros é que a maioria dos elementos químicos são ligados com oxigênio na primeira camada de coordenação molecular (com sulfetos metálicos representando uma exceção notável), e qualquer outro elemento pode estar presente em camadas de coordenação mais altas. Adicionalmente, a probabilidade de que existam espécies químicas múltiplas de um mesmo elemento em um dado solo é elevada, o que contribui para os desafios de (i) interpretar espectros XAS para compreender o arranjo molecular das espécies químicas presentes e (ii) traduzir essa informação para prever o comportamento do elemento em escala macro e de campo em um determinado solo (Figura 2). O estado de oxidação dos elementos do solo, que tipicamente influencia a mobilidade e dinâmica dos elementos, pode ser facilmente obtido por meio de XAS, uma vez que a energia de ligação dos elétrons muda com o estado de oxidação. As linhas de luz síncrotron do Sirius abrangerão uma gama de energias que permitirão a análise de diversos elementos de importância na agricultura e na ciência do solo.

Desde a primeira aplicação geoquímica do XAS baseado em radiação síncrotron para determinar a configuração molecular do selênio em um mineral de óxido de ferro puro (6), o uso dessa técnica

nas ciências do solo, ambiental e geociências explodiu (2). Muitos dos primeiros estudos utilizando radiação síncrotron foram realizados em minerais puros (sintéticos ou geológicos), considerados modelos análogos de minerais de solo mais degradados e heterogêneos. Para esses minerais de estrutura bem definida, as configurações de ligação molecular de espécies químicas podem ser determinadas com um alto grau de especificidade. Por exemplo, Brown e Sturchio (2) tabularam mais de 100 configurações moleculares de 20 elementos em superfícies de minerais, a maioria das quais foi medida usando EXAFS (uma das técnicas espectroscópicas de XAS). No entanto, quando múltiplos minerais e matéria orgânica heterogênea estão associados, como é típico das matrizes de solo, a especificidade molecular do XAS diminui (5). Este fenômeno, em oposição aos sistemas sintéticos, é um aspecto peculiar e desafiador do estudo de elementos químicos em solos.

Maior especificidade analítica pode ser obtida empregando-se feixe de radiação de tamanho reduzido, permitindo o estudo em escalas espaciais cada vez menores. Por exemplo, as análises de μ -XRF espacialmente resolvidas de amostras de solo (mapeamento químico) tiram proveito da heterogeneidade natural dos solos. Como os solos geralmente compreendem misturas de diferentes espécies químicas de um dado elemento, espera-se que as espécies estejam isoladas em diferentes regiões (micro ou nanosítio), dependendo da química e mineralogia local (Figura 2). Uma combinação de análises de μ -XRF, μ -DRX e μ -XAS baseadas em luz síncrotron é particularmente poderosa para caracterizar um elemento do solo e seu ambiente químico/mineralógico (7). Além disso, o μ -XRF permite a análise de elementos em concentrações muito baixas (ppm) em uma amostra de solo porque a concentração em *hotspots* é muito maior do que a concentração na massa total do solo. As análises de μ -XRF e tomografia são úteis para avaliar processos químicos em interfaces, como a interface solo-raiz, onde nutrientes e toxinas são transferidos entre solos e plantas. O Sirius contará com microsondas de raios X de alta resolução química e espacial que são particularmente favoráveis à análise do solo.

ELEMENTOS QUÍMICOS DE INTERESSE NA AGRICULTURA E NA CIÊNCIA DO SOLO

Dada a ampla gama de problemas agrícolas, ambientais e biológicos na sociedade moderna, inúmeros elementos químicos são de interesse para análise de radiação síncrotron. Na agricultura, nutrientes das plantas, como fósforo e micronutrientes que estão fortemente ligados a sólidos do solo, são de particular interesse porque a solubilização desses elementos no solo determina sua absorção pelas plantas. A vasta gama de energia abrangida pelas várias linhas de luz do Sirius permitirá a continuidade de estudos sobre a troca de cálcio pelo tóxico alumínio em solos agrícolas que receberam calagem, a liberação de nutrientes a partir de resíduos e reuso de subprodutos da indústria em rotas alternativas de produção de fertilizantes (8), bem como a química da interface raiz-solo (rizosfera) para melhorar a absorção de nutrientes, evitando a absorção de elementos tóxicos.

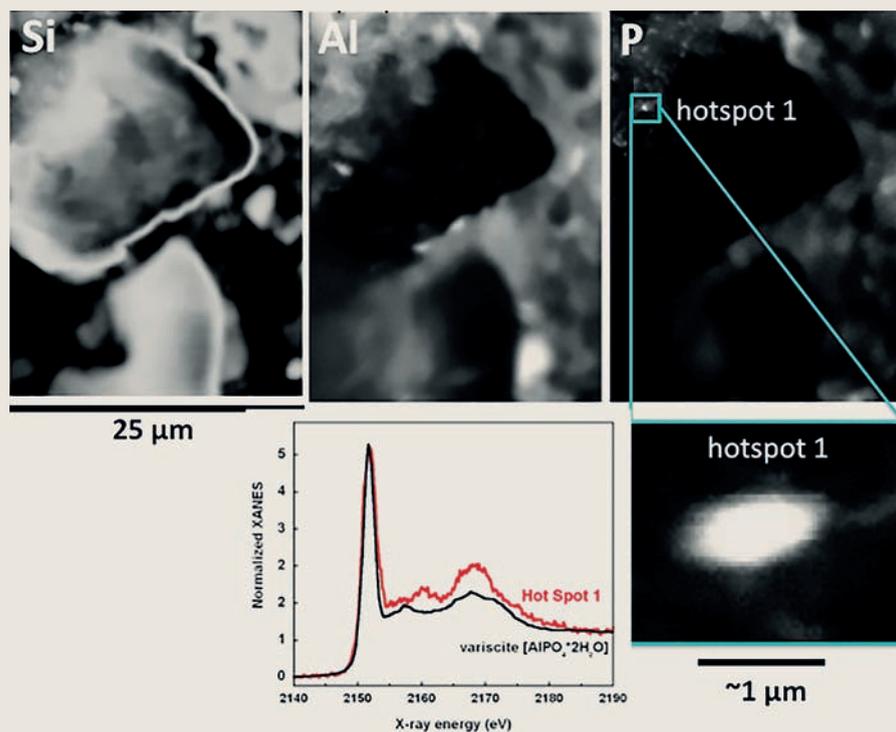


Figura 2. Mapeamento microquímico por μ -XRF mostrando distribuição espacial heterogênea e co-localização de silício, alumínio e fósforo em amostra de solo rico em matéria orgânica. Espectro XANES do *hotspot 1* (local de elevada concentração de P e de maior ampliação) e análise de ajuste espectral (não mostrado), sugerindo que esse microsítio de escala micrométrica continha uma mistura de variscita ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de Ca

O fósforo é um dos três macronutrientes primários (juntamente com nitrogênio e potássio) para o crescimento das plantas. Ocorre nos solos como fósforo orgânico e biomassa, além de várias espécies químicas de fosfato mineral ou adsorvido, tipicamente associado com cálcio, ferro e alumínio. O fosfato é particularmente importante para o crescimento de culturas no Brasil. Isso porque nossos solos são altamente intemperizados e com grande quantidade de óxidos de Fe e Al. Latossolos de coloração avermelhada ou amarelada espalhados por todo país tendem a fixar parcela significativa do fosfato adicionado via fertilizante, transformando-o em espécies que são em grande parte indisponíveis para culturas (9). O desenvolvimento de melhores práticas de manejo da adubação fosfatada e da calagem dos solos do vasto bioma Cerrado transformou essa terra improdutiva em uma das regiões que mais produzem soja no mundo.

A técnica de (μ -)XAS baseada em radiação síncrotron é capaz de diferenciar muitas dessas espécies químicas (5). No entanto, como mostrado na Figura 2, mesmo quando concentrado em microsítios, o fósforo do solo provavelmente não está em formas químicas ou minerais puras. Essa característica de fases múltiplas ou impuras desafia os cientistas a desenvolverem modelos de mobilização

química em solos, que são potencialmente mais complexos que modelos convencionais baseados em processos termodinâmicos e cinéticos de análogos químicos puros desses componentes presentes no solo.

