

# INVESTIGAÇÃO em destaque 2002 - 06

**ciceco** centro de investigação em  
materiais cerâmicos e compósitos



[www.ciceco.pt](http://www.ciceco.pt)

centro de investigação em materiais cerâmicos e compósitos

universidade de aveiro  
campus universitário de santiago  
3810-193 aveiro - portugal

e-mail: [ciceco@ua.pt](mailto:ciceco@ua.pt)  
telefone: (351) 234 372 571  
fax: (351) 234 370 002

palavra dos directores  
do CICECO

05

# Materiais

*Compostos Furânicos:  
Uma fonte renovável de novos materiais*

06

Alessandro Gandini  
Armando Silvestre

*Celulose:  
Um material renovável fascinante*

10

Carmen Freire  
Armando Silvestre  
Carlos Pascoal Neto  
Alessandro Gandini

*Deslenhificação selectiva de pastas  
celulósicas com polioxometalatos*

12

Carlos Pascoal Neto  
Dmitry Evtuguin

*Mosaicos feitos de lixo*

14

Maria Helena Fernandes

*Perovesquites de Aurivillius: Uma nova  
abordagem visando os materiais  
piezoeléctricos isentos de chumbo*

16

Maria Elisabete Costa  
Andrei Kholkin

# Materiais

*Materiais de mudança de fase, compósitos,  
para isolamento térmico e  
armazenamento de energia*

20

João Coutinho  
Carlos Pascoal Neto

*Uma receita adocicada  
para substituir o petróleo*

22

Anabela V. Aguiar  
Martyn Pillinger

*Efeito magnetocalórico: uma alternativa de  
refrigeração limpa, segura e sustentável*

24

Mário Reis  
Vitor Amaral

*Materiais cerâmicos  
com defeitos condutores*

26

Filipe Figueiredo  
Jorge Frade

## de Fontes Renováveis & Amigos do Ambiente

## para Sistemas de Energia

# Materiais

- NANO-GOLFE: integração de nanocristais em superfícies opticamente activas* 30
- Estaria Pasteur errado?* 32
- Nano-arquitectura com tijolos moleculares* 34
- Buracos funcionais* 36
- Uso de nanoreservatórios “inteligentes” na protecção contra a corrosão* 37
- Efeito de memória em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos* 38
- Prevendo a estrutura de materiais a partir da Teoria Quântica usando o computador pessoal* 40
- Como se comportam e a que velocidade reagem os materiais (dito “inertes”)* 42

# Materiais

- Ciclodextrinas como nanocápsulas para moléculas medicinais* 46
- Sangue branco: formulações com perfluorocarbonetos* 48
- O seu estado de saúde em uma gota de sangue* 50
- Referências Bibliográficas 52

# Nano & Nanoestruturas

- Sérgio Pereira  
Tito Trindade
- João Rocha  
Luís Dias Carlos
- Filipe A. Almeida Paz
- Paula Ferreira
- Mikhail Zheludkevich  
Mário G. S. Ferreira
- Luís Dias Carlos
- Paulo Ribeiro-Claro
- José Joaquim C. Cruz Pinto

# para Aplicações Biomédicas

- Susana Santos Braga  
Filipe A. Almeida Paz
- João A. P. Coutinho  
Isabel M. Marrucho
- Ana M. Gil  
Brian J. Goodfellow  
Iola F. Duarte



## palavra dos directores do CICECO

Este pequeno livro reúne uma selecção de destaques da investigação desenvolvida no Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos, CICECO, da Universidade de Aveiro, no período 2002-2006. Apesar dos temas de investigação apresentados serem especializados, julgamos que esta compilação pode ajudar os cidadãos portugueses, com uma cultura científica ao nível, pelo menos, do 11º ano de escolaridade, a formarem uma ideia mais clara sobre o que fazem os investigadores nos seus laboratórios. Assim, o livro poderá ser útil a alunos do final do Ensino Secundário ou já na Universidade, aos seus professores, a industriais de vários sectores, a jornalistas de Ciência e, porque não, ao cidadão curioso.

O Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro é um dos 25 Laboratórios Associados do Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior. Fundado em Março de 2002, integra hoje 295 membros. As suas áreas de especialidade são: Materiais Avançados Micro e Nanoestruturados para as Tecnologias da Comunicação; Materiais Avançados para Indústrias de Equipamentos e de Fabricação de Produtos Cerâmicos e Metálicos; Biorefinarias e Biomateriais. Para desenvolver a sua actividade científica, o CICECO possui laboratórios bem apetrechados e um dos mais importantes parques instrumentais do País incluindo, nomeadamente microscópios electrónicos, difractómetros de raios-X e espectrómetros de RMN de sólidos. O CICECO é um dos mais produtivos centros científicos portugueses, com clara visibilidade a nível internacional. Por exemplo, em 2007 publicou 313 artigos em revistas do chamado Science Citation Index (4-5% do total nacional em todas as áreas), 10 patentes, 4 das quais internacionais, e 20 teses de doutoramento. Uma dezena de investigadores nossos (10% do total nacional) receberam o prémio de Excelência Científica da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

O CICECO participa em vários programas científicos europeus, como a Rede de Excelência FAME (Functionalised Advanced Materials and Engineering of Hybrids and Ceramics) ou o projecto integrado Innovation and Sustainable Development in the Fibre Based Packaging Value Chain. Participamos activamente nos programas de mestrado Erasmus Mundus, Joint European Masters Programme in Materials Science, com as Universidades de Aalborg e Hamburg e FAME, com vários parceiros daquela rede. Foi-nos atribuído o estatuto de Marie Curie Training Site (Advanced Ceramic Materials: Synthesis and Structure), raro em Portugal. O CICECO está, também, empenhado numa efectiva interacção com o tecido empresarial, no sentido de transferência de conhecimento, através do seu Centro de Design e Tecnologia de Materiais. Muitos projectos são desenvolvidos em colaboração com empresas ou clubes de empresas como, por exemplo, a IDPOR - Plataforma de Investigação e Desenvolvimento em Polímeros de Fontes Renováveis. Finalmente, o CICECO promove activamente diversas actividades de divulgação e promoção da Ciência, particularmente da Química, Física e Ciência e Engenharia de Materiais, que têm por principal alvo os alunos dos Ensino Básico e Secundário e os seus professores.

João Rocha e Joaquim Vieira  
(Director e Director Adjunto)



# Materiais

de Fontes Renováveis  
& Amigos do Ambiente

## Compostos Furânicos: Uma fonte renovável de novos materiais

por  
Alessandro Gandini  
Armando Silvestre

*O esgotamento dos recursos fósseis é um dado incontornável, que levantará sérios problemas de abastecimento energético e de matérias-primas. Será, muito provavelmente, um factor com impacto à escala global dentro de uma a três gerações, se até lá não forem devidamente acauteladas alternativas para a produção sustentável de energia e materiais.*

Nesta perspectiva, a biomassa vegetal pode desempenhar um papel importante como matéria-prima de base para a produção sustentável de compostos químicos e materiais que permitam satisfazer as necessidades da sociedade.

Os polissacarídeos de origem vegetal (nomeadamente celulose e hemiceluloses) são alguns dos compostos orgânicos mais abundantes na natureza, sendo dos recursos mais importantes neste novo paradigma de desenvolvimento. Entre os intermediários que se obtêm por transformação química daqueles polissacarídeos encontram-se o furfural e o 5-hidroximetilfurfural; este último é facilmente convertido em ácido 2,5-furanodicarboxílico (Figura 1).

O furfural, produzido industrialmente desde há mais de um século, é um dos melhores exemplos das potencialidades dos produtos químicos obtidos a partir de fontes renováveis: nos anos 1930-40, o Nylon era totalmente produzido a partir de monómeros derivados do furfural. As potencialidades deste composto para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos têm sido amplamente exploradas nos últimos anos. Destacam-se as múltiplas aplicações das resinas à base de álcool furfurílico (hoje mais de 80% do furfural produzido é convertido neste álcool), utilizadas na indústria de fundição, na fabricação de carvão activado, de nanopartículas de carbono e eléctrodos na produção de alumínio e também na preparação de materiais refractários.

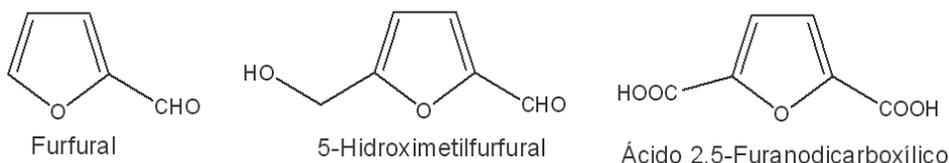


Figura 1: Estruturas químicas do furfural, 5-hidroximetilfurfural e ácido 2,5-furanodicarboxílico.



**Alessandro Gandini | agandini@ua.pt**

(n. 1940) é natural de Tregnago (Itália). Doutorou-se em Ciência de Polímeros (1965) pela Universidade de Keele (U.K.) e é actualmente Investigador Coordenador no CICECO – Universidade de Aveiro. Foi Professor na Universidade de Havana (Cuba), Director do Laboratório de Polímeros do Conselho Nacional de Investigação de Cuba, Investigador na NRCC, Ottawa (Canada), Professor Classe Exceptionelle no Instituto Politécnico Nacional de Grenoble (França) e Professor convidado na Universidade de Essex (U.K.) e no Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (Brasil). Recebeu o grau de Doctor Honoris Causa pela Academia da Floresta de São Petersburgo (1995) e pela Universidade de Havana (2000).

Orientou aproximadamente 70 Teses de Doutoramento, foi autor e co-autor de mais de 340 artigos, incluindo 2 livros (citados mais de 2700 vezes). Os interesses, quer no ensino, quer na investigação, estão relacionados, desde há 45 anos, com polímeros (em particular polímeros de fontes renováveis), fotoquímica e fotofísica e problemas ligados às propriedades químico-físicas das superfícies e das interfases.

**Armando J.D. Silvestre | armsil@ua.pt**

natural de Vagos, 39 anos. Licenciatura em Química pela Universidade de Aveiro (DQ-UA) em 1990. Obteve o Doutoramento em Química pela UA em 1990. Tornou-se professor auxiliar do DQ-UA em 1994 e Professor Associado em 2002. Os seus actuais interesses de investigação centram-se essencialmente no desenvolvimento e aplicação de produtos químicos e materiais a partir de fontes renováveis (biomassa vegetal). Orientou até ao presente 14 teses de Mestrado e 5 de Doutoramento encontrando-se presentemente a orientar 9 estudantes de Mestrado e 4 de Doutoramento. É autor/co-autor de 6 capítulos de livros, 85 artigos e 120 comunicações em congressos.



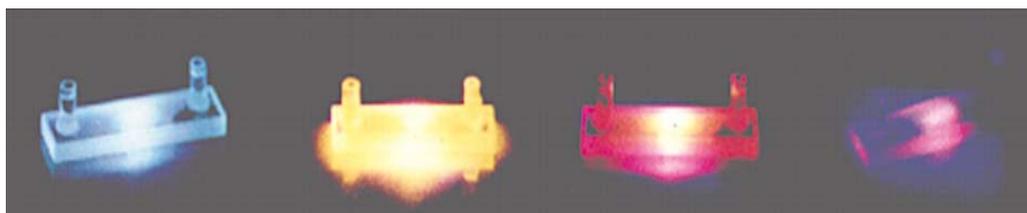
Os três derivados furânicos (Figura 1) têm sido muito estudados como fontes de uma grande variedade de materiais macromoleculares com propriedades funcionais [1] que simulam, e em certos casos melhoram, as dos correspondentes materiais derivados do petróleo. Destacam-se as estruturas condutoras e luminescentes derivadas do 5-metilfurfural (Figura 2) e as poliamidas derivadas do ácido 5-furanodicarboxílico, cujas resistências mecânica e térmica são comparáveis às do Kevlar (um polímero de alta tecnologia, derivado do petróleo, com aplicações que vão desde os coletes à prova de bala até à indústria aeroespacial).

Um dos aspectos mais interessantes dos materiais poliméricos desenvolvidos a partir de derivados furânicos é o facto destes poderem ser “desenhados” de forma a que as reacções de polimerização/despolicimerização sejam reversíveis e

controladas pela temperatura. Isto permite obter produtos com propriedades fascinantes, tais como materiais auto-reparáveis (pequenas fracturas no material podem ser eliminadas com um ligeiro aquecimento local) ou facilmente recicláveis (em contraste com muitos materiais poliméricos actuais, por exemplo os utilizados na fabricação de pneus).

O ácido 2,5-furanodicarboxílico apresenta também grandes potencialidades como precursor na síntese de poliésteres, que no futuro poderão substituir polímeros de grande consumo como o PET, com aplicações tão vastas como as “fibras de poliéster” usadas no vestuário, e as garrafas de água.

Figura 2: Materiais fotoluminescentes derivados de precursores furânicos.



## Celulose: Um material renovável fascinante

por  
Carmen Freire  
Armando Silvestre  
Carlos Pascoal Neto  
Alessandro Gandini

Em 1838, o químico francês Anselme Payen descreveu, pela primeira vez, um material sólido fibroso que obteve por tratamento de vários substratos vegetais com ácidos e amónia, e ao qual chamou celulose. Ele determinou a sua fórmula molecular,  $C_6H_{10}O_5$ , e observou o seu isomerismo com o amido. Contudo, a estrutura polimérica da celulose (Figura 1) só foi elucidada em 1920 por Hermann Staudinger.

A celulose é sem dúvida o polímero mais abundante na natureza, encontrando-se em variadíssimas formas morfológicas, das quais as fibras de madeira e de algodão são exemplos típicos. Desde os primórdios, que o Homem tem tirado partido deste material, primeiro como fonte de energia, material de construção e para vestuário, e depois desenvolvendo progressivamente materiais como o papel, fibras para vestuário (o viscose) e aplicações farmacêuticas.

Apesar do imenso trabalho de pesquisa desenvolvido, durante décadas e do grande número de aplicações propostas para este material renovável, as propriedades únicas da celulose permitem antever ainda um imenso potencial como matéria-prima base para o desenvolvimento de novos materiais e aplicações, despertando o interesse de muitos investigadores, particularmente no nosso grupo. Este grande interesse tem sido fortemente estimulado pela crescente necessidade de desenvolvimento de materiais derivados de fontes renováveis, como resultado da progressiva escassez de recursos fósseis como o petróleo.