Como uma agricultura mais tecnificada exige um controle otimizado da disponibilidade de nutrientes de fontes variadas, incluindo o uso de resíduos diversos, a especificidade química das análises de raios X baseadas em radiação síncrotron será cada vez mais importante para otimizar o manejo desses nutrientes. Por exemplo, micronutrientes como ferro, manganês, zinco, cobre, níquel e molibdênio são necessários em baixas concentrações nas plantas e suas disponibilidades mudam com o pH do solo. À medida que a produtividade das culturas no Brasil continue aumentando ao longo do tempo, torna-se cada vez mais importante o manejo correto dos solos para prevenir deficiências de micronutrientes que limitariam os rendimentos de tais produções. A biofortificação agrônômica, que visa a melhoria da qualidade nutricional dos alimentos através do manejo agrônômico, é especialmente importante para ferro e zinco. A especiação química obtida a partir de técnicas de raios X baseadas em luz síncrotron continuará sendo importante para o manejo de micronutrientes. Além disso, em solos que contêm elementos potencialmente

tóxicos, como chumbo, arsênio, cádmio e mercúrio em níveis elevados, a absorção das culturas é uma preocupação em relação à qualidade dos alimentos para consumo humano e por animais. Os solos são frequentemente utilizados para a disposição final de resíduos que contenham metais “pesados” potencialmente perigosos, como resíduos industriais, de mineração e humanos e animais. A radiação síncrotron é muito útil para o desenvolvimento de tratamentos de remediação do solo que convertam substâncias tóxicas em formas menos solúveis com disponibilidade biológica diminuída.

O dióxido de carbono é um gás causador do efeito de estufa que tem recebido muita atenção devido ao seu papel nas mudanças climáticas. O carbono do solo é derivado da fixação do CO_2 atmosférico pelas plantas e outros produtores primários através da fotossíntese. A oxidação respiratória do carbono da biomassa de volta ao CO_2 é fonte vital de energia para humanos, animais, plantas e microrganismos. A estabilização do carbono nos solos como forma de diminuir a ciclagem do CO_2 atmosférico é uma área de pesquisa de grande interesse e importância para o ciclo global de carbono. A microscopia de raio X de transmissão por varredura baseada em radiação síncrotron (*scanning transmission X-ray microscopy* – STXM)

e a espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X próxima à borda (near-edge X-ray absorption fine structure – NEXAFS) utilizando raios X de baixa energia (raios X moles) tem sido utilizadas para analisar ambientes químicos em micro e nanoescala que afetam o sequestro de carbono orgânico nos solos (10).

Em síntese, a nova fonte de radiação síncrotron brasileira – Sirius fornecerá capacidades de última geração para analisar uma ampla gama de elementos químicos em solos que são de importância agrícola e ambiental. A integração de técnicas de imageamento, espectroscopia, tomografia e difração para análise de componentes do solo espacialmente co-localizados, compostos por múltiplos elementos químicos, pode permitir um conhecimento altamente específico da química de nutrientes e contaminantes nos solos. Esse conhecimento levará à melhoria e maior precisão do manejo desses sistemas altamente heterogêneos, otimizando o uso da terra para ecossistemas agrícolas e naturais.

Agradecimentos: A colaboração entre os coautores foi apoiada pela concessão nº A105/2013 do programa Ciências Sem Fronteiras, Capes, Brasil. Parte deste trabalho foi inspirada por pesquisas realizadas sob o projeto nº 1349374 do programa de Geobiologia e Geoquímica de Baixa Temperatura da Fundação Nacional de Ciência dos Estados Unidos (NSF). A imagem STEM na Figura 2 foi coletada pelo prof. James LeBeau na NC State University Analytical Instrumentation Facility (AIF), que é financiada pelo estado da Carolina do Norte e pela NSF (projeto ECCS-1542015). O AIF é membro da North Carolina Research Triangle Nanotechnology Network (RTNN), que faz parte da National Nanotechnology Coordinated Infrastructure (NNCI). As imagens de μ -XRF e o espectro da Figura 2 foram coletados no Advanced Photon Source, uma instalação do escritório de ciência do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) operado pelo Argonne National Laboratory sob o contrato DE-AC02-06CH11357.

Dean Hesterberg é docente do Departamento de Ciência do Solo da North Carolina State University, Estados Unidos.

Leonardus Vergütz é docente do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

REFERÊNCIAS

- Scharlemann, J. P. W.; Tanner, E. V. J.; Hiederer, R.; Kapos, V. "Global soil carbon: understanding and managing the largest terrestrial carbon pool". *Carbon Manag.* 5, p.81-91, 2014.
- Brown, G. E.; Sturchio, N. C. "An overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science". In: Fenter, P. A.; Rivers, M. L.; Sturchio, N. C.; Sutton, S. R. (eds.), *Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental sciences*. Geochemical Society - Mineralogical Society of America, Washington, D.C., p. 1-115, 2002.
- Fenter, P. A.; Rivers, M. L.; Sturchio, N. C.; Sutton, S. R. E. *Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental sciences*. Geochemical Society - Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 2002.
- Kelly, S. D.; Hesterberg, D.; Ravel, B. "Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy". In: Ulery, A. L.; Drees, L. R. (eds.), *Methods of soil analysis part 5 - mineralogical methods*. Soil Science Society of America, Inc., Madison, WI, p. 387-463, 2008.
- Kizewski, F.; Morris, A.; Liu, Y.-T.; Hesterberg, D. "Spectroscopic approaches for phosphorus speciation in soils and other environmental systems". *Journal of Environmental Quality*, 40, p. 751-766, 2011.
- Hayes, K. F.; Roe, A. L.; Brown, G. E.; Hodgson, K. O.; Leckie, J. O.; Parks, G. A. "In Situ X-ray absorption study of surface complexes - selenium oxyanions on alpha-FeOOH". *Science*, 238, p. 783-786, 1987.
- Manceau, A.; Tamura, N.; Marcus, M. A.; MacDowell, A. A.; Celestre, R. S.; Sublett, R. E.; Sposito, G.; Padmore, H. A. "Deciphering Ni sequestration in soil ferromanganese nodules by combining X-ray fluorescence, absorption, and diffraction at micrometer scales of resolution". *American Mineralogist*, 87, p. 1494-1499, 2002.
- Santos, W. O.; Hesterberg, D.; Mattiello, E. M.; Vergutz, L.; Barreto, M. S. C.; Silva, I. R.; Souza, L. F. S. "Increasing soluble phosphate species by treatment of phosphate rocks with acidic waste". *Journal of Environmental Quality*, 45, p. 1988-1997, 2016.
- Roy, E. D.; Richards, P. D.; Martinelli, L. A.; Della Coletta, L.; Lins, S. R. M.; Vazquez, F. F.; Willig, E.; Spera, S. A.; VanWey, L. K.; Porder, S. "The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics". *Nat. Plants*, 2, 6, 2016.
- Solomon, D.; Lehmann, J.; Harden, J.; Wang, J.; Kinyangi, J.; Heymann, K.; Karunakaran, C.; Lu, Y. S.; Wirrick, S.; Jacobsen, C. "Micro- and nano-environments of carbon sequestration: Multi-element STXM-NEXAFS spectromicroscopy assessment of microbial carbon and mineral associations". *Chem. Geol.*, 329, p. 53-73, 2012.

CIÊNCIA FORA DOS MUROS DA UNIVERSIDADE: O CASO DO PINT OF SCIENCE NA CIDADE DO RIO DE JANEIRO, BRASIL

*Luciano Luz Gonzaga,
João Ricardo A. da Silveira, Denise Lannes*

O *Pint of science* é um festival de divulgação científica que acontece simultaneamente durante três noites em mais de uma centena de cidades em diferentes países ao redor do mundo. O principal objetivo do evento é proporcionar debates interessantes, divertidos e relevantes sobre as pesquisas científicas mais recentes, em um formato acessível ao público, fora do ambiente acadêmico e de forma gratuita.

Como regra geral, o *Pint of science* acontece em bares, cafeterias e restaurantes. A escolha desses ambientes informais visa possibilitar a interação entre cientistas, o público do festival e os frequentadores recorrentes desses locais, de forma descontraída. O formato do festival procura evitar qualquer semelhança com aulas formais ou palestras acadêmicas.

A organização do evento fica a cargo de voluntários oriundos de universidades e/ou centros de pesquisas. Geralmente, são estudantes de pós-graduação, pesquisadores em fase de pós-doutorado e docentes que almejam debater, de maneira informal, o que os cientistas estão produzindo em seus respectivos laboratórios de pesquisa.

Este artigo, portanto, tem como principal objetivo, relatar a experiência na realização do primeiro festival *Pint of science* na cidade do Rio de Janeiro e, através da técnica de sondagem, identificar as características do público

que frequenta, bem como a percepção desse público em relação às temáticas e à organização do evento. Esperamos que o compartilhamento de nossa experiência, como organizadores do festival, possa contribuir para a organização de novas iniciativas de divulgação científica que rompam com a formalidade acadêmica.