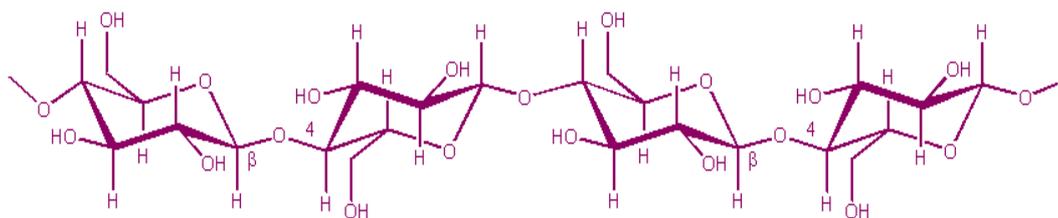


Figura 1: Estrutura da celulose



**Carlos Pascoal Neto** | [cneto@ua.pt](mailto:cneto@ua.pt)

nascido a 17 de Março de 1965, natural de Ponte de Vagos (Portugal). Licenciado em Química pela Universidade de Aveiro (UA), em 1988; Mestrado "Diplôme d'Etudes Approfondies" (DEA) em "Génie des Procédés Papetiers" pelo Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), França (1989) e Doutoramento em "Génie des Procédés Papetiers" pelo Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), França (1992). Professor Catedrático no Departamento de Química da UA desde 2005. É autor/co-autor de 6 capítulos de livros, 105 artigos publicados em revistas internacionais com SCI, 2 patentes e cerca de 140 comunicações em congressos científicos.



**Carmen S. R. Freire** | [cfreire@ua.pt](mailto:cfreire@ua.pt)

Investigadora Auxiliar, nasceu em Caracas (Venezuela) em 1976, estudou Química na Universidade de Aveiro, tendo-se graduado em Química em 1998. Em 2003 obteve o grau de Doutor em Química também pela Universidade de Aveiro. No período de 2003-2006 desenvolveu um projecto de Pós-Doutoramento no Departamento de Química da UA em cooperação com a École Française de Papeterie et des Industries Graphiques (EFPG), France. Em 2006 tornou-se um membro permanente do CICECO como Investigadora Auxiliar na Área dos Materiais Lenhocelulósicos. Os seus interesses de investigação centram-se essencialmente na química dos polímeros de fontes renováveis (sua caracterização e aplicações), desenvolvimento de novos materiais compósitos sustentáveis e química de compostos naturais em geral.

As fibras de celulose possuem propriedades mecânicas e químicas excepcionais, que as tornam adequadas para diversas aplicações, por exemplo:

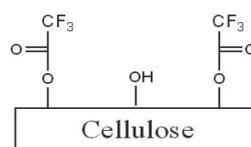
- i) elementos de reforço para materiais compósitos (materiais compostos por uma matriz, fase contínua, e um constituinte de reforço, fase descontínua);
- ii) papéis com propriedades de superfície específicas e;
- iii) compósitos co-contínuos (a celulose é simultaneamente a matriz e elemento de reforço).

No que diz respeito à aplicação da celulose como elemento de reforço, a nossa actividade de investigação centra-se na modificação selectiva dos grupos hidroxilo com substituintes apolares, susceptíveis de originar uma elevada compatibilidade interfacial com matrizes poliméricas convencionais, como os plásticos comuns (polietileno e polipropileno). Os compósitos assim obtidos apresentam várias vantagens relativamente aos convencionais, que usam fibras de vidro como reforço, nomeadamente a possibilidade de reciclagem, obtenção de materiais mais leves (aspecto importante na redução do consumo de energia em aplicações em meios de transporte) e obviamente a exploração de uma fonte renovável abundante e barata. O estudo da modificação superficial de fibras de celulose com ácidos gordos (principais componentes das gorduras e óleos vegetais) é um exemplo da nossa abordagem.[2;3]

Relativamente ao segundo tópico, um dos nossos objectivos é a produção de superfícies super-hidrofóbicas, ou seja que não são molháveis pela água (Figura 2) e que, desta forma, apresentam propriedades de “auto-limpeza”. Existem na natureza muitos exemplos de plantas e animais que apresentam este tipo de superfícies, como as folhas de lótus. Os materiais super-hidrofóbicos por nós desenvolvidos, baseados em fibras de celulose e reagentes fluorados, [4-7] têm aplicações em diversas áreas, incluindo o vestuário e os materiais de embalagem.

No contexto do último tópico, estamos a explorar a modificação das fibras de celulose através de reacções químicas controladas, de forma a modificar, não só a superfície, mas também regiões interiores da fibra, até uma espessura desejada. Como exemplo, a modificação controlada em profundidade da celulose com ácidos gordos, origina fibras que mantêm a sua estrutura cristalina interior mas apresentavam simultaneamente um “envelope” termoplástico associado à fracção modificada. [3] A prensagem a quente destas fibras parcialmente esterificadas induz o seu colapso originando filmes contínuos em que a matriz de celulose esterificada é reforçada pelo corpo interior das fibras iniciais (Figura 3). Obtêm-se assim materiais compósitos processados unicamente a partir de um precursor, a celulose.

Figura 2 - a) Exemplo de uma superfície super-hidrofóbica natural; b) gota de água depositada na superfície de fibras de celulose modificadas com um reagente fluorado.



a)

b)

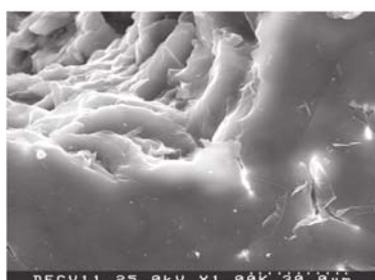
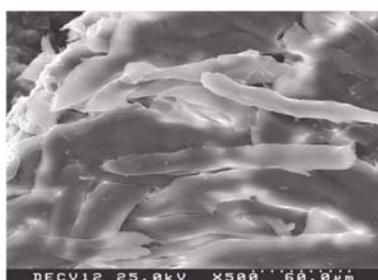


Figura 3 - Imagens de Microscopia Electrónica de Varrimento de fibras de celulose modificada em profundidade, com ácidos gordos, e após prensagem a quente.

# Deslenhificação selectiva de pastas celulósicas com polioxometalatos

por  
Carlos Pascoal Neto  
Dmitry Evtuguin

*O oxigénio em meio aquoso alcalino foi introduzido industrialmente nos anos oitenta como agente de deslenhificação de pastas celulósicas. Sendo um reagente barato, amplamente disponível e amigo do ambiente, a sua utilização rapidamente se generalizou substituindo, total ou parcialmente o cloro ou dióxido de cloro. No entanto, o sucesso deste reagente é limitado, nomeadamente pela sua falta de selectividade para a oxidação da lenhina. Os mecanismos de autooxidação envolvidos na degradação da lenhina geram espécies radiculares, nomeadamente radicais hidroxilo e superóxido, que atacam também os polissacarídeos, limitando assim a deslenhificação e deteriorando as propriedades físico-mecânicas das fibras celulósicas.*

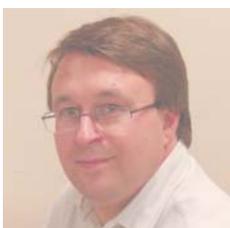
Em meados dos anos noventa desenvolvemos no CICECO um processo alternativo de deslenhificação por oxigénio, em que a oxidação da lenhina por autooxidação é evitada, utilizando polioxometalatos (POM) como catalisadores altamente selectivos.

O princípio inerente a este processo é o seguinte: o polioxometalato, com uma energia de activação para a oxidação da lenhina inferior à do oxigénio molecular, oxida a lenhina a temperaturas relativamente baixas sendo, posteriormente e no mesmo estágio processual, reoxidado

pelo oxigénio (Figura 1). A análise dos produtos de reacção em solução mostra que a lenhina removida da madeira foi convertida, na sua grande maioria, em água e dióxido de carbono. A reutilização da solução de uma experiência anterior em uma nova experiência de deslenhificação proporciona resultados de deslenhificação semelhantes. O processo é extremamente promissor e adaptável ao conceito de “fábrica fechada” (sem efluentes) já que, potencialmente, os efluentes produzidos na etapa de branqueamento, podem ser sucessivamente reutilizados.



Figura 1: Esquema simplificado do princípio da deslenhificação por oxigénio catalisada por polioxometalatos (POMs oxidados e reduzidos são apresentados sob um fundo vermelho e verde, respectivamente).



**Dmitry V. Evtuguin** | [dmitrye@ua.pt](mailto:dmitrye@ua.pt)

nascido a 05 de Abril de 1963, natural de Petrozavodsk, Republica Karelia, URSS. Licenciado em Engenharia e Tecnologia Química, especialidade Processamento Químico da Madeira, pela Leningrad Forest Technical Academy (LFTA), URSS (1985). Doutoramento (Candidate of Chemical Science or PhD) em Química (Química da Madeira) pela LFTA, URSS, (1988). Agregação em Química pela UA (2007). Professor Associado do Departamento de Química da UA desde 2001. É autor/co-autor de 108 artigos e capítulos em livros, 170 comunicações em congressos científicos, 4 patentes.

Entre as diferentes famílias POM foram testados heteropolianiões:  $[XM_{12-n}V_nO_{40}]^{(m+n)}$  (onde X= P, Si; M=  $W^{VI}$ ,  $Mo^{VI}$ ;  $n= 1-6$ );  $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$  (X= P, Si, B; M=  $Mn^{III}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Co^{III}$ ,  $Ru^{IV}$ );  $[(PW_9O_{34})_2Mn^{II}_{(4-n)}Mn^{III}_n(H_2O)_2]^{(10-n)-}$  ( $n = 1,3$ ). Os melhores resultados na deslenhificação de madeira e de pasta kraft foram obtidos utilizando  $PMo_7V_5O_{40}^{8-}$  (HPA-5). A extensão e selectividade da deslenhificação (branqueamento) da pasta kraft catalisada por POM foram superiores às obtidas pelo processo de deslenhificação convencional com oxigénio em meio alcalino. A possibilidade técnica de deslenhificação catalítica foi confirmada ao nível de fábrica piloto.

Foram também testados POMs de elevado potencial de oxidação,  $[SiW_{11}Mn^{III}(H_2O)O_{39}]^{5-}$  e  $[SiW_{11}V^{VO}_{40}]^{5-}$ , em meio aquoso a pH entre 4 e 6. Com este grupo de compostos obteve-se um grau de selectividade elevado tendo, no entanto, a deslenhificação sido limitada pela difícil reoxidação destes POMs com oxigénio. A solução para reoxidação destes foi encontrada envolvendo a enzima oxidativa laccase (*p*-difeno:oxigene oxidoreductase, EC 1.10.3.2). POMs difíceis de reoxidar pelo oxigénio, mesmo a temperaturas elevadas, são reoxidados pela laccase à temperatura ambiente. O mecanismo de catálise no sistema laccase-POM envolve uma sequência

de ciclos redox onde os electrões retirados do substrato (lenhina) pelo POM são transferidos, através da laccase, até ao oxigénio molecular (Figura 2).

O desenvolvimento mais recente deste método inclui um sistema integrado que permite deslenhificação continua da pasta kraft. A deslenhificação da pasta ocorre a 90 °C num reactor contendo o POM, sendo este rapidamente removido e reoxidado à parte pela laccase a 45 °C num bioreactor. A sua separação de laccase é feita numa membrana de ultrafiltração sendo o POM reconduzido ao reactor. Esta abordagem permite deslenhificar a pasta kraft de eucalipto mais de 70% num único estágio com perdas de viscosidade de apenas 15%. O interesse do novo sistema de deslenhificação já foi demonstrado pelos vários grupos industriais na área ao nível nacional (PORTUCEL/SOPORCEL) e Europeu (Kvaerner Pulping AB, Suécia e Stora-Enso, Finlândia).<sup>[8-12]</sup>

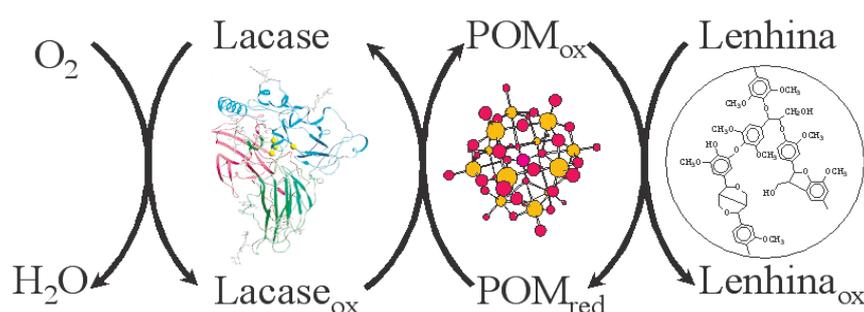


Figura 2: Esquema simplificado do princípio da deslenhificação com laccase mediado por polioxometalatos, em presença de oxigénio.

## Mosaicos feitos de lixo

por  
Maria Helena Fernandes

*O aumento da concentração populacional nas grandes cidades é responsável pela produção crescente de lixos ou Resíduos Sólidos Urbanos, RSU. O lixo que diariamente se produz depende muito da região, dos hábitos de consumo da sociedade e dos meses do ano. Mais de 35% do lixo doméstico é constituído por matéria orgânica, seguindo-se o papel e cartão, os plásticos, os vidros e os materiais metálicos. Em Portugal, cada pessoa produz, em média, 1.2 kg de lixo doméstico por dia com tendência a aumentar. Apesar deste valor ser inferior à média europeia (1.4 kg por dia) os portugueses fazem parte do grupo dos cidadãos europeus que com menos hábito de reciclagem de lixos.*

### Resíduos sólidos urbanos

Até aos anos 60 não havia preocupações ambientais e todo o lixo produzido era colocado em lixeiras a céu aberto. Esta solução é hoje em dia inaceitável dado o elevado impacto a nível ambiental, social e económico. A procura de metodologias alternativas que minorarem os efeitos nefastos da crescente produção de lixos tem sido uma preocupação de governantes, investigadores e cidadãos em geral.

Nas sociedades desenvolvidas, o destino mais comum dos RSU é a sua deposição em aterro, uma solução que ainda acarreta problemas ambientais, sobretudo relacionados com a possibilidade de contaminação de águas e solos.

### Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos e produção de escórias

A queima é um método alternativo de tratamento dos RSU. A incineração dos lixos possui a vantagem de reduzir o seu volume até cerca de 90%, gerando energia utilizável na produção de electricidade.

No entanto, a incineração não é uma solução ideal, uma vez que produz gases e novos resíduos sólidos (cinzas volantes e escórias) que têm que ser submetidos a tratamentos posteriores adequados, aumentando o custo global da incineração. Por cada 1000 kg de RSUs incinerados são produzidos, para além dos gases, 30 kg de cinzas e 200-300 kg de escórias. Estas escórias apresentam características que podem ser aproveitadas e valorizadas através de metodologias de processamento conducentes à produção de novos materiais comercializáveis.

As escórias produzidas por incineração de RSU têm como principal componente a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de que são constituídas as areias, mas têm também apreciáveis teores de outros óxidos, frequentemente presentes em minerais existentes nas matérias-primas de vidros e cerâmicos, tais como o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), podendo ainda conter quantidades reduzidas de metais e ligas. Ao utilizar as escórias da incineração de RSU como matéria-prima para o fabrico de materiais como vidros, vitrocerâmicos e outros, contribui-se para a reciclagem e reutilização desses produtos e, ao mesmo tempo, reduz-se a corrida às matérias-primas naturais usadas no fabrico desses materiais (areias, calcários, feldspatos, etc). Estas são fontes esgotáveis e a sua exploração continuada provoca prejuízos consideráveis no património ambiental e histórico das regiões.



**Maria Helena Figueira Vaz Fernandes** | [helena.fernandes@ua.pt](mailto:helena.fernandes@ua.pt)

(n., Lisboa, 1955) é Professora Associada no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, onde se doutorou em Ciência e Engenharia de Materiais (especialidade de Vidros). Como membro do CICECO desenvolve investigação na área do processamento e caracterização de vidros e vitrocerâmicos para aplicações biomédicas e estruturais. Neste domínio tem desenvolvido novas metodologias de valorização e reciclagem de resíduos por técnicas de vitroceramização.

Participou, como responsável ou colaboradora, em mais de 20 projectos com parceiros nacionais e internacionais e em 3 redes científicas internacionais. É autora de 1 livro e co-autora de 3 patentes, 63 artigos científicos em revistas, 36 em actas e 85 comunicações.

### Como se chega aos mosaicos

Aproveitando as características químico-mineralógicas dos RSU, desenvolveu-se no CICECO, em parceria com investigadores da Universidade Nova de Lisboa, um estudo que teve como principal objectivo encontrar metodologias de tratamento de escórias conducentes à produção de materiais comercializáveis para a construção civil. Utilizaram-se escórias de incineração cedidas pelas duas centrais nacionais de tratamento de RSU, a VALORSUL S.A., na região de Lisboa e a LIPOR II, na região do Porto.

Após a incineração, as escórias são submetidas a um vasto conjunto de operações, tais como a separação, moagem e secagem. Destes tratamentos resulta um pó que pode ser aquecido a temperaturas superiores a 1500 °C, em cadinhos refractários, de forma a obter-se um fundido homogéneo e com viscosidade adequada para ser vazado e conformado num molde metálico, dando origem a um vidro.

Os vidros obtidos a partir das escórias da incineração dos RSU, quer da VALORSUL, quer da LIPOR II, têm cor negra devida ao elevado teor em óxidos de ferro (Figura 1a). O processo de vitrificação, para além de produzir reduções de volume entre 40 e 90%, permite a incorporação e imobilização de átomos de metais pesados, e pode ser usado no tratamento de resíduos nucleares. As propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas destes vidros são idênticas às de muitos vidros comerciais, mas podem ser significativamente melhoradas se se submeterem os vidros a tratamentos térmicos adequados, de forma a obter materiais com cristalinidade controlada, isto é, vitrocerâmicos.

Os materiais vitrocerâmicos obtidos a partir dos vidros de RSU da VALORSUL e da LIPOR II apresentam um aspecto semelhante, verde raiado (Figura 1) e propriedades mecânicas comparáveis às de materiais naturais, como o mármore ou o granito. Em particular, a elevada resistência mecânica dos vitrocerâmicos obtidos, aliada à sua elevada resistência à corrosão química, fazem destes materiais sérios candidatos a competir com materiais habitualmente usados na construção civil, nomeadamente em pavimento e revestimento para exteriores. A aplicação destes mosaicos dentro de casa exige, porém, exames complementares de avaliação química ecotoxicológica, que informarão se os produtos eventualmente lixiviados destes materiais são completamente inofensivos para a saúde. Estes testes dos nossos materiais estão a ser feitos por especialistas da área do ambiente.

Entretanto, foram já produzidos alguns protótipos de mosaicos de escórias para exteriores, apresentados por uma equipa de arquitectos na Exposição de Eco-Design "Remade in Portugal", realizada em Milão em Abril de 2007, depois em Lisboa em Setembro de 2007 e recentemente no Museu de Serralves no Porto.

Este trabalho envolve uma numerosa equipa de pessoas e instituições:

Universidade de Aveiro – M<sup>a</sup> Helena F. Vaz Fernandes, Marta Ferro e Erika Davim.

Universidade Nova de Lisboa – Regina C. C. Monteiro, Frederico Figueiredo, Susana Alendouro.

VALORSUL, LIPOR II, Crisform, Open (ninho de empresas), Eliane Marques e Associados, In-fusão.pt, Gabinete Arquitecto Graça Dias

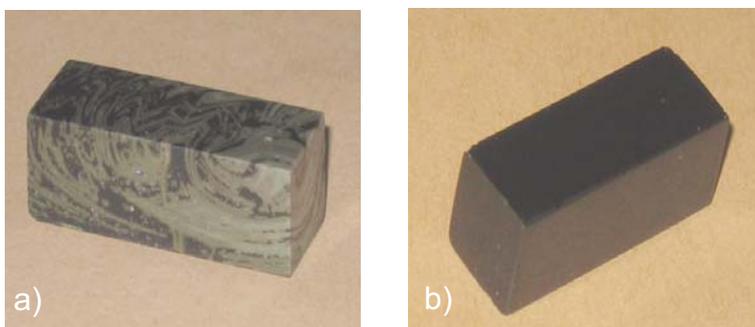


Figura 1: Amostras de vidro negro (a) e de vitrocerâmico, verde raiado (b), provenientes de escórias da incineração de Resíduos Sólidos Urbanos

# Perovskites de Aurivillius: Uma nova abordagem visando os materiais piezoelétricos isentos de chumbo

por  
Maria Elisabete Costa  
Andrei Kholkin

*Os materiais cerâmicos piezoelétricos têm a capacidade de se deformarem (alongarem ou encolherem segundo uma ou mais direcções) quando lhes aplicamos uma diferença de potencial eléctrico ou de gerarem uma corrente eléctrica quando sujeitos a uma pressão mecânica. É graças a este comportamento que os cerâmicos piezoelétricos são usados em numerosas aplicações, designadamente como transdutores, sensores e actuadores.*

Durante mais de cinco décadas os cerâmicos piezoelétricos afirmaram-se como a espinha dorsal dos mercados multibilionários de transdutores, sensores e actuadores. Só no Japão a sua produção atingiu os 4,5 biliões de peças no ano passado. Contudo, os cerâmicos piezoelétricos disponíveis comercialmente baseiam-se em materiais com composição  $Pb(Ti,Zr)O_3$  (ou PZT) contendo, portanto, chumbo. Segundo uma directiva europeia, o chumbo terá de ser banido de todas as aplicações industriais em um futuro muito próximo, pelo que existe uma grande pressão para se investigar a substituição do PZT por materiais que, sendo menos tóxicos e mais amigos do ambiente, apresentem desempenhos comparáveis aos de PZT.

A investigação em curso nesta área centra-se em três classes de materiais: niobatos alcalinos  $[(K,Na)NbO_3]$ , titanatos de sódio e bismuto  $[(Bi,Na)TiO_3]$  e óxidos de Aurivillius. Quando a Toyota Motor Inc. [14] anunciou em 2004 que os cerâmicos de niobatos alcalinos, quando texturizados (materiais com grãos alinhados segundo uma dada direcção), podiam substituir o PZT em aplicações de transdutores para automóveis deu um grande passo para a solução do problema do chumbo. Porém, o complicado processamento necessário à texturização desses cerâmicos, assim como a sua difícil polarização, colocava sérios entraves à sua comercialização. No nosso laboratório atacámos o problema da eliminação do chumbo em cerâmicos piezoelétricos escolhendo perovskites de Aurivillius [tais como  $SrBi_2Ta_2O_9$  (SBT) e  $SrBi_2Nb_2O_9$  (SBN)]. Estes cerâmicos possuem elevada anisotropia e propriedades piezoelétricas modestas, inconvenientes que podem ser ultrapassados pela sua texturização coadjuvada por uma

composição química adequada. Seguidamente, apresentam-se os resultados obtidos no CICECO na área dos cerâmicos de Aurivillius isentos de Chumbo.

## Crescimento e caracterização de cristais de SBT e SBN

Para a texturização e compreensão das propriedades destes materiais com estrutura altamente anisotrópica foram necessários cristais com elevada qualidade e dimensões apreciáveis. Os cristais foram crescidos a temperatura elevada pelo método de autofluxo, usando uma montagem laboratorial especialmente concebida para o efeito. A optimização das condições de crescimento e de composição do fluxo permitiu obter cristais (Figura 1) com qualidade e dimensão nunca antes obtidas [15]. Devido à sua estrutura cristalina em camadas as propriedades são muito anisotrópicas (Figura 2), sendo necessária uma certa direcção cristalográfica para a sua maximização [16].

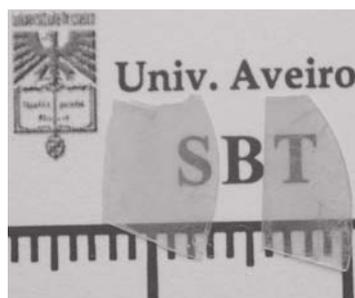


Figura 1: Cristais de SBT crescidos pelo método de autofluxo a elevada temperatura



**Maria Elisabete J. V. Costa |**  
elisabete.costa@ua.pt

é doutorada pela Universidade de Aveiro em 1997, sendo desde então Professora Auxiliar no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da UA. Além das actividades de docência, e como membro do CICECO, está envolvida em actividades de I&D. Os seus interesses científicos têm estado focados no estudo de materiais ferroelétricos, estudando as correlações entre processamento e propriedades que optimizem a funcionalidade de cerâmicos e filmes finos. Tem mais de 50 artigos publicados nesta área.

**Andrei Kholkin |** kholkin@ua.pt

é investigador principal do CICECO. É doutorado pelo Ioffe Physical Technical Institute (Rússia). Publicou cerca de 200 artigos sobre processamento, caracterização e aplicações de materiais ferroelétricos e supercondutores. Coordena dois projectos europeus na área dos ferroelétricos e é um dos Editores Associados de Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control do IEEE. Pertence ao comité ferroelétrico do IEEE e foi recentemente promovido a Senior Member. Organizou a Sexta Conferência Europeia Polar Dielectrics e é membro de Comissões científicas de várias conferências na área dos Ferroelectrics. As suas actividades recentes centram-se no estudo de filmes e cerâmicos piezoelétricos, materiais multiferróicos e propriedades de ferroelétricos à nanoescala.



### Cerâmicos texturizados por forjagem a quente

Os cerâmicos de Aurivillius processados em certas condições apresentam grãos lamelares, que podem ser orientados por prensagem uniaxial a elevada temperatura, obtendo-se um cerâmico texturizado. A anisotropia das propriedades dieléctricas e ferroeléctricas observada nos cristais simples já indicava uma melhoria de desempenho dos cerâmicos texturizados. O estudo da texturização por forjagem a quente (Figura 3) permitiu atingir elevadas propriedades dieléctricas nos cerâmicos de SBN. A permitividade dieléctrica medida num plano paralelo ao do grão duplicou relativamente à do cerâmico de grão aleatório, não orientado. Este estudo abriu caminho para comercialização de cerâmicos do tipo de SBN pois a forjagem a quente é adequada à produção em larga escala.

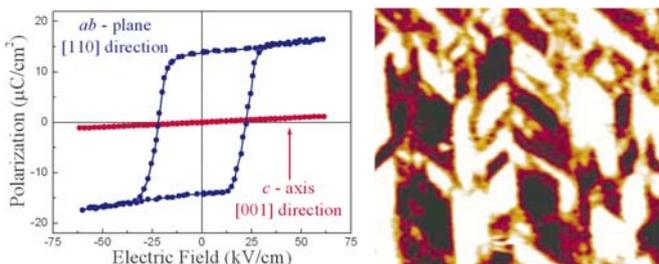


Figura 2: Polarização anisotrópica atingida em cristais simples de SBT (esquerda) e estrutura intrínseca de domínios ferroeléctricos (direita).

### Cerâmicos texturizados por crescimento de grão induzido por sementes modelo

O crescimento de grão induzido por sementes modelo (CGM) é uma alternativa para fabricar cerâmicos texturizados. Neste processo, algumas sementes anisométricas são alinhadas no seio de uma matriz de finas partículas isométricas e seguidamente submetidas a elevada temperatura, obtendo-se um cerâmico denso e texturizado. Durante o aquecimento, as grandes partículas anisométricas crescem à custa das partículas finas da matriz orientadas aleatoriamente, aumentando assim a fracção volumétrica de material altamente orientado segundo uma direcção cristalográfica específica. Para facilitar a densificação, introduz-se intencionalmente uma fase líquida nas fronteiras de grão. O CGM de cerâmicos de SBT foi realizado com sucesso usando uma pequena quantidade (5% em peso) de cristais lamelares como sementes que foram alinhados no seio da matriz de partículas finas por prensagem uniaxial [17]. Desenvolveu-se uma microestrutura com grãos grandes e anisométricos, caracterizada pelo aumento do factor de Lotgering, parâmetro que quantifica a textura cristalográfica (Figura 4).