O COMEÇO DO PINT OF SCIENCE Em 2012, os pesquisadores Michael Motskin e Praveen Paul, do Imperial College London, tiveram a ideia de trazer para seus laboratórios pessoas acometidas por Alzheimer, Parkinson, doenças neuromusculares e esclerose múltipla. O objetivo era divulgar as pesquisas que eles estavam realizando em neurociência para esses pacientes.

A experiência foi tão inspiradora que os dois cientistas pensaram: por que não sair de nossos laboratórios e ir ao encontro das pessoas em bares, cafeterias e restaurantes? Daí veio a ideia de organizar um evento no qual pesquisadores, das mais variadas áreas de pesquisa, pudessem dialogar tanto com o público leigo quanto com o especializado em um ambiente informal. O local escolhido foram os pubs de Londres. No ano de 2013 aconteceu a primeira edição do *Pint of science* que logo se espalhou por diversos países do mundo, tais como: África do Sul, Alemanha, Austrália, Áustria, Canadá, Espanha, Estados Unidos, França, Inglaterra, Irlanda e Itália (Paul; Motskin, 2016).

No Brasil, a primeira edição aconteceu em 2015, na cidade de São Carlos (SP), organizada por estudantes da Universidade de São Paulo (USP). Em 2016, o festival aconteceu concomitantemente em mais de 100 cidades do mundo e, no Brasil, em Belo Horizonte (MG), Campinas (SP), Dourados (MS), Ribeirão Preto (SP), São Carlos (SP), São Paulo (SP) e Rio de Janeiro (RJ).

A EXPERIÊNCIA NA CIDADE DO RIO DE JANEIRO A história do *Pint of science*, no Rio de Janeiro, começou quando o pesquisador do Instituto de Bioquímica Médica Leopoldo de Meis (IBqM), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), João Ricardo Aguiar da Silveira, foi convidado pelo comitê organizador do festival no Brasil para coordenar o evento na cidade. A equipe formada contou com docentes, discentes de pós-graduação e com a professora Denise Lannes, responsável pelo laboratório transdisciplinar de pesquisa em educação – Em Formação. A pesquisa com a técnica de sondagem acerca das características e percepções do público foi realizada pelo doutorando Luciano Luz Gonzaga. Um dos grandes desafios encontrados na efetiva realização do evento na cidade do Rio de Janeiro, no ano de 2016, foi encontrar bares com acesso via transporte público, com estacionamento e que estivessem relativamente distantes dos grandes canteiros de obras, uma vez que, na referida ocasião, a cidade do Rio de Janeiro se preparava para os Jogos Olímpicos Rio 2016.

A principal motivação da comissão organizadora para realização do *Pint of science* foi fomentar novos espaços dialógicos entre a comunidade científica e o público em geral, bem como incorporar o festival ao calendário das atividades dos cariocas. Dessa forma, de acordo com Oliveira e colaboradores (2015), seria possível contribuir para uma maior aproximação do cientista com a sociedade, através de uma linguagem decodificada e interativa para ciência.

METODOLOGIA

Etapa 1 - Organização do evento A organização do evento começou cinco meses antes da data prevista para o início do festival. Nessa fase, as principais atividades foram: definição das temáticas que seriam abordadas no evento; convite e confirmação dos palestrantes; procura e a confirmação dos bares onde o evento seria realizado; busca por patrocínios; divulgação do evento em diferentes meios de comunicação; criação e confecção do material gráfico; criação e confecção de camisetas e outros materiais de promoção do evento.

Uma das dificuldades enfrentadas pelos organizadores desse tipo de evento é sensibilizar pesquisadores notórios em suas áreas, que tenham habilidade de comunicação oral e que aceitem se adequar às condições do festival. Entre elas estão a limitação de três *slides* por apresentação (sem gráficos ou tabelas complexas), a fim de que o pesquisa-

dor seja o mais informal possível; o uso de linguagem coloquial; a concordância com o fato de poder ser interrompido e a disponibilidade para participar de um evento noturno. Além disso, como se trata de um evento sem fins lucrativos e dependente de apoios e patrocínios, o pesquisador deve aceitar participar sem um *pro labore*. Para transpor esses obstáculos foram necessários cerca de três meses de trabalho, em encontros presenciais, por telefone e por correio eletrônico até que tivéssemos a efetiva confirmação definitiva dos pesquisadores participantes do evento.

Após diversas reuniões da equipe organizadora e da colaboração dos pesquisadores convidados, os temas para o primeiro *Pint of science* no Rio de Janeiro foram definidos: transformações tecnológicas, neurociência e o vírus Zika. Em meio a um grave surto de microcefalia associada ao vírus da Zika no país (Garcez, 2016), este último tema foi considerado de fundamental importância por possibilitar o diálogo informal entre o público do evento e pesquisadores integrantes dos grupos de pesquisa mais importantes nessa área no Brasil. Durante todo o período de organização do evento, a equipe buscou apoiadores e patrocínio junto a instituições públicas e privadas. Por se tratar de um evento com possibilidade de divulgação espontânea na mídia, era esperado que houvesse interesse em patrocinar o evento. Mas em meio à instabilidade política e econômica que o Brasil começou a enfrentar no primeiro semestre de 2016, essa perspectiva não se confirmou. Embora 19 empresas tenham sido contactadas e os valores de patrocínio fossem baixos, nenhum patrocinador foi captado. O evento foi realizado somente com recursos dos organizadores. Assim, a confecção de *banners* e outros materiais de divulgação, despesas com telefone, transporte e alimentação durante a produção e realização do evento, foram custeadas pelos próprios organizadores. Os apoiadores contribuíram com o registro audiovisual do evento e na divulgação do mesmo.

Etapa 2 - Realização do evento e levantamento estatístico dos participantes O evento ocorreu em três bares no município do Rio de Janeiro, de 23 a 25 de maio de 2016, sempre das 19h30min até as 21 horas. No dia 23, o evento foi realizado no bairro do Leblon, com a participação de dois pesquisadores, com o tema “O mundo depois do silêncio”. Nessa noite, os pesquisadores, sentados em mesas do bar e sem o uso de *slides*, falaram sobre o tema por cerca de 20 minutos. O restante do tempo foi destinado à interação com

o público. Na segunda noite, o local do evento foi a Lapa, com o tema “Zica ou ziquizira: um vírus cheio de segredos”. Três pesquisadores, nessa noite, falaram ao público com o uso de poucos *slides* somente ilustrativos. Na terceira e última noite, o evento aconteceu em um espaço cultural e bar, no bairro de Botafogo, com o tema “As tecnologias reconfigurando o cérebro”, também com três convidados. Nessa noite, a dinâmica foi bastante diferente. Cada pesquisador ficou em um local diferente do bar com microfone sem fio. Um dos pesquisadores atuou como mediador, fazendo perguntas aos demais e permitindo a interação do público.

Para realização da pesquisa, foi utilizado um breve questionário semiestruturado (questões abertas e fechadas), objetivando identificar as características do público e suas opiniões acerca do evento.

RESULTADOS Nas três noites do evento, os locais tiveram todas as suas mesas ocupadas e com um número expressivo de pessoas em pé. Devido à característica do evento e dos locais de realização, sem cobrança de ingresso e com livre acesso permitido, não houve contagem precisa de público em cada noite. De acordo com os sítios na internet de cada um dos bares realizados, as capacidades de público eram de 60, 150 e 100 pessoas, respectivamente.

A pesquisa de opinião foi respondida por 156 pessoas. Destas, 58% eram do sexo feminino e 42% do sexo masculino. A média da idade era em torno de 30 anos, com alta dispersão nos três dias do evento (desv. pad_{1dia}= 9,6; desv. pad_{2dia}=11,2; desv. pad_{3dia}= 12,1).

Quanto à formação dos participantes, houve uma presença significativa de estudantes de pós-graduação (1º dia: 29%, 2º dia: 33%, 3º dia: 39%), seguida de professores universitários (1º dia: 26%, 2º dia: 8,5%, 3º dia: 12%).

No que tange ao deslocamento das pessoas ao local do evento, pudemos verificar que a distância entre a residência dos participantes da pesquisa e os locais dos eventos não foi considerada um empecilho (Figura 1).