Figura 3: Cerâmico de SBN com grão orientado (esquerda) e propriedades dieléctricas melhoradas no plano dos grãos orientados por forjagem a quente (direita).

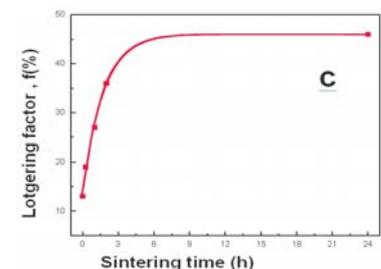
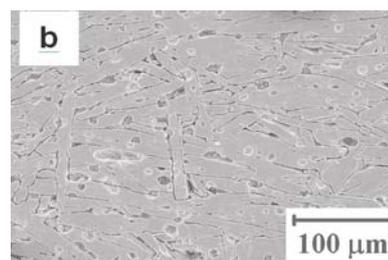
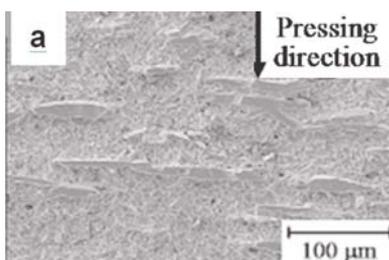
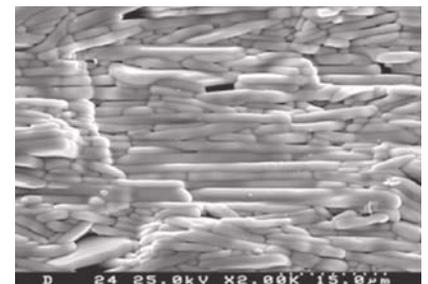
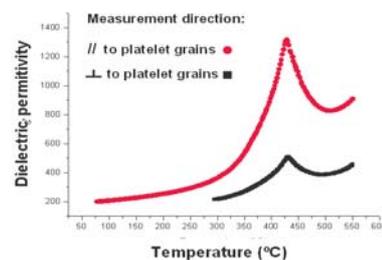


Figura 4: (a) Estádio inicial do CGM mostrando a conversão da matriz em grãos bem orientados, (b) estágio final e (c) evolução do factor de Lotgering com o tempo, durante o tratamento térmico



# Materiais

para Sistemas de Energia

## Materiais de mudança de fase, compósitos, para isolamento térmico e armazenamento de energia

por  
João Coutinho  
Carlos Pascoal Neto

*Quando falamos de acumulação de energia ou de isolamento térmico pensamos normalmente em materiais que funcionam de forma passiva, acumulando calor em massas térmicas elevadas ou minimizando a transferência de calor através de baixas condutividades térmicas. A natureza dotou, no entanto, os organismos de formas bem mais eficientes de regulação térmica. Quando aquecemos em demasia, o corpo transpira água que promove o abaixamento de temperatura através da mudança de fase deste líquido usando o calor latente de evaporação para arrefecimento. Este mesmo princípio é utilizado para, num dia quente de Verão, manter uma bebida fria utilizando uns cubos de gelo, método bem mais eficiente do que simplesmente simplesmente arrefecer a bebida a temperaturas baixas, pois a entalpia de fusão do gelo consome o calor que lhe chega à temperatura constante de 0 °C, impedindo o aquecimento da bebida (Para os que gostam de números, o calor necessário para fundir um cubo de gelo de 2 cm de lado aqueceria em 15 °C 50 cm<sup>3</sup> de uma bebida).*

Da mesma forma que todas substâncias, em qualquer estado físico que se encontrem, têm uma determinada capacidade calorífica, também têm associada a elas um entalpia de mudança de fase que pode ser usada para armazenamento de energia. A especificidade da aplicação vai, no entanto, impor múltiplas restrições: (i) é importante que a substância apresente energias de mudança de fase elevadas, de forma a armazenar um máximo de energia num mínimo de volume, (ii) que a temperatura de transição se encontre na gama de temperaturas a que desejamos termostatar o sistema ou em que a energia esteja disponível, e (iii) que a substância não seja nociva ao sistema em que vai ser utilizada. Apesar destas limitações, há um número considerável de candidatos a materiais termoactivos de mudança de fase para armazenamento de energia e isolamento térmico. Água, alguns sais, e ceras são as principais substâncias actualmente em estudo ou comercialização como materiais de mudança de fase. De entre as ceras, as mais populares pelo seu custo, acessibilidade, estabilidade, flexibilidade (gama alargada de pontos de fusão entre 0 e 80 °C) e baixa toxicidade, são as parafínicas.

A ideia é simples, como quase todas as ideias geniais: define-se uma temperatura ideal para o sistema a proteger (produto, corpo, casa...), e escolhe-se uma cera cujo ponto de fusão corresponde a essa temperatura; quando o calor é excessivo as ceras fundem (a temperatura constante) consumindo essa energia em excesso em valores que podem chegar aos 250 KJ/Kg. Quando a temperatura baixa e o calor se torna deficitário, a cera liberta (sempre a temperatura constante) a energia térmica armazenada. Consegue-se, assim, um material que consome a energia quando em excesso e a repõe quando ela é deficitária, minimizando as oscilações térmicas a que está sujeito o sistema.

Imaginemos como seria utilizar uma roupa feita de fibras que incorporassem estes materiais termoactivos com um ponto de fusão ajustado a 37 °C. Corremos pela manhã para apanhar o autocarro rumo ao trabalho, ou entramos numa sala demasiado aquecida, e as ceras incorporadas nas fibras da nossa roupa tratam de acomodar o calor em excesso sempre a uma temperatura próxima da do corpo não permitindo que este aqueça. Assim que saímos de novo para o exterior, em lugar do choque térmico habitual, teremos a nossa roupa não apenas a impedir que o nosso corpo arrefeça mas activamente a libertar calor para o aquecer. Parece ficção científica? Começou de facto por sê-lo. Esta tecnologia foi inicialmente desenvolvida em cooperação com a NASA para proteger astronautas mas há algum tempo saiu do espaço e hoje está disponível em qualquer centro comercial.



**João A.P. Coutinho** | [f1452@ua.pt](mailto:f1452@ua.pt)

é doutorado em Engenharia Química pela Universidade Técnica da Dinamarca e Professor associado no Departamento de Química da Universidade de Aveiro desde 1997. Os seus interesses em investigação são múltiplos abrangendo desde a exploração e transporte de petróleo à caracterização e formulação de combustíveis tradicionais e biocombustíveis; o arejamento de reactores biológicos e a produção e purificação de bioprodutos; à medição e modelação de propriedades e aplicação de líquidos iónicos.

De umas meias ou um fato, para uma casa é só um salto de escala. A ideia é a mesma mas aplicada agora à nossa terceira pele (se a roupa for a segunda). Revestir as paredes de uma casa com uma grossa camada de polímero isolante é como passar o ano vestido com uma camisola de lã. Talvez agradável no inverno mas desconfortável no verão... E se, em vez de revestir paredes com polímeros, de baixa condutividade térmica é certo, mas também de reduzida capacidade de armazenamento de energia, utilizasse-mos materiais de mudança de fase incorporados no revestimento ou estrutura de forma a conseguir com eles recriar o conforto térmico proporcionado por umas grossas paredes de alvenaria ou adobe? Se, tal como descrito anteriormente, estas paredes pudessem retardar a transferencia de calor absorvendo a energia térmica em excesso para a repor mais tarde quando esta se tornasse necessária? É justamente isso que tentam fazer vários grupos de investigação em todo o Mundo desenvolvendo produtos que começam agora a entrar no circuito comercial. A BASF produz e comercializa Micronal® ([www.micronal.de](http://www.micronal.de)), parafinas microencapsuladas que podem ser dispersas em rebocos de revestimento (Figura 1). A maior dificuldade em utilizar materiais de mudança de fase na construção de edifícios é desenvolver estratégias técnica e economicamente viáveis de estabilizar estes produtos quando se encontram no estado líquido. A microencapsulação é uma possibilidade demasiado cara para muitas aplicações. A nossa abordagem passou por desenvolver compósitos, ou seja materiais mistos, de celulose ou cortiça com parafinas e outros materiais de mudança de fase como forma de estabilizar estes produtos quando estão em fase líquida, unindo as

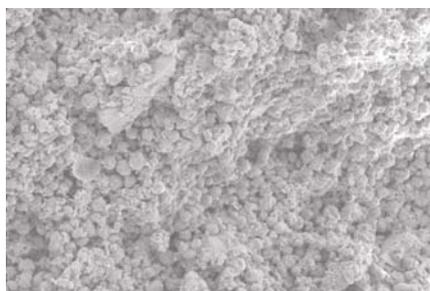


Figura 1: Incorporação de microcápsulas num reboco

características de armazenamento térmico dos materiais de mudança de fase com as de isolamento térmico do pó de cortiça e das fibras de celulose da pasta de papel ou aparas de madeira.

Estes compósitos foram por nós patenteados (Patente nº 103458 de 31/10/2007) e têm vindo a ser estudados para uma melhor caracterização para a sua aplicação. Têm demonstrado ser bastante estáveis térmica, química e fisicamente permitindo, através da utilização de uma cola adequada, a preparação de placas ou objectos com formas variadas como palmilhas para calçado. Esta abordagem permite assim a obtenção de um material compósito de mudança de fase a um custo baixo baseado num produto natural de fonte renovável.

Os resultados têm sido muito interessantes e enquanto colaboramos com algumas empresas para estudar a viabilidade da utilização deste produto em aplicações diversas trabalhamos na construção de um protótipo de um compartimento para testar e validar os materiais desenvolvidos (Figura 2).

Mas o futuro deste materiais não para por aqui. O seu uso tende a estender-se a todos as situações em que alguém se sinta desconfortável termicamente ou algo necessite de ser mantido a uma temperatura controlada, de um banco de automóvel a um circuito electrónico. O limite? Apenas a nossa imaginação.



Figura 2: Preparação de um protótipo para estudo do comportamento térmico de um espaço isolado térmicamente por um compósito de cortiça e parafina.

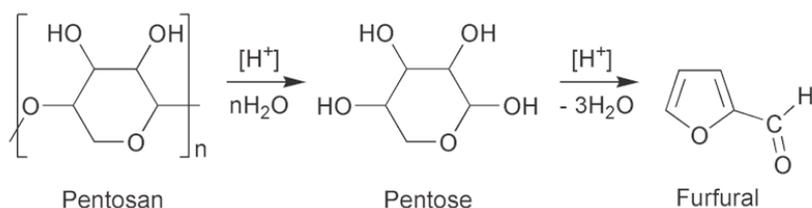
## Uma receita adocicada para substituir o petróleo

por  
Anabela V. Aguiar  
Martyn Pillinger

Quando se ouve falar no aumento do preço do petróleo pensamos com maior ou menor preocupação nas nossas despesas com os meios de transporte público ou privado, e no aquecimento das habitações. Na realidade, os efeitos da crise do petróleo não ficam por aqui. Vivemos numa sociedade industrial em que os derivados químicos do petróleo se encontram em quase tudo, por exemplo, nos pesticidas, fertilizantes, plásticos e têxteis. Então, o aumento do preço de petróleo resulta no aumento dos custos de fabrico e transporte de bens, de produtos agrícolas e, conseqüentemente, no aumento do custo de vida.

A procura de substitutos do petróleo que sejam baratos, eficientes e renováveis pela natureza é um objectivo que une cientistas a nível mundial. A biomassa vegetal é considerada uma alternativa promissora ao petróleo porque, entre outros factores, é renovável e abundante. Os hidratos de carbono, ou sacarídeos, representam a maior fracção da biomassa vegetal do nosso planeta. Uma receita para a produção de químicos iguais ou alternativos aos petroquímicos a partir das plantas consiste na transformação de sacarídeos em derivados furânicos, sendo o furfural um dos “produtos plataforma” mais promissores (Esquema 1). O furfural é utilizado como solvente ou produto intermediário em diversos sectores da indústria química, desde a agroquímica e

farmacêutica à indústria dos polímeros e até mesmo a petroquímica. Nos processos industriais pertinentes usa-se como catalisador o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), que é corrosivo, origina subprodutos contendo enxofre e efluentes poluentes. Por outro lado, uma vez que o catalisador se encontra na mesma fase dos produtos da mistura reaccional (catalisador homogéneo) a sua separação e reutilização é particularmente difícil ou dispendiosa.



Esquema 1: Em meio ácido, a hidrólise de uma pentosana origina pentoses e a subsequente desidratação de uma pentose origina furfural (esquema simplificado)



**Martyn Pillinger** | [mpillinger@ua.pt](mailto:mpillinger@ua.pt)

é licenciado em Química pela Universidade de Southampton, (1990, Inglaterra), e doutorado pela mesma Universidade, com uma dissertação sobre estudos de EXAFS em Hidróxidos Duplos Lamelares, (1994, sob a orientação do Professor John Evans). Posteriormente, desenvolveu trabalho como pós-doutorando, nos grupos do Professor Carlos C. Romão no Instituto de Tecnologia Química e Biológica (1994-1995), do Professor Alan Dyer na Universidade de Salford (1996-1999) e do Professor João Rocha na Universidade de Aveiro (1999-2002). Em 2002 foi contratado pelo CICECO como Investigador Auxiliar. Os seus interesses de investigação centram-se no design e aplicação de materiais porosos e lamelares.

**Anabela V. Aguiar** | [atav@ua.pt](mailto:atav@ua.pt)

obteve os dois primeiros graus académicos, Licenciatura e Doutoramento em Engenharia Química, pela Universidade Nova de Lisboa. Em 2000, foi aluna de Pós-Doutoramento do Professor João Rocha, no Departamento de Química, da Universidade de Aveiro. É (co-)autora de oitenta artigos do SCI, mais de cem comunicações em livros de resumos de encontros científicos (inter)nacionais e uma patente. É Investigadora Auxiliar no Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO), desde 2002, onde orienta alunos de Doutoramento e Pós-Doutoramento. Interesses científicos: catálise homogénea e heterogénea; reacções catalíticas de oxidação, ácido-base; valorização química da biomassa vegetal por vias catalíticas.

### Conversão da xilose em furfural na presença de catalisadores porosos ácidos

No CICECO investigamos a conversão da xilose em furfural em fase líquida (140-170 °C) na presença de catalisadores sólidos (heterogéneos) à escala laboratorial. Nestas condições, uma simples filtração pode separar o catalisador dos produtos da reacção, facilitando a sua reutilização em ciclos sucessivos. Se os catalisadores possuírem uma elevada área específica e poros abertos suficientemente largos para as moléculas de reagente acederem aos centros activos na superfície interna, a reacção catalítica pode ser relativamente rápida e selectiva. As sílicas com uma estrutura ordenada de mesoporos, por exemplo MCM-41 (possui nanoporos com 2-10 nm de largura), podem suportar catalisadores homogéneos, nomeadamente o ácido 12-tungstofosfórico, ou grupos ácido sulfónico (Figura 1). A reacção da xilose na presença destes materiais compósitos origina furfural com rendimentos aproximadamente iguais ao rendimento obtido com  $H_2SO_4$ . Contudo, estes catalisadores desactivam-se após algum tempo de reacção, quer porque certas espécies suportadas passam para a solução durante a conversão da xilose, quer porque o catalisador tem estabilidade térmica limitada o que dificulta a sua regeneração e reutilização. Os materiais MCM-41 podem conter heteroátomos, por exemplo nióbio ou alumínio, que lhes conferem acidez. A estabilidade destes catalisadores aos referidos fenómenos de desactivação é maior do que no caso dos materiais da Figura 1.

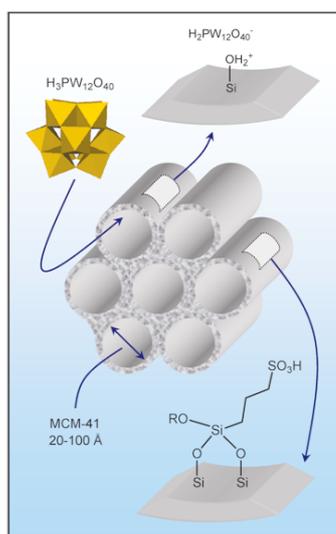


Figura 1: MCM-41, uma sílica com uma estrutura ordenada de mesoporos, utilizada para suportar espécies ácidas [18].

A utilização de água como solvente na reacção catalítica torna o processo pouco poluente e relativamente barato. Contudo, a água tem um efeito negativo no desempenho de numerosos catalisadores ácidos (e.g. diminui a força dos centros ácidos). No CICECO investigamos o desempenho catalítico de materiais cristalinos à base de óxidos de nióbio ou titânio, por exemplo  $H_2Ti_3O_7$  (Figura 2). Estes materiais possuem uma estrutura lamelar em que cada lamela é composta por octaedros de Ti ou Nb ligados de uma forma periódica. Entre as lamelas existem catiões alcalinos que balançam a carga negativa das lamelas. A permuta destes catiões por prótons confere acidez aos materiais. No entanto, a curta distância entre as lamelas não permite o acesso das moléculas de xilose aos centros activos na superfície interna. Esta limitação pode ser ultrapassada através de processos conhecidos por exfoliação-agregação através dos quais a estrutura lamelar é destruída (pelo menos parcialmente), originando agregados de nanofolhas ("nano" em termos de espessura) com maior área específica do que os respectivos precursores lamelares. A reacção da xilose em fase aquosa, na presença das nanofolhas é consideravelmente mais rápida do que na presença dos respectivos catalisadores lamelares, originando furfural em maior rendimento do que quando o catalisador é  $H_2SO_4$  ou, por exemplo, zeólitos (aluminossilicatos cristalinos microporosos) que são comercializados e utilizados na indústria petroquímica (em outras reacções). Por outro lado, as estabilidades térmica e química são elevada nas condições operatórias. Antes dos nossos materiais poderem ser considerados bons catalisadores em termos industriais é necessário investigar muitos outros factores.

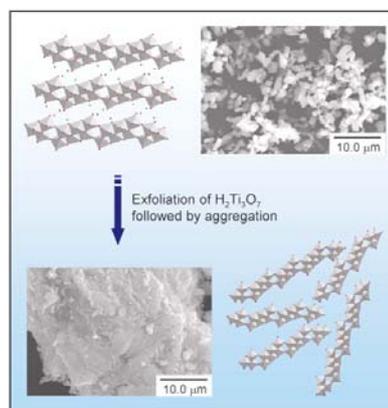


Figura 2: Estrutura e imagens de microscopia electrónica de  $H_2Ti_3O_7$  antes e após exfoliação-agregação [19].

# Efeito magnetocalórico: uma alternativa de refrigeração limpa, segura e sustentável

por  
Mário Reis,  
Vitor Amaral

*Os materiais magnéticos apresentam propriedades e aplicações surpreendentes, atraindo, desde a antiguidade, a atenção dos estudiosos. O efeito magnetocalórico é uma destas propriedades fascinantes, intrínseca aos materiais magnéticos, tendo sido descoberto em 1881 pelo físico alemão Emil Warburg (1846-1931).*

## O Efeito magnetocalórico

Este efeito consiste na capacidade que os materiais magnético têm de arrefecer (ou aquecer) quando submetidos a uma variação de campo magnético. Curiosamente, este mesmo efeito ocorre nos gases (fréon, por exemplo) quando são expandidos ou comprimidos. Podemos, então, tirar partido do efeito magnetocalórico para construir refrigeradores análogos aos actuais, que são baseados na expansão e compressão de gases. A figura 1 ilustra a analogia entre estes efeitos mecânico e magnético.

## Aplicações e vantagens

Existem inúmeras aplicações para um sistema de refrigeração: de refrigeradores domésticos e aparelhos de ar-condicionado, até sistemas mais sofisticados, como liquefactores de gases. Contudo, a maior necessidade de mudança está na refrigeração a temperatura ambiente, devido a algumas limitações dos refrigeradores mecânicos convencionais, nomeadamente: (i) utilização de gases nocivos à camada de ozono (como o fréon) ou com efeito estufa; (ii) elevado consumo energético; (iii) ruído excessivo. A refrigeração magnética permite evitar estas deficiências: (i) não utiliza gases nocivos ao ambiente, apenas materiais magnéticos sólidos, e (ii) não possui sistemas compressores, gerando

menos ruído e baixo consumo energético. Por outras palavras, a refrigeração magnética é uma excelente candidata para, em futuro próximo, vir a substituir a refrigeração convencional. Vários protótipos estão a ser construídos em diversos grupo de investigação e empresas, esperando-se que alguns possam chegar ao consumidor.

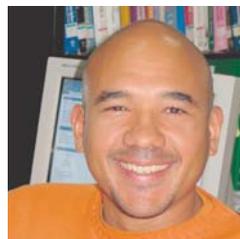
## Materiais

Quais são os materiais magnéticos adequados para serem utilizados em refrigeração magnética? Qual é o análogo do fréon na refrigeração magnética? Estas questões motivam grande parte da investigação desenvolvida por diversos grupos a nível mundial: otimizar as propriedades magnetocalóricas de diversos materiais, de forma que um deles seja o mais indicado para ser usado como material refrigerante. Materiais contendo elementos químicos como os lantanídeos e os metais de transição são particularmente promissores. No entanto, o material magnético ideal para aplicações magnetocalóricas tem que satisfazer certos requisitos, como boa condutividade térmica (para facilitar as trocas de calor), elevado potencial magnetocalórico, baixo custo, não ser oxidável ou tóxico, etc. A figura 2 resume as principais famílias de materiais trabalhadas e optimizadas por diversos grupos de investigação.



Vitor Amaral | [vamaral@ua.pt](mailto:vamaral@ua.pt)

nasceu em 1962 e obteve o Doutoramento em Física da Matéria Condensada pela Universidade do Porto em 1993. É Professor Associado com Agregação (2005) no Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Os seus interesses de investigação são o magnetismo e a supercondutividade, em particular óxidos complexos e nanopartículas e suas aplicações. É autor ou co-autor de mais de uma centena de publicações do SCI. Também tem interesses em questões do ensino e divulgação científica, tendo sido Vice-presidente da Sociedade Portuguesa de Física no triénio 2004-2007.



Mário Reis | [marior@fis.ua.pt](mailto:marior@fis.ua.pt)

tem 32 anos e graduou-se em Física pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1998). Em seguida, concluiu o Mestrado (2000) e Doutoramento (2003) pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Em 2005 concluiu o pós-doutoramento na Universidade de Aveiro, Portugal e, desde então, é Investigador do CICECO. Possui 50 artigos científicos (e de divulgação científica) na sua área de especialização: Magnetismo e Física Estatística. Seus interesses científicos actuais englobam: efeito magnetocalórico, magnetismo de baixa dimensionalidade, propriedades magnéticas de novos materiais, magnetismo molecular e nanomagnetismo, emaranhamento quântico em sistemas magnéticos para aplicações na Computação Quântica, transições de fase e fenómenos críticos e fundamentos da mecânica estatística não-extensiva.

## Contribuições do CICECO

No CICECO, um grupo de 7 investigadores dedica-se ao efeito magnetocalórico, apoiando-se as actividades no tripé: materiais, teoria e protótipo.

Quanto aos materiais, temos procurado otimizar o desempenho magnetocalórico de óxidos (como as manganites de valência mista - a bandeira do grupo) e metais (misturas de metais de transição e lantanídeos). Por exemplo, conseguimos obter manganites  $(La,Er,Sr)MnO_3$  com uma capacidade de refrigeração de 1.8 J/kgK quando submetidas a um campo magnético de 1 T (o campo magnético da terra, capaz de rodar a agulha de uma bússula, é cerca de  $10^{-4}$  T). Isto significa que, na presença deste campo, um quilograma do material a temperatura ambiente pode libertar 650 Joules (ou aproximadamente 155 calorias). Qual a maior vantagem dos nossos materiais? São fáceis de preparar e relativamente baratos. No entanto, possuem baixa condutividade térmica e terão de ser melhorados neste aspecto.

Um outro pilar da nossa investigação é a teoria: desenvolvemos modelos para compreender melhor o comportamento magnético dos materiais a otimizar e, assim, podermos prever quais aqueles que poderão satisfazer os requisitos desejados, e em quais condições.

Mesmo sem termos ainda obtido o desejado material magnetocalórico ideal (a comunidade científica está já perto de o encontrar), diversos protótipos de refrigeração magnética estão sendo desenvolvidos pelo mundo, inclusivamente no CICECO. A construção de um dispositivo termo-magnético capaz de funcionar à temperatura ambiente constitui o terceiro pilar da nossa investigação.

Na página web do Grupo Magnetocalórico do CICECO (<http://magnetocaloric.web.ua.pt>), encontram-se disponíveis diversas informações complementares, incluindo referência a leituras complementares, actividades do grupo e publicações.

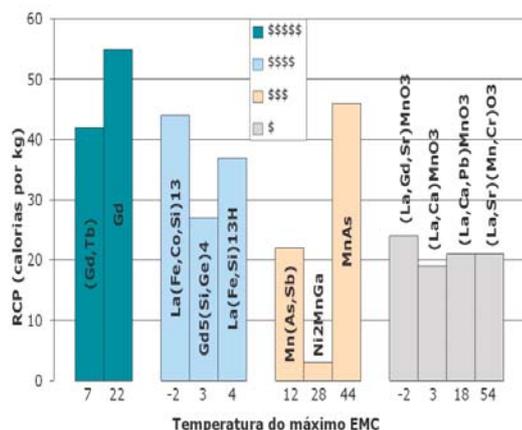


Figura 2: Comparação do potencial magnetocalórico (RCP) de vários materiais potencialmente possíveis de serem utilizados em dispositivos magnetocalóricos. Estes materiais estão divididos em famílias, com as correspondentes comparações de preço. O eixo vertical corresponde ao potencial magnetocalórico quando o material está submetido a um campo magnético de 2 T, enquanto que o eixo horizontal representa a melhor temperatura de trabalho do referido material.

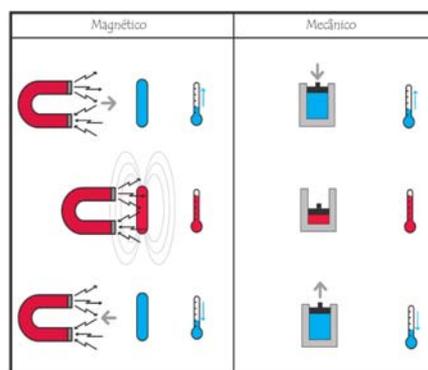


Figura 1: Comparação entre os processos magnético e mecânico. Note que ambos aumentam a temperatura de uma certa substância: no caso magnético, um material magnético, enquanto no caso mecânico, um gás.

## Materiais cerâmicos com defeitos condutores

por  
Filipe Figueiredo  
Jorge Frade

*Os cerâmicos condutores iónicos de oxigénio são geralmente óxidos de metais, simples ou complexos, cuja estrutura permite a difusão rápida do ião  $O^{2-}$  por aplicação de um gradiente de pressões parciais do gás. A ocorrência de transporte rápido depende da existência de defeitos na rede cristalina, que facilitem o movimento dos iões na estrutura, como por exemplo lacunas (ou buracos) de oxigénio. As lacunas são espaços da estrutura que deveriam estar ocupados pelos átomos de oxigénio, mas não estão, o que permite que os iões “saltem” de uma posição para a outra movimentando-se, deste modo, na estrutura (Figura 1).*

É natural que se a quantidade de lacunas aumentar, a condutividade deva também aumentar porque há mais espaços por onde o ião  $O^{2-}$  se pode movimentar. Isto pode fazer-se através da substituição parcial de um dos catiões da rede hospedeira por outro de carga inferior (resultando em um excesso de carga negativa) sendo a neutralidade eléctrica do material restabelecida por formação de lacunas de oxigénio (positivas). Porém, quando a concentração de lacunas é muito elevada estas tendem a associar-se formando defeitos complexos de dimensão variável. Como a energia necessária para os dissociar é muito elevada, assume-se que a sua contribuição para a condutividade iónica é muito reduzida.