Sendo o município do Rio de Janeiro palco de grandes atrações em todo o seu território, buscamos também verificar de que forma as pessoas ficaram sabendo do evento. Constatamos que 62,2%, dos 156 respondentes, ficaram sabendo sobre a realização do evento a partir das redes sociais. Esse resultado sinaliza a importância do uso das redes sociais na divulgação de eventos dessa natureza. Além disso, segundo Collins, Shiffman e Rock (2016), parece que as redes sociais

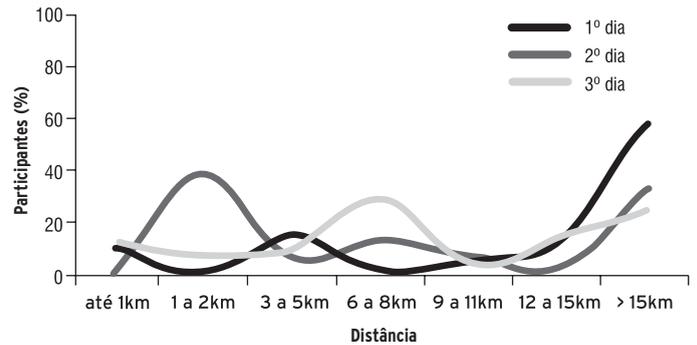


Figura 1 - Distância da residência em relação ao local do evento, *Pint of science*, RJ, Brasil, 2016.

Fonte: Elaboração dos autores.

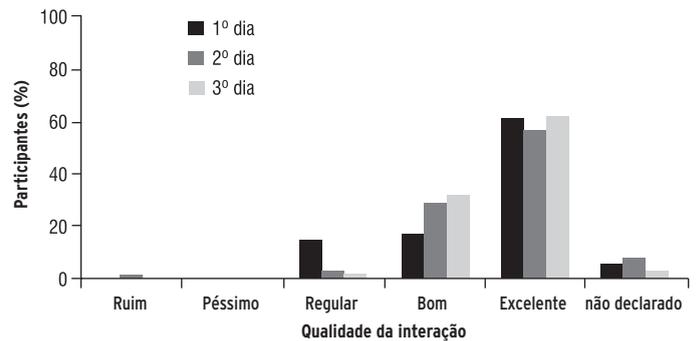


Figura 2 - Qualidade de interação dos pesquisadores convidados como o público participante, *Pint of science*, RJ, Brasil, 2016.

Fonte: Elaboração dos autores.

também são percebidas pelos pesquisadores como veículos importantes de trabalho e comunicação científica.

Outro dado colhido na pesquisa de opinião foi sobre a qualidade da interação dos cientistas com a plateia. Do total dos respondentes, 54% informaram ter sido “excelente”, bem como uma expressiva parcela do público respondente (74%) afirmou que o tema abordado era “muito interessante” (Figura 2). Corroborando, portanto, com a informação de que o local do evento (ver Figura 1 - distância residência-evento), não oferece obstáculo quando o tema desperta interesse, mesmo quando é realizado em um dia útil da semana e iniciando-se no horário de trânsito intenso.

Quanto aos bares escolhidos para o evento, verificamos que 33% dos participantes os avaliaram como excelentes; 41% como bons; 13,5% como regulares; 2,6% como ruins; 1,9% como péssimos e 8% deixaram em branco ou não quiseram responder. Em suma, 74% dos participantes declararam estar satisfeitos com os ambientes escolhidos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS O relato detalhado da organização do festival realizado no Rio de Janeiro, em 2016, visa contribuir com informações e dados que possam ser úteis para realização de eventos similares no futuro. Como em todos os bares onde o evento foi realizado houve a lotação máxima do local, podemos concluir a que realização do evento foi bem-sucedida. No entanto, percebemos que existem ainda enormes desafios para que eventos dessa natureza possam ser cada vez mais frequentados pelo público não acadêmico, e não somente pelo público que já conhece e vivencia a ciência.

Se o objetivo de eventos de divulgação científica é atrair a atenção da sociedade em geral para temas relacionados às ciências, novas alternativas de aproximação entre a academia e a sociedade precisam ser experimentadas. Um grande número de projetos de ciência nos Estados Unidos utiliza a arte como estratégia de divulgação e um número relevante desses trabalhos indica que as artes podem envolver profundamente as pessoas (Lesen; Rogan; Blum, 2016). Dados como estes vêm ao encontro das nossas experiências prévias e podem dar indicativos de que, possivelmente, a interação arte-ciência pode colaborar para ampliar o interesse do público não especializado em ciência. Um caminho nessa direção é a realização de eventos de divulgação científica que propiciem uma experiência artística e cultural sem estabelecer fronteiras entre as áreas do conhecimento.

Constatamos também que, embora os pesquisadores tenham interesse em fazer divulgação científica, consideram um desafio a comunicação com o público não especializado de maneira informal, sem a utilização de jargões científicos e sem a utilização de gráficos complexos ou textos escritos. Eventos como o *Pint of science* podem contribuir de maneira prática para que cientistas repensem, aprimorem e coloquem em prática novas formas de comunicação com o público não especializado.

No momento em que a ciência brasileira passa por drásticos cortes de orçamento que podem ser determinantes para o futuro do país (Angelo, 2017), torna-se fundamental a aproximação entre a academia e a sociedade em geral em eventos que rompam com a formalidade acadêmica e experimentem novas iniciativas de divulgação científica. Desta forma, poderá haver maior engajamento social e, assim, o devido reconhecimento do papel social da ciência.

Agradecimentos: Aos apoiadores do evento no Rio e Janeiro em 2016: Academia Brasileira de Ciências, Euraxess Science Slam e Instituto de Bioquímica Médica Leopoldo de Meis. À empresa Elsevier, patrocinador nacional 2016. À Natália Pasternak e a todo comitê nacional organizador do *Pint of science*. Aos pesquisadores convidados do *Pint of science* Rio de Janeiro, 2016: Fernanda Tovar-Moll, Jerson Lima, Luiz Alberto Oliveira, Marcela Sabino, Mário Alberto C. Silva-Neto, Rodrigo Brindeiro, Rogerio Pannizzutti e Stevens Rehen. Aos integrantes do Laboratório Em Formação, organizadores do *Pint of science* no Rio de Janeiro: Cristina Maia, Danila Braga, Diego Mota, Edite Fagundes Tebaldi, Elisa Oswaldo-Cruz Marinho, Ericka Telles, Flávia Dutra, Josemar Moreira Barbosa, Juliana Aguiar, Julia Cavazza, Rosany Fernandes e Roseday Santos Nascimento.

Luciano Luz Gonzaga é doutorando em educação, gestão e difusão em biociências, do Instituto de Bioquímica Médica Leopoldo de Meis, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). E-mail: gonzaga@bioqmed.ufrj.br

João Ricardo Aguiar da Silveira é doutorando em educação, gestão e difusão em biociências do Instituto de Bioquímica Médica Leopoldo de Meis, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e Harvard Visiting Research Fellow. E-mail: silveira@bioqmed.ufrj.br

Denise Lannes é professora associada do Instituto de Bioquímica Médica Leopoldo de Meis, Universidade Federal do Rio de Janeiro (IBqM/UFRJ). E-mail: lannes@bioqmed.ufrj.br

REFERÊNCIAS

- Angelo, C. "Brazilian scientists reeling as federal funds slashed by nearly half". *Nature*, 2017. [Acesso em 21 de maio de 2017]. Disponível em <http://www.nature.com/news/brazilian-scientists-reeling-as-federal-funds-slashed-by-nearly-half-1.21766>,
- Collins, K.; Shiffman, D.; Rock, J. "How are scientists using social media in the workplace?". *PloS One*, v. 11, nº. 10, p. e0162680, 2016.
- De Oliveira, S. R. et al. "Algumas práticas em divulgação científica: a importância de uma linguagem interativa". *Rua*, 2015.
- Garcez, P. P. et al. "Zika virus impairs growth in human neurospheres and brain organoids". *Science*, v. 352, nº. 6287, p. 816-818, 2016.
- Lesen, A. E.; Rogan, A.; Blum, M. J. "Science communication through art: objectives, challenges, and outcomes". *Trends in Ecology & Evolution*, v. 31, nº. 9, p. 657-660, 2016.
- Praven, P.; Motskin, M. "Scientific life: my world engaging the public with your research". *Trends in Immunology*, v. 37, nº. 4, p. 268-271, abril 2016.