Foi isto que tentámos fazer ao substituir  $Ti^{4+}$  por  $Fe^{3+}/Fe^{4+}$  em  $CaTi^{3}$ . Efectivamente, observámos um máximo na condutividade eléctrica iónica quando cerca de 20% dos catiões  $Ti^{4+}$  são substituídos. Estudámos estes materiais por microscopia electrónica para verificar que para teores de ferro superiores, as lacunas de oxigénio se associam aos iões  $Fe^{3+}$  formando linhas ou planos de defeitos ordenados. Estes defeitos, bastante complexos, cruzam-se e dão origem a um padrão semelhante ao formado pelas linhas cruzadas de um tecido. O desenvolvimento deste e de outro tipo de padrões é conhecido pela microestrutura do material.

O que observámos também, e contrariamente à ideia de que os iões oxigénio dificilmente se movem através destes defeitos complexos, é que alguns materiais que conseguimos obter com estas microestruturas complexas (Figura 2a), apresentavam uma condutividade iónica de oxigénio superior ao material com a mesma concentração de lacunas, mas desordenadas (Figura 2b).

**Jorge Frade | [jfrade@ua.pt](mailto:jfrade@ua.pt)**

é Catedrático de Ciência e Engenharia de Materiais, na Universidade de Aveiro. É doutorado pela Universidade de Sheffield, Reino Unido (1983). Os seus principais interesses científicos são relacionados com tecnologias alternativas de produção de energia, com contributos o desenvolvimento sustentável das sociedades. Interessa-se ainda por outros temas relacionados com reacções no estado sólido e tem dedicado um esforço significativo à divulgação científica e promoção das actividades experimentais em escolas de ensino básico e secundário. Os seus principais projectos de investigação são dedicados ao desenvolvimento de materiais para pilhas de combustível e novas tecnologias que visam reduzir o impacto da actividade industrial no efeito de estufa. Esta actividade tem sido desenvolvida com diversas colaborações internacionais, incluindo forte ligações com grupos na Europa de Leste. Jorge Frade é autor de cerca de 200 trabalhos publicados em periódicos no SCI e recebeu o prémio Estímulo à Ciência, atribuído pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (2004). O seu grupo de investigação estudou em detalhe as propriedades de transporte iónico e electrónico, actividade catalítica, estabilidade e outras propriedades relevantes de uma grande variedade de materiais com potencial aplicação em sistemas de conversão e utilização racional de energia, explorando variações de composição, estrutura e microestrutura dos materiais.



**Filipe Figueiredo | [frames@cv.ua.pt](mailto:frames@cv.ua.pt)**

(n. 1970) licenciou-se em Engenharia Cerâmica e do Vidro na Universidade de Aveiro, tendo obtido o grau de Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais em 1999, na mesma Universidade, com um trabalho sobre cátodos compósitos para pilhas de combustível de óxido sólido. Após o doutoramento, integra a Universidade Aberta de Lisboa onde é Professor Auxiliar, ao mesmo tempo que se mantém como colaborador da Universidade de Aveiro e do CICECO, de que se torna membro a partir de 2004. Tem desenvolvido vários estudos de novos materiais para aplicação em sistemas electroquímicos de alta temperatura, com destaque para as pilhas de combustível e aplicações relacionadas. Esta actividade tem sido desenvolvida no âmbito de vários projectos nacionais e a nível europeu, sendo co-autor de mais de 60 artigos em revistas da especialidade.

O que observámos também, e contrariamente à ideia de que os iões oxigénio dificilmente se movem através destes defeitos complexos, é que alguns materiais que conseguimos obter com estas microestruturas complexas (Figura 2a), apresentavam uma condutividade iónica de oxigénio superior ao material com a mesma concentração de lacunas, mas desordenadas (Figura 2b).

Este surpreendente resultado levanta novas formas de pensar os materiais no que respeita ao controle da sua estrutura de defeitos. Mas se assim é, deve haver um fundamento para as nossas observações. E como a investigação se faz normalmente em grupo, juntámo-nos a colegas em Espanha e Inglaterra para simular as propriedades de ambas as microestruturas com base nos princípios físicos da constituição da matéria. Estes estudos teóricos acabaram por confirmar os resultados experimentais e foram publicados numa importante revista internacional [20].

Resta notar que tudo isto é verdade desde que o material

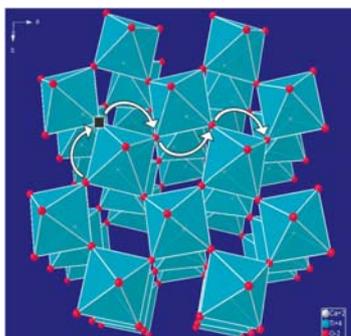


Figura1: Estrutura de uma perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ), mostrando o mecanismo de condução dos iões oxigénio. Estes difundem ocupando sucessivamente as lacunas (quadrado preto). A substituição de dois iões  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  origina uma lacuna de  $\text{O}^{2-}$ , verificando-se um máximo na condução iónica quando cerca de 20% dos cationes  $\text{Ti}^{4+}$  são substituídos.

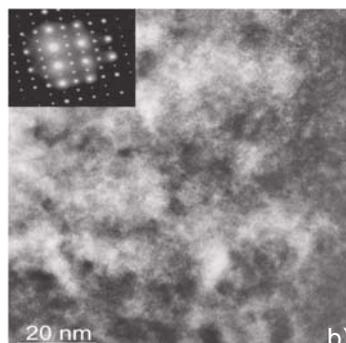
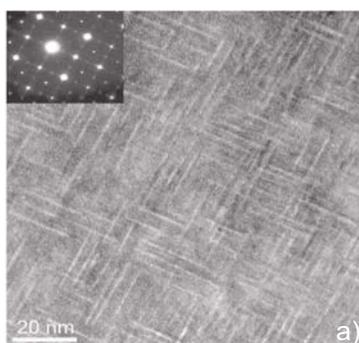


Figura 2: Duas fotografias da microestrutura de  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  obtidas num microscópio electrónico de transmissão, que possibilita ver os objectos aumentados cerca de 500 000 vezes. A imagem a) mostra as lacunas de oxigénio ordenadas em filas brancas que se cruzam aqui e ali originando nanodomínios. A condutividade iónica deste material é superior à do mesmo material em que as lacunas estão distribuídas de forma homogênea (imagem b). [21]

esteja a uma temperatura relativamente elevada (superior a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) de modo a que os seus diferentes iões constituintes estejam suficientemente afastados para permitir que o “grande” ião oxigénio consiga passar entre eles quando salta de lacuna em lacuna. O que quer dizer que, normalmente, apenas podemos tirar partido destes materiais “defeituosos” em tecnologias de alta temperatura, nomeadamente em componentes para pilhas de combustível de electrólito sólido ou para membranas selectivas permeáveis ao oxigénio para produção de hidrogénio, a partir da oxidação parcial do metano.



# Materiais

## Nano & Nanoestruturas

## NANO-GOLFE: integração de nanocristais em superfícies opticamente activas

por  
Sérgio Pereira  
Tito Trindade

*Um dos aspectos centrais da Nanotecnologia é a investigação de propriedades de materiais que dependem de efeitos de dimensão para posterior utilização em novos dispositivos tecnológicos. Nas últimas décadas, assistiu-se a um progresso notável no estudo de nanoestruturas cujas propriedades decorrem, para além da sua natureza química, das suas dimensões.*

Um exemplo ilustrativo deste comportamento é a cor exibida por partículas de metais finamente divididos e dispersas em água, como por exemplo no caso de colóides de ouro e de prata (Figura 1). A cor deste colóides deve-se à absorção de luz no visível devido à presença de nanocristais (NCs) de ouro ou de prata. Apesar de este efeito óptico ser conhecido e utilizado desde há muito tempo, por exemplo no fabrico de vitrais, o estudo sistemático destes e outros nanomateriais é relativamente recente. Os NCs de semicondutores, também conhecidos por pontos quânticos (QDs: quantum dots), apresentam propriedades ópticas e electrónicas devido a efeitos de confinamento quântico, que são actualmente objecto de intensa investigação. Por outro lado, algumas nanoestruturas encontram-se vulgarizadas em aplicações tecnológicas que utilizamos frequentemente; por exemplo, os leitores de CDs utilizam lasers fabricados a partir de heteroestruturas de semicondutores. Estas podem ser visualizadas como nano-camadas sobrepostas de diferentes semicondutores, cujas propriedades ópticas decorrem de efeitos quânticos de dimensão e daí essas nanoestruturas 2D serem também designadas por poços quânticos (QWs: quantum wells).

Actualmente é possível sintetizar uma vasta gama de nanocristais (NCs) com diversos tamanhos, formas e funcionalidades. Estes nanomateriais podem ser considerados pedras basilares de futuros dispositivos nanotecnológicos. Uma vertente fascinante que surge nesta área é a possibilidade

de interacção entre os NCs e diversas entidades biológicas (vírus, proteínas ou cadeias de ADN). Assim, esta área de interface potencia avanços tecnológicos no que diz respeito, por exemplo, ao fabrico de nanosensores biológicos inovadores para aplicações em medicina. Uma possibilidade é criar dispositivos funcionais que integrem controladamente NCs e superfícies eléctrica- e/ou opticamente activas. Contudo este processo não é trivial quando envolve nano-objectos com dimensões tipicamente inferiores a 100 nm.

Os investigadores do CICECO têm abordado este desafio utilizando uma metodologia que explora a formação espontânea de defeitos em superfícies opticamente activas, neste caso filmes ultrafinos de InGaN/GaN. Estes filmes, ou QWs, são obtidos normalmente por deposição de compostos metalo-orgânicos em fase de vapor (metal-organic chemical vapour deposition, MOCVD) em substratos de safira. Controlando as condições de crescimento dos filmes, conseguem-se criar nano-cavidades (nano-pits) que, tal como revelam as imagens de microscopia de força atómica (Atomic Force Microscopy, AFM), surgem na forma geométrica de um pirâmide hexagonal invertido (Figura 2). Parâmetros fundamentais, tais como o tamanho, a profundidade e a densidade dos pits, podem ser controlados com precisão durante o processo de crescimento. Assim, esta peculiaridade no crescimento destes filmes proporciona um mecanismo simples, mas até agora inexplorado, para confinar espacialmente nano-objectos.



**Tito Trindade** | [tito@ua.pt](mailto:tito@ua.pt)

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e investigador do Laboratório Associado CICECO, da mesma Universidade. Doutorado pelo Imperial College of Science, Technology and Medicine (Londres, 1996), tem desenvolvido investigação em Nanoquímica, em especial na síntese e caracterização de nanomateriais, para além de outros tópicos de interesse como a química de pigmentos inorgânicos e a síntese de materiais híbridos inorgânico-orgânico. O trabalho de investigação encontra-se publicado em diversas revistas de especialidade. Tem colaborado em acções de divulgação científica, em particular em temas relacionados com a Química de Materiais e a Nanotecnologia.

**Sérgio Pereira** | [spereira@ua.pt](mailto:spereira@ua.pt)

Investigador Auxiliar no CICECO, laboratório associado da Universidade de Aveiro (UA). Licenciado em Engenharia Física (ramo materiais) pela UA, no início de 2005 o investigador concluiu o seu doutoramento em Física realizado em parceria entre a Universidade de Strathclyde em Glasgow no R.U. e a UA. Com um pós-doutoramento na área da Física da Matéria Condensada obtido como bolsista da FCT, a desenvolver trabalho no Instituto Tecnológico Nuclear em Sacavém e no Departamento de Física da UA, as suas actividades de investigação têm estado essencialmente centradas na área da física do estado sólido aplicada, nomeadamente no desenvolvimento e caracterização de materiais nanoestruturados. Dos prémios e distinções recebidas destacam-se; o prémio Estimulo à Investigação da Fundação Calouste Gulbenkian, prémio Correios de Portugal, o primeiro lugar ex aequo no concurso Jovens Investigadores do European Consortium of Innovative Universities (ECIU), e bolsas de mérito atribuídas pela UA durante a licenciatura. Publica e é regularmente solicitado como júri de artigos científicos para as mais reputadas revistas internacionais nas áreas de Física Aplicada, Ciência de Materiais e Nanotecnologia.



A investigação realizada no CICECO demonstrou ser possível integrar conjuntos elementares de NCs na superfície de camadas de InGaN/GaN, que são eficientes emissoras de luz. A conjugação de capacidades ao nível do controlo das dimensões dos pits e de sintetizar quimicamente NCs com tamanho definido, possibilita um controle preciso sobre o número de NCs a incorporar, permitindo até a formação de empacotamentos em redes de NCs. A figura 3 mostra conjuntos de NCs de ouro incorporados nos pits existentes em hetero-estruturas de InGaN/GaN.

O mecanismo utilizado para “arrastar” os NCs para dentro dos pits baseia-se no efeito da capilaridade. O colóide contendo os NCs de ouro é colocado em contacto com a hetero-estrutura, durante a evaporação do solvente (água) forma-se um determinado ângulo de contacto na interface sólido-

líquido-ar, que se desloca ao longo da superfície do substrato. Controlando esse ângulo, dirige-se a força que é exercida em cada nanopartícula que “rola” para dentro dos pits. Desta forma aproveitam-se forças naturais para organizar e empacotar os NCs da forma pretendida.

No futuro estes investigadores pretendem modificar quimicamente a superfície dos NCs de ouro de modo a que estas nanopartículas uma vez dentro dos pits, tenham uma afinidade específica para determinado material biológico. Esta capacidade de reconhecimento à escala molecular aliada ao facto das hetero-estruturas serem opticamente activas, abre um campo de possibilidades, nomeadamente no desenvolvimento de nano-sensores bioactivos para aplicações em Nanomedicina.



Figura1: Colóides de ouro (Au) e de prata (Ag)

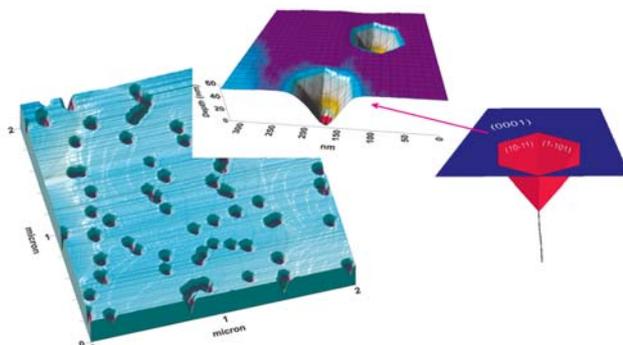


Figura 2: Imagem de AFM onde se identifica uma elevada densidade de pirâmides hexagonais invertidas na superfície de um poço quântico múltiplo (MQW) de InGaN/GaN. A inserção no topo direito mostra o perfil de um dos pits em maior detalhe. A figura ao lado direito esquematiza a estrutura de um pit.

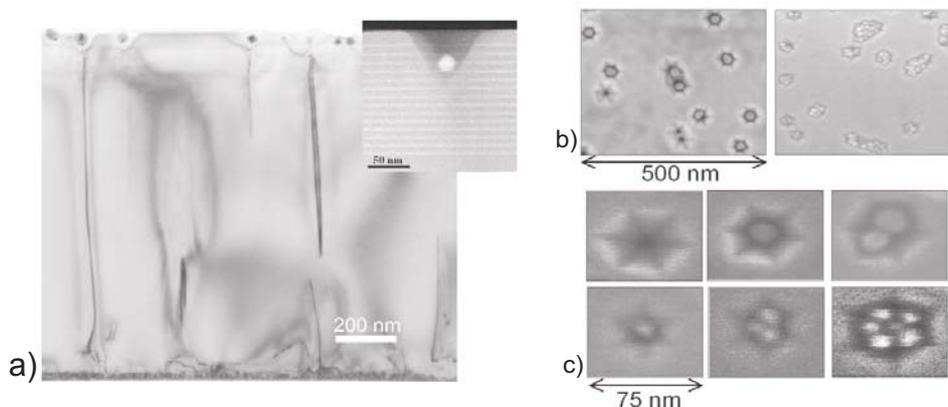


Figura 3: Imagens de microscopia electrónica que mostram o confinamento espacial de NCs de ouro dentro dos nano-pits: a) perfil da hetero-estrutura desde o substrato de safira até a superfície, onde os NCs de ouro se encontram confinados dentro dos pits. No canto superior direito observa-se uma imagem mais ampliada em que se consegue observar um NC de ouro de ~15 nm dentro do pit ( projecção em V); b) superfície da hetero-estrutura em que a maioria dos pits foram preenchidos com NCs de ouro de ~30nm (esquerda) e de ~10nm (direita); c) conjuntos de NCs de ouro organizados dentro de pits com cerca de 50 nm.

## Estaria Pasteur errado?

por  
João Rocha  
Luís Dias Carlos

*Apesar de não ter sido um aluno particularmente aplicado ou brilhante na escola e na universidade, Louis Pasteur foi um dos maiores cientistas de todos os tempos, tendo dado contribuições fundamentais à medicina e à química. Parece terem sido as aulas do grande químico francês Jean Baptiste Dumas que lhe despertaram o interesse por esta disciplina.*

### Pasteur e a luz polarizada

Aos 26 anos de idade, em 1848, Pasteur decide investigar um intrigante problema, relatado pelo químico alemão Mitscherlich, sobre a natureza do ácido tartárico. Ao examinar em detalhe uma amostra sintética de tartarato de sódio e amónio, verificou que ela continha pequenos cristais de dois tipos diferentes, que eram a imagem um do outro num espelho, tal como as mãos esquerda e direita o são. Laboriosamente, com auxílio de uma lupa e de uma pinça, Pasteur conseguiu separar os cristais direitos e esquerdos em dois montículos. Verificou, em seguida, que as soluções aquosas destes montículos apresentavam um comportamento diferente quando iluminadas por luz polarizada.

A polarização é uma propriedade física da luz que resulta do seu carácter ondulatório. Certos cristais são capazes de polarizar a luz, ou seja, ao serem atravessados por ela só deixam passar a parte da onda que oscila num determinado plano (Figura 1). A luz que atravessa um filtro polarizador oscila, portanto, num único plano. Há outras maneiras de polarizar a luz, por exemplo por reflexão numa superfície. Curiosamente, certos animais, como as abelhas, podem polarizar a luz, orientando-se de acordo com essa polarização.

Pasteur observou que as soluções aquosas dos cristais direitos de tartarato rodam a luz polarizada em sentido oposto ao das soluções de cristais esquerdos. Visto a diferença de rotação da luz se verificar em solução, Pasteur concluiu, num golpe de asa, que ela era característica não dos cristais, mas das moléculas de tartarato. As soluções obtidas misturando igual número de cristais direitos e esquerdos não alteram a polarização da luz. Esta descoberta valeu-lhe a “Légion d’Honneur Française”.

### Zeólitos e materiais microporosos

Os zeólitos são edifícios moleculares com estrutura rígida feita de alumínio, silício e oxigénio, possuindo microporosidade, isto é, corredores com uma secção em geral inferior a 1 nanómetro e câmaras onde residem moléculas de água e iões como o sódio e o potássio. Os zeólitos são usados para separar moléculas de dimensões diferentes, funcionando como peneiros moleculares, e para remover iões metálicos presentes em águas (por exemplo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , no caso dos detergentes) trocando-os por outros mais convenientes ( $\text{Na}^+$ ...). São, ainda, utilizados como catalisadores heterogéneos, nomeadamente na indústria petroquímica.

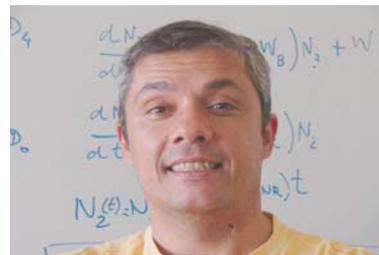


**João Rocha** | [rocha@ua.pt](mailto:rocha@ua.pt)

(n. 1962) é académico correspondente da Academia das Ciências de Lisboa e Director do CICECO. Doutorou-se em 1990 pela Universidade de Cambridge (Inglaterra), onde também fez estudos de pós-doutoramento durante um ano. É, desde 1999, Professor Catedrático de Química Inorgânica. Os seus interesses centram-se (i) na síntese de silicatos microporosos e lamelares de metais de transição e lantanídeos, e caracterização das suas estruturas e aplicações em catálise, adsorção e separação de gases, permuta iónica, fotoluminescência e magnetismo; (ii) materiais híbridos orgânicos-inorgânicos cristalinos (MOFs) e amorfos (ureiasils); desenvolvimento de técnicas avançadas de ressonância magnética nuclear de sólidos. Publicou (ou tem no prelo) cerca de 300 artigos SCI e 3 patentes. É membro do corpo editorial das revistas European Journal of Inorganic Chemistry e Solid State NMR, e da Commission on Inorganic and Mineral Structures of the Internacional Union of Crystallography. Em 2004 recebeu o prémio de Excelência Científica da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

**Luís Dias Carlos** | [lcarlos@ua.pt](mailto:lcarlos@ua.pt)

(n. 1964) doutorou-se em 1995 em Física pela Universidade de Évora. In 1996 tornou-se Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro onde é, desde 2006, Professor Catedrático. Os seus interesses centram-se em (i) fotoluminescência de materiais amorfos orgânicos-inorgânicos contendo lantanídeos, obtidos pelo método sol-gel; (ii) silicatos de materiais micro e mesoporosos contendo lantanídeos; (iii) compostos de coordenação de lantanídeos; e (iv) espalhamento de raios-X a baixos ângulos. Publicou mais de 180 artigos SCI. Em 2004 recebeu o prémio de Excelência Científica da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.



## Um Zeólito muito especial

Em 2006, sintetizámos e estudámos no CICECO um certo material microporoso com propriedades únicas, tão invulgares que a princípio julgámos estar a cometer algum erro. Este novo tipo de material zeolítico contém silício, oxigénio e um metal especial, dito lantanídeo, como o európio (Figura 2). Os seus canais alojam iões sódio e moléculas de água, e as “vigas” que suportam o esqueleto são uma espécie de hélices feitas de tijolos contendo um átomo de silício e quatro de oxigénio. Estas hélices são unidas por tijolos contendo um átomo de európio e seis de oxigénio. Curiosamente, as hélices podem enrolar para a direita ou para a esquerda, fazendo lembrar as moléculas dos cristais de Pasteur.

Os iões trivalentes de európio têm uma propriedade interessante: quando iluminados por luz ultravioleta emitem luz vermelha, sendo usados, por exemplo, em monitores de televisão. Por esta razão, o novo zeólito, que contém estes iões, emite luz vermelha quando exposto a luz ultravioleta. Ao estudar em detalhe, com equipamento sofisticado, esta luz emitida, verificámos que, em certas condições, ela revela a presença dos dois tipos de hélices, direita e esquerda, as “vigas” que erguem o esqueleto do zeólito. Este fenómeno, nunca antes observado, parecia inexplicável à luz dos

ensinamentos da Física; com efeito, tínhamos iluminado os cristais do zeólito com luz ultravioleta *não polarizada* e, contudo, a luz emitida fornecia indícios claros sobre a presença de hélices direitas e esquerdas. Ora Pasteur tinha mostrado que isto só é possível quando se usa luz polarizada. Estaria Pasteur errado? O que tornava mais excitante a nossa descoberta não era o facto (em si notável) de termos preparado um zeólito emissor de luz contendo hélices, era o termos tropeçado numa forma bizarra de interação da luz com a matéria. A evolução da Ciência resulta, muitas vezes, destes desencontros entre o que esperamos (o que Pasteur e outros nos ensinaram) e o que observamos numa experiência. Antes de abandonar definitivamente teorias bem estabelecidas, o cientista procura reconciliá-las com os novos factos. Foi o que fizemos. Recordemos que as “vigas” que edificam o novo zeólito assumem a forma hélice-európio-hélice, podendo ter várias variantes: hélice direita-európio-hélice esquerda (ou, simplificando, D-Eu-E), D-Eu-D ou E-Eu-E. Como estas “vigas” se unem, à esquerda e à direita, a outras que podem, elas próprias, ter iguais variantes, uma dada “viga” D-Eu-D pode não ser exactamente a imagem ao espelho da “viga” E-Eu-E. Assim, nada impede a detecção destes elementos estruturais com luz não polarizada. Note-se, no entanto, que de *forma indirecta* obtém-se evidência para a presença de hélices D e E no sólido.

Pasteur pode descansar em paz.

Figura 1: A luz do Sol, por exemplo, polariza-se ao atravessar um polaróide ou filtro polarizador, ou seja, passa a oscilar num único plano (download de <http://www.searadaciencia.ufc.br/>)

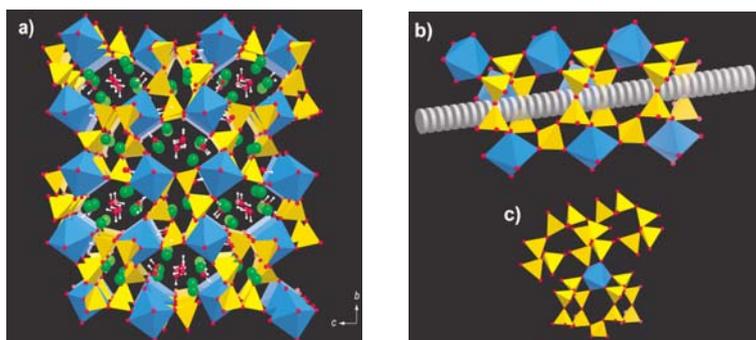
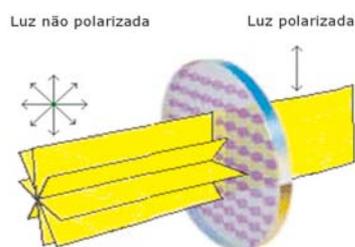


Figura 2: (a) Estrutura do zeólito  $\text{Na}_3[\text{EuSi}_3\text{O}_{13}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  vista segundo a direção  $[100]$ . (b) Fragmento da estrutura mostrando, a amarelo, uma cadeia helicoidal de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , à qual se ligam os octaedros  $\text{EuO}_6$  (azul); (c) representação idealizada de um octaedro  $\text{EuO}_6$  ligando duas hélices de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , uma direita outra esquerda (vermelho – oxigénio; verde – sódio; branco – hidrogénio). [22]

## Nano-arquitectura com tijolos moleculares

por  
Filipe A. Almeida Paz

*Há cerca de 20 anos os investigadores australianos Hoskins e Robson revolucionaram a Química de Coordenação ao sugerir que simples estruturas cristalinas de sais, como os cianetos de cádmio e zinco, podem inspirar a construção de redes tridimensionais híbridas, i.e., com uma componente orgânica e outra inorgânica [23]. Basta, para tal, substituir o ião cianeto (CN<sup>-</sup>) por moléculas orgânicas com grupos terminais semelhantes aos já presentes nos sais inorgânicos, estabelecendo assim uma “ponte entre centros metálicos, e gerando redes poliméricas infinitas (se não existissem defeitos o cristal seria todo ele uma gigantesca molécula). Mais recentemente, cientistas americanos sugeriram uma nova ideias para a construção deste tipo de redes poliméricas [24]: em vez de serem directamente obtidas por combinação de metais e moléculas orgânicas (as unidades primárias de construção), poderiam ser construídas a partir de uma unidade de construção secundária (um “tijolo molecular”). A estrutura cristalina destas redes híbridas muitas complexas que os Químicos têm vindo a sintetizar, tem sido revelada por técnicas modernas de difracção de raios-X de monocristal.*

No CICECO, e em estreita colaboração com os grupos do Professor João Rocha e do Professor Tito Trindade e participação do Dr. Fanian Shi, ao longo dos últimos cinco anos temos vindo a conceber e sintetizar, com base em princípios da Engenharia de Cristais, novos materiais híbridos funcionais. Combinamos centros metálicos de metais de transição ou lantanídeos com moléculas orgânicas baseadas em ácidos (poli)fosfónicos ou carboxílicos. As unidades primárias são escolhidas com muito cuidado. Por um lado, os metais de transição e os lantanídeos permitem obter materiais com propriedades magnéticas ou de fotoluminescência (emissores de luz). Pelo outro lado, o uso de moléculas orgânicas com um ou mais grupos fosfónicos permite melhorar os materiais (o aumento da conectividade pode ser acompanhado por um aumento da robustez e estabilidade dos materiais obtidos) e, visto tratarem-se de grupos com geometria tetraédrica, estabelecer uma ponte com os materiais ditos zeolíticos.