LITERATURA

ANTONIO CANDIDO NA UNICAMP*

Acho que, de um ponto de vista mais subjetivo, as coisas aconteceram – quero dizer, as coisas relacionadas com o tema em questão –, quando eu vim de Sales Oliveira para Ribeirão Preto, depois para São Paulo para fazer o curso de letras, na antiga Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP, à rua Maria Antonia. Foi lá, em 1962, que conheci o professor Antonio Candido, no curso de teoria literária e literatura comparada que ele oferecia para os alunos do primeiro ano do curso de letras. Segui seu aluno, regular, ouvinte, irregular, em toda a graduação e, nos anos 1968 e 1969, fui também seu estudante no programa do curso de pós-graduação em que, além dele, brilhavam os astros e as estrelas de Gilda de Mello e Souza, Paulo Emílio Sales Gomes, Rui Coelho e Oswaldo Elias Xidieh.

Isso tudo acontecendo no cenário político da ditadura militar que recrudescia no país e que, na cena da FFCL, se manifestava na ação violenta da polícia, abrigada pelo Comando de Caça aos Comunistas (CCC) no vizinho Mackenzie, e que resultou na destruição das condições de funcionamento e no consequente fechamento dos prédios, além da morte do estudante secundarista José Carlos Guimarães, do ferimento, também por bala, de estudantes uni-

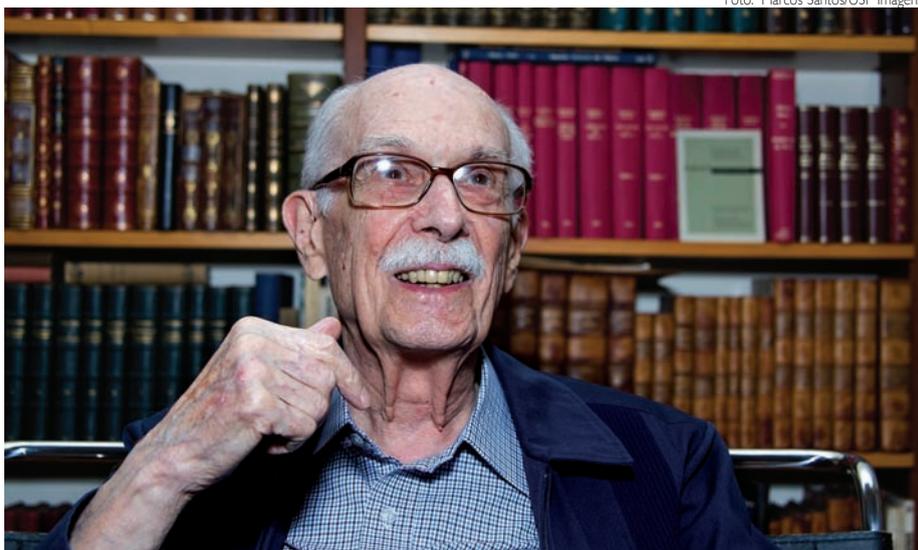


Foto: Marcos Santos/USP Imagens

Antonio Candido teve papel fundamental na criação do Instituto de Estudos da Linguagem da Unicamp

versitários e de uma grande quantidade de feridos entre os participantes do que ficou conhecido como “A batalha da Maria Antonia”.

PROGRAMA DE LINGÜÍSTICA Em agosto de 1969, o professor Albert Audubert, da antiga cadeira de francês, deu-me a notícia de que a Universidade Estadual de Campinas – a Unicamp –, criada três anos antes, em 1966, estava desenvolvendo um programa para a implantação, no Instituto de Filosofia e Ciências Humanas (IFCH), de um Departamento de Linguística. Queria indicar o meu nome para integrar um grupo de quatro pessoas que seriam contratadas pela Unicamp e seguiriam para Besançon, com uma bolsa da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), para fazerem uma licenciatura e um mestrado em linguística.

Convite aceito, fui a Campinas, com uma carta de apresentação do professor Audubert, procurar o professor

Fausto Castilho, coordenador e um dos fundadores do IFCH, além de responsável pela criação do programa de linguística na universidade, tendo estado ele próprio em Besançon onde fortaleceu o seu entusiasmo intelectual e acadêmico com as possibilidades epistemológicas da boa convivência da linguística com a lógica e com a matemática. Essa convivência, que certamente ajudou a embasar o apodo de ciência-piloto com que a linguística foi apresentada durante um bom tempo, principalmente na efervescência do estruturalismo europeu nas décadas de 1960 e de 1970, aliada às circunstâncias de ter o professor Castilho convidado com a experiência viva dos estudos que então se produziam na França, tudo isso contribuiu para que o modelo teórico e metodológico a ser implantado na Unicamp buscasse reproduzir, em Campinas, o que vinha acontecendo no cenário internacional no campo da linguística e das ciências humanas, em geral.

Ao conversar com o professor Castilho, informei-lhe também ser aluno do professor Candido, o que o deixou bastante satisfeito, já que, como eu viria a saber na sequência de nosso diálogo, era ele um dos responsáveis pela orientação do processo de formação do que viria, mais tarde, a ser chamado “grupo de Campinas”. Quando falei com o professor Candido que tinha estado em Campinas com o professor Fausto Castilho por recomendação do professor Audubert, recebi dele a aprovação imediata e firme, logo concretizada numa carta de referência que passou a ser para mim como que um documento de minha identidade acadêmica, institucional e intelectual que por ele se constituía e se fundava, restando para a frente a responsabilidade de lhe fazer jus e a satisfação de tê-lo obtido para o desafio de poder merecê-lo.

AVAL DO MESTRE O professor Antonio Candido indicou ou avalizou todos os nomes dos que constituíram o grupo de Campinas. O fato é que o professor Zeferino Vaz tinha pelo professor Candido um enorme apreço intelectual, pessoal e existencial e já havia feito, desde sua vinda para Campinas, algumas tentativas de sedução institucional para trazê-lo para a Unicamp. O professor Antonio Candido não vinha, mas se mantinha reciprocamente atencioso para com o professor Zeferino Vaz, para com a Unicamp e, especialmente, para com o projeto do grupo de Campinas. A Unicamp crescia e já passara por sua primeira crise de adolescência institucional. O número de alunos aumentava, com o número de cursos

de graduação e de pós-graduação oferecidos, e os departamentos discutiam suas necessidades de aumento das cargas horárias para as disciplinas específicas de cada curso de bacharelado e de licenciatura. Aos poucos, a concepção de curso que supunha o conjunto de disciplinas básicas comuns para as grandes áreas acadêmicas ia perdendo força e fortalecendo a tendência para o nascimento de institutos e faculdades do que até então se organizava como departamento. No estatuto da Unicamp e em seu plano diretor estava prevista a criação de uma Faculdade de Letras, cujo desenho geral era coincidente com o que tradicionalmente caracteriza as instituições da área: vários departamentos, tantos quantos forem as pressões internas e externas para a sua criação e proliferação. Uma estrutura institucional feita, portanto, de justaposição de peças. Para tentar evitar que o mesmo ocorresse na Unicamp e fugir, assim, do que o seu plano diretor previa e na época ameaçava desencadear, o Departamento de Linguística, do qual me tornei chefe logo em seguida à obtenção do doutorado, em 1974, propôs-se, ainda no IFCH, a começar a oferecer cursos de bacharelado e de licenciatura em letras (língua portuguesa e literaturas brasileira e portuguesa). Para isso era preciso, além do que o Departamento de Linguística já oferecia, oferecer latim e as literaturas da grade curricular. O professor de latim foi contratado e deu-se início, com o apoio e a orientação do professor Candido, ao processo de contratação dos professores que viriam atender às necessidades relativas às

aulas de literatura brasileira e literatura portuguesa, constituindo-se, assim, um grupo que marcou época na história da Unicamp e que seria o núcleo inicial do futuro Departamento de Teoria Literária. Conversávamos muito com o professor Zeferino Vaz a respeito da conveniência da criação da unidade de letras, tal como prevista no plano diretor e da oportunidade de se criar na Unicamp algo novo, a partir do que já se desenvolvia no Departamento de Linguística que, agora, agregava também o grupo de teoria literária, oferecendo, além do bacharelado em linguística, a licenciatura em letras – português, língua e literatura.

OPORTUNIDADE ÚNICA O professor Zeferino Vaz mostrava-se sensível aos argumentos que lhe eram apresentados e penso que aquele que de fato o convenceu, e mesmo persuadiu, foi o da possibilidade de termos o professor Antonio Candido como coordenador dos trabalhos para a criação e implantação da nova unidade, concebida fora do modelo tradicional e sobre a experiência que então se desenvolvia no próprio Departamento de Linguística, cujas feições institucionais e acadêmicas já se modificavam pela presença do grupo de teoria literária. Pude, nessa ocasião, dizer ao professor Zeferino Vaz que estávamos diante da oportunidade única de trazer o professor Candido para dirigir o novo instituto, desde que este evitasse a tradicional segmentação das faculdades de letras e refletisse as experiências que já se realizavam na Unicamp, tanto do ponto de vista das práticas de ensino, que associavam linguística

e literatura, como do ponto de vista teórico, que fundamentava as referidas práticas dando-lhes organicidade estrutural e funcional.

Em outubro de 1975, encaminhávamos ao professor Zeferino Vaz um anteprojeto para a implantação do Instituto de Letras que, além dos cursos de graduação e pós-graduação já oferecidos pelo Departamento de Linguística, ainda no IFCH, propunha a criação de uma graduação, licenciatura em português e literatura de língua portuguesa, e de uma pós-graduação em teoria literária, com ligações em áreas conexas da linguística e das ciências humanas.

NOVOS MODELOS Caminhava-se, desse modo, para a formalização do Instituto de Letras sob uma nova configuração acadêmica que, então, já superava a possibilidade de se ver na Unicamp a adoção do modelo tradicional das faculdades de letras que todos queríamos evitar.

O fato decisivo para essa mudança de rota deu-se com a aceitação, pelo professor Candido, do convite que mais uma vez lhe fazia o professor Zeferino Vaz para dirigir a nova unidade de ensino e pesquisa da Unicamp.

Tive a honra, a distinção e, sobretudo, o prazer e a alegria de ter recebido do professor Zeferino Vaz a tarefa de tentar convencer o professor Candido a aceitar o convite, o desafio e a aventura acadêmica da criação e implantação não apenas de uma nova unidade na Unicamp, mas de uma totalmente nova concepção da unidade que se iria implantar. Num fim de tarde, já anoitecendo, fui, como havia combinado com ele, à casa do

professor Candido, à rua Bryaxis, antiga rua Alice, no Itaim Bibi, para voltarmos, na conversa, ao assunto unicampense.

Ali, na sala de estar, contígua à sala de jantar, onde a mesa, também de trabalho, emoldurada pelas estantes que traziam parte da biblioteca de dona Gilda e do professor Candido, onde estivera várias outras vezes para os encontros amigos e de orientação, enfatizei, na conversa, o argumento de que a única possibilidade de alteração do modelo de letras, a ser implantado em Campinas, era a de que o professor Candido aceitasse dirigir o novo projeto e coordenasse a equipe a que seria dado concebê-lo e desenhá-lo para substituir o que estava previsto no estatuto da universidade.

Não era só um argumento; era também um fato, pois o reitor da Unicamp dizia, com convicção e firmeza, que a condição para aceitar e encaminhar a mudança era ter o professor Candido a conduzi-la. Do contrário, dizia ele, nada feito!

Com o seu jeito cortês, afável, bem-humorado, seguro na dúvida e na certeza, o professor Antonio Candido, chamando-me Carlinhos, como sempre fez, no carinho protetor e habitual do tratamento com os seus alunos, estudantes e amigos, disse-me, então, que aceitava. E a conversa seguiu, já ali mesmo, antecipando, no que ele dizia, as linhas mestras que dariam sustentação ao que depois viria ser, logo no futuro imediato, o Instituto de Estudos da Linguagem (IEL), com uma proposta que consolidava a que estava contida no anteprojeto do Instituto de Letras, acima mencionado, avan-

çando-a no sentido de uma superação, e da realização de uma grande novidade acadêmica no cenário institucional da educação superior no estado de São Paulo e no país.

PROFESSOR DA UNICAMP Em dezembro de 1976, criava-se o Instituto de Estudos da Linguagem na Unicamp. O professor Candido foi designado seu primeiro diretor tendo como seu associado o professor Carlos Franchi, que o sucedeu, quando o professor Zeferino Vaz, depois de 12 anos na condução da universidade, deixou a reitoria e foi substituído pelo professor Plínio Alves de Moraes.

O compromisso do professor Candido com o professor Zeferino estava cumprido: o novo Instituto de Estudos da Linguagem estava fundado e implantado. Ficávamos nós com o compromisso de dar seguimento acadêmico e institucional ao que o professor Candido havia criado. Ficávamos também com saudades bem fundadas de sua sábia e generosa presença no cotidiano da juventude do IEL, que cresceu, amadureceu, vingou, guardando o desafio constante de fazer jus à inventividade intelectual, acadêmica e institucional da origem de sua criação.

Carlos Vogt

Poeta e linguista. É professor emérito da Unicamp e coordenador do Laboratório de Estudos Avançados em Jornalismo (Labjor), na mesma universidade.

*Este texto é uma versão reduzida do artigo de mesmo título publicado originalmente na revista *Literatura e Sociedade*, nº 11, 2009, p.264-273, vinculada ao Departamento de Teoria Literária e Literatura Comparada da Universidade de São Paulo (USP).

JOÃO BAPTISTA DA COSTA AGUIAR E O EXERCÍCIO DA SÍNTESE VISUAL

Capas de livros são como pistas, luzes que acendem em meio a um emaranhado de sinais e mensagens com os quais nos deparamos todos os dias. Como traduzir em um pequeno espaço o conteúdo de um livro, a identidade de seu autor e ainda a marca de uma editora? Esse era um dos desafios de João Baptista da Costa Aguiar, artista gráfico, morto em abril deste ano. “Ele tinha uma força criativa, uma sensibilidade para trabalhar com traços, formas e cores e criar uma marca que o distinguia de maneira exemplar”, afirma o poeta e linguista Carlos Vogt, o primeiro autor a ter uma capa de livro feita pelo artista. A aproximação de João Baptista com o mundo dos livros se deu justamente pela amizade com Vogt. Foi ele que o apresentou ao editor paulista Caio Graco, então presidente da editora Brasiliense, que editava um dos livros do poeta, *Geração* (1985).

Na capa de *Cantografia: o itinerário do carteiro cartográfico* (Ed. Massao Ohno & Hucitec & INL/MEC, 1982), ele transforma a mensagem do título em um enredo de fios e imagens, como em um mapa do tesouro, que antecipa, inclusive, os títulos dos capítulos do livro. Aqui está uma das principais características do trabalho do artista: estabelecer uma simbiose entre capa e texto, dando uma solução gráfica para a



Foto: arquivo pessoal

João Baptista expressava sensibilidade e grande força criativa em seus trabalhos

narrativa literária. “A capa dos livros é um dos espaços mais privilegiados, pois, enquanto o desenho de um jornal dura um dia e o de uma revista, um mês, a capa de um livro dura pelo menos dez anos na casa de uma pessoa”, declarou ele, em entrevista para a *Folha de S. Paulo*, em 2007. Foi assim com os trabalhos feitos para a editora Companhia das Letras, para a qual ele criou o logotipo e dezenas de capas de livros, especialmente na década de 1990. Boa parte desses trabalhos está reunido no livro *João Baptista da Costa Aguiar: desenho gráfico, 1980-2006* (Senac Editores, 2006), com texto crítico da estudiosa

da história do design brasileiro, Ethel Leon. Ela destaca, entre as qualidades de João Baptista, o trânsito fácil entre as escalas micro e macro, bem como a utilização de imagens inspiradas em objetos próximos, presentes em seu ambiente doméstico e cotidiano, mas sem nunca ser óbvio. “Muitos dos seus trabalhos têm uma espécie de obviedade difícil, aquela reconhecível depois de alguns segundos, depois de instantes de estranheza”, escreveu Ethel.

MARCAS DE UM ARTISTA Na verdade, a ligação de Baptista com a Companhia das Letras é bem anterior ao trabalho com as capas. Ele ajudou a escolher o nome da editora e foi responsável pela criação de seu logotipo. Para Ethel, a criação de marcas e logotipos mostram o grande poder de síntese visual desse artista gráfico, onde ele demonstra capacidade de contar uma história por meio da justaposição de elementos figurativos. “Ele foi um dos primeiros a quebrar a lógica construtiva, presente nos programas de identidade corporativa desde os anos 1950”, lembra a pesquisadora.

No caso da Companhia das Letras, a marca é construída com três elementos: o desenho de um meio de transporte, os fios que sustentam esse desenho e o logotipo da editora. De acordo com Ethel, trata-se de uma construção coerente com os novos tempos já que, no momento da inauguração da editora, o mundo empresarial mudava aceleradamente. Baptista captura essa transformação ao substituir uma gráfica seca, não ornamental e de imagens monolíticas pela flexibilidade e o

Fotos: reprodução



Com passagem em importantes editoras brasileiras, artista foi um dos grandes capistas da história do Brasil

movimento. Para ele, uma empresa ou instituição tinha que ser traduzida de modo mais pessoal, daí que uma marca deveria contar uma história. “João marcou nossas vidas, de todos que fizemos a Companhia, escolhendo a sua cara, desenhando múltiplos logos premiados (...) que

ajudaram a determinar quem somos até hoje. Foi sem dúvida um dos melhores capistas da história do livro no Brasil”, escreveu Luiz Schwarcz no *Blog da Companhia das Letras*, um dia depois da morte do artista. Com trabalho extenso, Baptista também foi responsável por diversos projetos editoriais de revistas. Em 1970 iniciou carreira na Editora Abril e pouco tempo depois assumiu

a direção de arte da revista *Vogue Brasil* (1976-1978).

SUAVES CAMINHOS Desde 2002, Baptista era o responsável pelo projeto gráfico da revista *Ciência & Cultura*. “Quando eu apresentei o projeto de reformulação da revista para a Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), eu convidei o João Baptista para criar a identidade visual da revista, que acabou permanecendo até hoje”, conta Vogt, editor chefe da publicação. Além do projeto editorial, são mais de 60 capas ao longo de 15 anos, conferindo à revista uma identidade única entre as revistas de divulgação científica no Brasil. A característica que prevalece nesse trabalho é a composição de títulos unicamente com as letras, mostrando as possibilidades expressivas das fontes. O próprio Baptista explicou essa opção como sendo inspirada nos desenhos da cartilha “Caminho suave”, utilizada em sua alfabetização, e que faz aproximação visual de palavras e coisas, um procedimento similar ao efeito perseguido pelo desenho gráfico.

Paulistano, João Baptista estudou desenho e pintura na Fundação Armando Álvares Penteado (FAAP). Ao longo de seu trabalho, cultivou a tradição e a inovação, segundo Leon, estabelecendo um delicado equilíbrio entre técnicas antigas e contemporâneas, cultivando um percurso muito particular e que envolvia brincar e refletir sobre o próprio fazer do desenho. Sua morte precoce, aos 68 anos, interrompe a carreira brilhante. Brincadeiras, riscos, rabiscos e desenhos farão falta.

Patrícia Mariuzzo

POVOS INDÍGENAS

HISTÓRIA RECENTE É MARCADA POR RETROCESSOS

Neste ano, a série *Povos indígenas no Brasil*, do Instituto Socioambiental (ISA), completa 37 anos. O 12º volume traz informações de 2011 a 2016, período marcado por graves ameaças aos direitos indígenas. A obra é uma referência sobre a história e a situação contemporânea de todos os povos indígenas brasileiros. O lançamento deste ano destaca a sociodiversidade indígena, apresentando temas gerais como demografia, línguas e política indigenista, mas também traz artigos com assuntos específicos assinados por pesquisadores e outros profissionais que atuam diretamente com essas comunidades. “O livro dá notícias de um Brasil indígena para um país que sistematicamente quer esquecê-lo”, descreve Tatiane Klein, jornalista e antropóloga que atuou como editora-assistente em duas edições da série durante sua passagem pelo ISA.

Uma novidade da publicação são os textos de autoria indígena, como a da antropóloga Mislene Mendes, do povo Ticuna (AM); do advogado Luiz Eloy Terena, do povo Terena (MS); e de Jairo Saw, uma das grandes lideranças do povo Munduruku (PA). Também foi dado um destaque maior para as lideranças femininas. “Foi a forma que encontra-

mos para combater esse problema de representatividade, mas principalmente revelar para um público amplo as preocupações e aspirações políticas, experiências de vida, projetos e especialmente os conhecimentos manejados por elas”, comenta a antropóloga.

AMEAÇAS “Se um leitor se aventurar por todos os livros dessa série, desde 1987 até hoje, verá que desde o período pré-constituente – quando os direitos dos índios à diferença, terra, saúde e educação foram registrados na Carta Magna – jamais houve um contexto de concentração de tantas ameaças”, lamenta Klein. “Essa ameaça se expressa tanto no desinteresse do poder executivo em demarcar as terras indígenas (o prazo venceu em 1993), quanto por iniciativas do legislativo federal para os territórios já ocupados”, acrescenta. No final de 2016, eram 189 iniciativas nesse sentido, entre elas a Proposta de Emenda Constitucional (PEC) 215/2000, que visa transferir do executivo federal para o Congresso Nacional a competência de demarcar terras indígenas, anular terras já demarcadas e autorizar empreendimentos de impacto nessas áreas. “Os retrocessos também ocorrem no judiciário, em que a tese do ‘marco temporal’ tem sido aplicada para anular processos de demarcação de terras que não estivessem ocupadas pelas comunidades indígenas em 5 outubro de 1988 – quando foi promulgada a Constituição. Nesse último período também houve um acentuado enfraquecimento da Fundação Nacional do Índio (Funai) como



Direitos ameaçados marcam lançamento de novo livro do Instituto Socioambiental

não ocorria desde o fim da ditadura civil-militar”, lembra a jornalista. Como forma de luta e resistência, em abril, os povos indígenas organizaram o 14º Acampamento Terra Livre, que reuniu em Brasília mais de quatro mil pessoas de 200 povos diferentes.

MUDANÇA DE MENTALIDADE Além do retrocesso nos direitos indígenas, ainda se vê muito preconceito por parte da sociedade que enxerga o índio a partir de estereótipos. “Particularmente, acredito que uma parte da mídia é responsável por essa visão na medida em que apresenta o indígena com a imagem tradicional. É preciso ir além do dia do índio”, destaca João Rivelino Rezende Barreto (Yúpuri), antropólogo e pesquisador da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). “O ISA sempre apostou na comunicação com um público não especializado como uma forma de combater o preconceito contra os povos indígenas. Esse livro busca cumprir esse objetivo”, finaliza Klein.

Patricia Piacentini

OBNOXIO DA CORROBORAÇÃO

— Que significado atribuis a corroboração?

— Nenhum, não atribuo nenhum. Não tem já significado atribuído? Não precisa que eu lhe atribua nada.

— Esse o problema, sabes? Armas-te em esperto, mas até acertas: o problema com essa palavra é já ter significado atribuído e as pessoas acharem que podem dar-lhe outro.

— Não se passa o mesmo com todas as palavras? Acredita que sou totalmente a favor de dar novos significados a todas as palavras, principalmente corrompendo os que já existem, ou estão atribuídos, como tu dizes. Mas já que tenho de te ouvir, diz lá então, qual é o significado que a palavra tem atribuído?

— É sinónimo de roborar, palavra que decerto desconheces.

— Decerto! Sabes bem que não sou de Letras.

— Roborar significa fortalecer, aumentar as forças, fortificar, revigorar. Confirmei agora mesmo no dicionário.

— Todas essas palavras eu conheço, acho. Mas agradeço que venhas roborar o meu vocabulário, é sempre bom regivorá-lo e só tu o fazes com tanta graça. Pena que não apareças por aqui mais vezes. Ainda ontem comentei isso com várias pessoas.

— Que certamente corroboraram o teu comentário, não?

— Sim, corroboraram, dizes bem, todos concordaram.

— Pois digo mal, porque corroborar não significa isso, não significa concordar.

— Pois não, significa fortalecer, fortificar, revigorar. Neste caso, significa fortalecer o meu comentário com a concordância deles, como se o facto de concordarem confirmasse que é justo, verdadeiro, pertinente, o que queiras, a mim tanto faz que não sou de Letras.

— Então? afinal sabes?

— Nunca disse que não sabia. Tu é que deduziste que não, mas sei. Sei muito bem que querias que eu dissesse que significa concordar, como meio mundo por aí diz, quando afinal é outra coisa, subtilmente diferente. Mas eu quis corroborar a tua presunção, embora me custe roborar asneiras e pretensiosismos.

— Que bem que te exprimes quando te irritas...

— E não sou de Letras!

OBNÓXIO DAS RUÍNAS

— Talvez tenha sido insensato dizeres isso assim a seco. É natural que o homem tenha pensado que estavas a meter-te com ele.

— Só se for estúpido ou paranóico. O contexto era perfeitamente claro. Estávamos a discutir propostas de projectos, programas de trabalho, coisas assim.

— Coisas assim... É tão estranho isso que vocês fazem nessas reuniões. Programas de trabalho? Contemplar ruínas?

— Sim, contemplar ruínas em paz. Não achas bem?

— Nem bem nem mal, só não percebo, não imagino o que seja um trabalho desses, se é que consideras isso trabalho.

— Considerar propriamente não considero. Mas olha que também não considero trabalho o que eles propõem em alternativa. Levantamentos, inquéritos, bases de dados, estudos disto e daquilo... Contemplar é muito melhor, tem outra elegância. E muita tradição, muita... antiguidade.

— Pois, mas deve ser por isso que também tem um ar de... como direi... coisa de sornas, preguiçosos, ficam a olhar... para ruínas?!

— Contemplar, o termo é contemplar, e o modo é muito importante: em paz. Contemplar em paz.

— Patetice! Contemplar é claro que é em paz, envolve tranquilidade, não se anda a contemplar a correr ou enquanto se discute com o vizinho. Fica-se sentado a olhar...

— E tu a dares-lhe! não é olhar, é contemplar. E não é coisa de sornas, é para ociosos, muito diferente. É uma actividade eminentemente teórica, consiste em considerar, examinar, escrutinar as ruínas, e em paz quer dizer sem as envolver numa guerra de contemplanções, ou se quiseres, uma guerra de teorias. É aceitar certo apelo das ruínas: nem promovemos o arruinamento, nem o lamentamos, nem responsabilizamos outros, nem imaginamos meios de o compensar, nada, nada que envolva luta, guerra, modificação do estado das ruínas ou abandono delas para ir edificar outra coisa em nome de qualquer outra coisa, porque edifícios e edificações são próprios de gente activa. É isso o programa de contemplar as ruínas em paz.

— Nem discuto... Diz-me só uma coisa: como é que o homem se convenceu de que estavas a chamar-lhe ruína?

— Não sei, devo ter-me explicado mal.

OBNÓXIO DO PROCRASTINADOR

- Bolas, não paras de te rir. Pareces um tolinho, aí a rir sozinho...
- Sozinho, não é bem. Estou a rir-me com uma anedota que me contaram ontem, desculpa, não consigo parar, é irresistível...
- Então é melhor contares, pode ser que melhore o ambiente, sempre nos rimos os dois.
- Um homem matou a mulher com quem estava casado há 65 anos. Foi condenado, claro, nem havia dúvida da culpa dele. O juiz é que não se conformava: — Homem, perguntava-lhe, como é possível alguém matar a mulher ao fim de 65 anos de casamento? Para mim, isso é totalmente incompreensível. E foi repetindo a pergunta ao longo do julgamento, até que o homicida, que permanecera silencioso, encolheu os ombros e respondeu, bisonho: — Sabe como é Sr. Dr. Juiz, um homem vai adiando, adiando...
- Eeh... muito boa!
- Espera que ainda não acabou, quero dizer, não era bem disso que me estava a rir. A pessoa que ma contou tinha acabado de a contar a outra que lhe disse isto: «Que graça é que isso tem? Só uma pessoa que vive infeliz no seu casamento pode achar piada a isso.»
- E disse mesmo assim, «infeliz no seu casamento»...?
- Sim, disse mesmo assim, à francesa, no seu casamento, não fossemos nós pensar que estava infeliz no casamento do vizinho...
- Não seria invulgar, o adultério existe no mundo social contemporâneo, não sei se sabes.
- Sei, mas o que acho irresistível é que alguém conceba que uma anedota universalmente engraçada só tem piada para quem é infeliz no seu casamento.
- Sim, isso é disparate. E daí, por outro lado, ponderando... Ora conta lá outra vez.
- Um homem matou a mulher com quem estava casado há 65 anos. Foi condenado, claro, nem havia dúvida da culpa dele. O juiz é que não se conformava: — Homem, perguntava-lhe, como é possível alguém matar a mulher ao fim de 65 anos de casamento? Para mim, isso é totalmente incompreensível. E foi repetindo a pergunta ao longo do julgamento, até que o homicida, que permanecera silencioso, encolheu os ombros e respondeu, bisonho: — Sabe como é Sr. Dr. Juiz, um homem vai adiando, adiando...
- Pois... hmm... não, é mesmo disparate, mais inesperado que a anedota. Tens razão, essa piada é universalmente engraçada.

Abel Barros Baptista é professor da Universidade Nova de Lisboa, onde ensina principalmente literatura brasileira. Estuda há muito a obra de Machado de Assis, tendo três livros publicados no Brasil, todos na Editora da Unicamp: A formação do nome (2003), Autobiografias (2003) e Três emendas (2014). O seu último livro, E assim sucessivamente (Lisboa, 2015), é um conjunto de ensaios em jeito de crónica a que chama "ensaios facetos", género que prolonga agora em diálogos curtíssimos a que chama "obnóxios", que constituirão novo livro se tudo correr de acordo com os planos.

Artigos Ensaaios

<http://cienciaecultura.bvs.br>

cienciaecultura@sbcnet.org.br

A seção **Artigos & Ensaaios** da revista *Ciência e Cultura* possui quatro páginas destinadas a atender demandas espontâneas da comunidade científica que não se encaixem dentro do Núcleo Temático de cada número. A seção abriga textos com uma reflexão sobre temas da atualidade científica e de interesse da sociedade como um todo, nas grandes áreas do conhecimento.

A formatação dos artigos deverá seguir as **normas** publicadas abaixo. Os textos serão avaliados e sua publicação seguirá agenda de interesse editorial da revista. Não é recomendada a submissão de artigos e ensaios de interesse exclusivo de grupos de especialistas ou que tenham sido anteriormente publicados, em veículos da comunidade científica ou mídia em geral.

NORMAS

SEÇÃO ARTIGOS & ENSAIOS Possui 4 páginas, destinadas a um texto de 17,5 mil caracteres com espaçamento (sem imagens) ou 16 mil (com até 3 imagens).

FORMATO Cada artigo terá o máximo de 3 gráficos, tabelas ou imagens, considerados fundamentais para a ilustração e melhor entendimento do texto. Esse material deve ser enviado em arquivo separado e com antecedência, para sua confecção e checagem junto ao articulista. O envio de número superior a esse deverá oferecer a opção de escolha para a edição, se houver necessidade de corte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS As citações e referências serão indexadas numericamente no texto, em ordem crescente, e aparecerão no final do artigo, sob o título **Notas e Referências**, se ambas ocorrerem; ou **Notas, ou Referências**, se apenas uma das duas ocorrer. Existe, ainda, a opção **Bibliografia consultada**, sem citações referenciadas e numeradas ao longo do texto.

RODAPÉ Notas de rodapé não são utilizadas.

CRÉDITO A assinatura do articulista virá logo abaixo do título e suas qualificações – que devem ser encaminhadas **sempre** no corpo do texto e não exceder cinco linhas – serão editadas ao final. Modelo: *José da Silva é biólogo, professor titular do Instituto de Bioquímica da Universidade de São Paulo (USP) e presidente do Centro de Pesquisa em Biologia Molecular do Instituto XYZ.*

PRAZOS Os textos serão avaliados por membros do conselho editorial da revista. A qualidade de texto, informação e pertinência dos artigos e ensaios são essenciais para a sua aprovação. Uma vez aprovados, os textos serão publicados de acordo com a relevância e urgência dos temas

abordados. Depois de aprovados, os textos passarão por um processo de revisão editorial e reenviados para checagem dos autores, que deverão devolvê-los, com devidos ajustes e/ou aprovação em, no máximo, 48 horas.

DESTAQUES Os destaques dentro do texto – como palavras ou expressões que se queira salientar, devem vir em negrito – citações de frases e capítulos deverão receber aspas; palavras estrangeiras e títulos de obras aparecerão em itálico. Deve-se evitar o excesso de destaques por página.

REFERÊNCIAS O padrão de referências adotado segue exemplificado abaixo:

1. Berriman, M.; Haas, B.J.; LoVerde, P.T.; *et al.* “The genome of the blood fluke *Schistosoma mansoni*”. *Nature*, Vol.460, no.7253, p.352-258. 2009.
2. Elias, N. *O processo civilizador- uma história de costumes*. Vol.I Rio de Janeiro: Jorge Zahar. 1990.
3. Tavares, J.V. “A violência como dispositivo de excesso de poder”. In: *Revista Crítica de Ciências Sociais*. Vol.37, p.132. Junho de 1993.
4. Diaz, M., *op cit.* p.345-347. 1987.

ENVIO DE MATERIAL Os textos devem ser produzidos em arquivo Word. Ilustrações e gráficos devem ser enviados em arquivo separado, com os detalhes necessários para sua identificação, como: crédito, legenda, fonte etc.

SIGLAS As siglas constantes no texto devem **sempre** aparecer por extenso na primeira vez em que forem utilizadas.

CONTATO É necessário que cada articulista coloque seus dados para eventual contato (e-mail ou tel) quando alguma dúvida surgir no processo de edição.

Realização



Sociedade Brasileira para o
Progresso da Ciência

Produção Editorial



Apoio