Os ácidos *N*-(fosfonometil)iminodiacético [ $H_4\text{pmida}$ ,  $N((\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2)$ ] e etidróico [ $H_5\text{hedp}$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{PO}_3\text{H}_2$ ] formam com  $V^{4+}$ , à escala nanométrica, unidades rígidas bi- e trinucleares, respectivamente, e que podem, por sua vez, ser utilizadas como unidades de construção secundárias para a formação de redes tridimensionais (Figuras 1 e 2).

No primeiro caso, a combinação do “tijolo” binuclear com um outro baseado num metal de transição origina um segundo tipo de unidade, para o qual as moléculas de água podem ser ainda substituídas por outras moléculas orgânicas que actuam como espaçadores na rede (isto é, distanciam os “tijolos” uns dos outros). As propriedades da rede variam com o tamanho do espaçador. Quando se utiliza 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy) formam-se materiais de composição  $[M_2V_2O_2(\text{pmida})_2(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (4,4'\text{-bpy})$ , que possuem canais bastante largos mas obstruídos pela presença de moléculas do espaçador (Figura 1, direita). A utilização de pirazina (pyr), um espaçador mais pequeno, produz o material poroso com composição  $[Cd_2V_2O_2(\text{pmida})_2(\text{pyr})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  cujos canais, apesar de mais estreitos, apenas possuem água que pode ser facilmente removida (Figura 1, esquerda). O design de novas redes com propriedades pré-determinadas é, desta forma, possível a partir de outras já existentes. A combinação da unidade trinuclear formada por  $H_5\text{hedp}$  e  $V^{4+}$  com lantanídeos conduz à formação de uma impressionante rede cristalina, com uma fórmula molecular  $M_4[M_{12}V_{24}O_{24}(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{hedp})_8(\text{Hhedp})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{64+n}] \cdot 88+y(\text{H}_2\text{O})$  ( $M = Y, Ce, Sm, Eu, Tb$  e  $Er$ ) (Figura 2).

Filipe A. Almeida Paz | [filipe.paz@ua.pt](mailto:filipe.paz@ua.pt)

licenciou-se em Química Analítica pela Universidade de Aveiro em 2000 e detém um doutoramento em Ciências Naturais (2004) pela Universidade de Cambridge (Reino Unido), Peterhouse, sob a orientação do Professor Jacek Klinowski. Desempenha desde 2004 funções de Investigador Auxiliar no CICECO, onde desenvolve trabalhos de investigação relacionados com cristalografia (raios-X de pó e mono-cristal) e Engenharia de Cristais, nomeadamente na síntese e caracterização de polímeros de coordenação, tema sobre o qual supervisiona um projecto de investigação e desenvolvimento financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia. Assina mais de 110 artigos publicados em revistas científicas internacionais e é revisor regular de muitas delas.



Descobriu-se que a síntese deste material pode ser feita de uma forma muito invulgar, bastando para tal adicionar a um copo com água destilada as unidades primárias de construção e agitar durante uma noite. O pó microcristalino que se obtém foi identificado por raios-X de pós como sendo idêntico aos cristais isolados por evaporação lenta ao longo de várias semanas. Nesta rede existem dois tipos diferentes de “tijolos” moleculares baseados em lantanídeos: um deles estabelece ligações entre unidades trinucleares, levando à formação de espirais; a ligação entre espirais vizinhas é estabelecida pelo segundo tipo de “tijolos”, produzindo o polímero de coordenação representado na Figura 2. O empacotamento cria espaços livres que se organizam na forma de canais. Como a “Natureza detesta o vácuo” [23], estes espaços estruturais encontram-se ocupados por moléculas de água que podem facilmente ser removidas por aquecimento a 70 °C.

Paradigmaticamente, volvidos dois séculos de evolução científica desde Dalton, é curioso constatar como a visão arquitectónica construtiva que este tinha da Natureza continua a ser actual. A Engenharia de Cristais deu um novo alento à investigação em Química de Coordenação e demonstrou, nas últimas duas décadas, que a imaginação do cientista não tem limites quanto à natureza dos materiais que pode idealizar.[25,26]

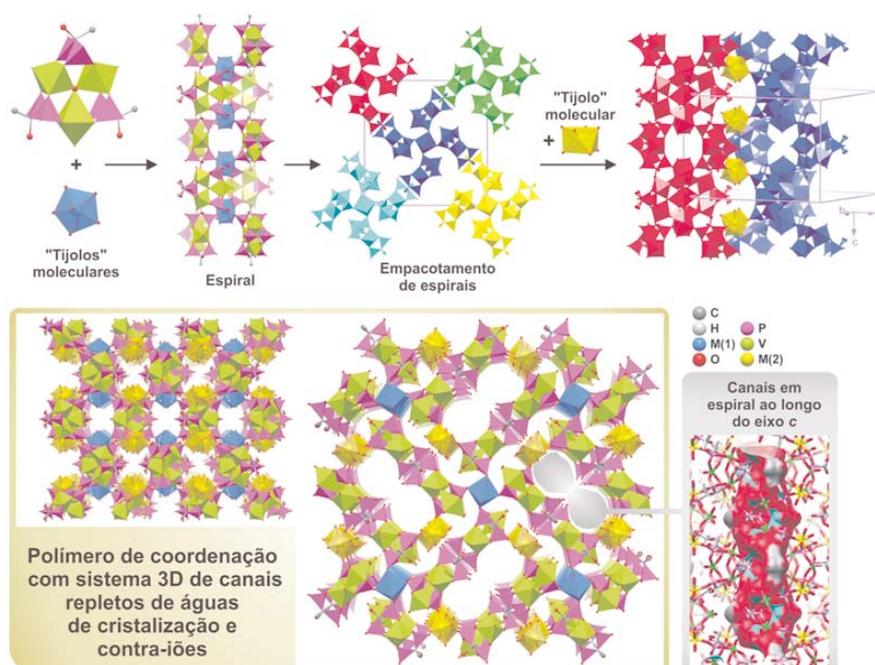
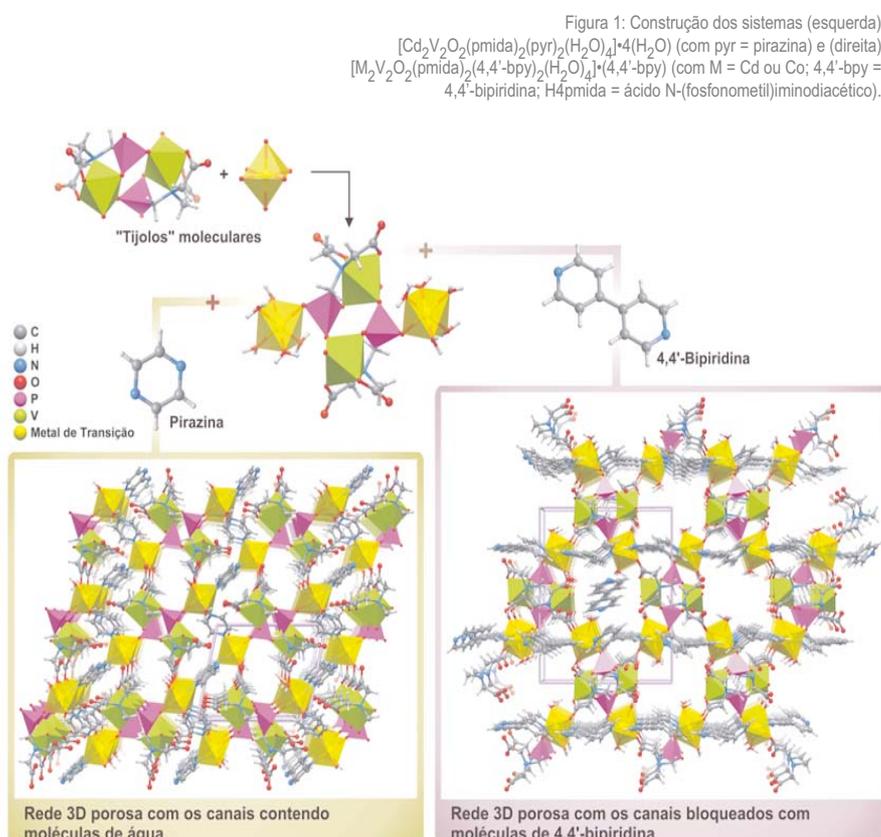


Figura 2: Construção do sistema  $M_4[M_{12}V_{24}O_{24}(OH)_8(H_2hedp)_8(Hhedp)_{16}(H_2O)_{64+y}] \cdot 88+y(H_2O)$  (com M = Y, Ce, Sm, Eu, Tb e Er; H5hedp = ácido etidrónico).

## Buracos funcionais

por  
Paula Ferreira

*Imagine que os tubos das canalizações não serviam apenas para conduzir a água mas tinham, também, a função de a filtrar, purificar ou de transformar algum dos seus componentes noutra mais importante...*

### Materiais Mesoporosos

Os materiais mesoporosos são, à escala molecular, pequenos tubos ocios justapostos com um diâmetro entre 2 e 10 nm. Estes materiais foram descobertos pelos cientistas da Mobil em 1992 (Nature, 1992, 359, 710) e são preparados utilizando como moldes moléculas tensoactivas ou polímeros, que após a formação das paredes do tubo são eliminadas originando os poros. Como têm elevada área superficial, os materiais mesoporosos permitem a introdução de moléculas no interior dos tubos e por isso são usados como adsorventes, catalisadores, etc. Há, no entanto, alguns problemas devidos à localização de moléculas no interior dos tubos. Por um lado não se consegue uma distribuição uniforme destas; por outro, essas moléculas reduzem o espaço livre no interior do tubo e por isso dificultam as aplicações. Assim, os investigadores procuram novas estratégias para preparar materiais mesoporosos que permitam obter sólidos nos quais as paredes dos tubos são activas em reacções químicas específicas. Em 1999, vários investigadores verificaram que é possível preparar materiais mesoporosos construídos por moléculas orgânicas e silicatos. Em 2001, os cientistas da Toyota [27] prepararam um híbrido benzeno-silicato, revolucionário, com estrutura porosa (Figura 1). Este material, designado organo-silica mesoporosa periódica (PMO), possui uma distribuição regular dos grupos orgânicos ao longo da parede dos tubos, sendo por isso bastante promissor.

Desde 1999, o nosso grupo de investigação em Aveiro tem desenvolvido investigação na área dos materiais mesoporosos, nomeadamente na introdução nos poros de moléculas com actividade catalítica. Fascinados com o PMO, quisemos conhecê-lo melhor e por isso preparámos vários materiais análogos mas variando o tamanho das moléculas tensoactivas utilizadas como moldes. Verificámos que era possível obter materiais com vários diâmetros de poro, bastante organizados (Figura 2). Como, ao longo da parede, os grupos orgânicos alternam com grupos inorgânicos, os materiais têm elevada estabilidade térmica (até 500 °C) e possuem propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas.

Ainda inspirados nos PMO, fizemos a modificação de argilas naturais da Ilha de Porto Santo na Madeira. As argilas são materiais lamelares cujas lâminas são em geral formadas por silício, alumínio, magnésio e ferro. Entre as lâminas existem íons cálcio, sódio e potássio. As lâminas podem ser afastadas através da substituição destes íons por espécies que funcionem como “pilares de sustentação”. Substituímos, então, os íons por moléculas tensoactivas e depois introduzimos os mesmos reagentes utilizados na formação do PMO de forma a criar uma estrutura mesoporosa entre as lâminas da argila. Desta forma, preparámos um novo material híbrido que permite adsorver compostos orgânicos voláteis tendo por isso aplicação, por exemplo, em filtros de chaminés industriais.

Na continuação destes trabalhos, estamos a preparar novos materiais do tipo PMO com diferentes grupos orgânicos, que permitem a ligação de complexos metálicos com distribuição uniforme ao longo dos tubos. Estes materiais são geralmente classificados como catalisadores verdes (amigos do ambiente) por serem facilmente recuperados e reutilizados após cada reacção catalítica.

Figura 1: Material mesoporoso formado por anéis aromáticos e sílica [27]

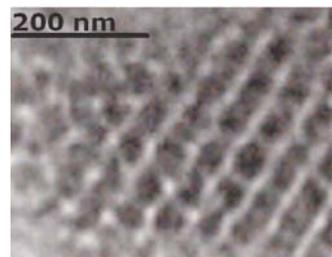
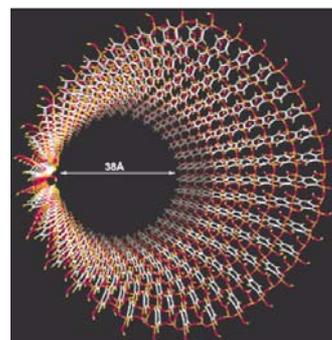


Figura 2: Fotografia de microscopia electrónica de transmissão do poros do PMO [28]

Paula Ferreira | [pferreira@ua.pt](mailto:pferreira@ua.pt)



Investigadora Auxiliar do CICECO desde Dezembro de 2004. Em 2000 doutorou-se na Universidade de Aveiro sob a orientação do Prof. João Rocha. Fez Pós-Doutoramento na Universidade Técnica de Munique com uma bolsa Alexander von Humboldt sob orientação dos Profs. Wolfgang A. Herrmann e Fritz Kuehn. Foi Professora Auxiliar na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa entre Novembro de 2001 e Maio de 2004. A nível científico interessa-se pela síntese e caracterização de novos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos porosos com potenciais aplicações como catalisadores, sensores ópticos, etc. Recentemente está interessada no desenvolvimento de materiais nanoestruturados e de nanopartículas funcionais com propriedades ferroelétricas. A Paula publicou (ou tem aceites para publicação) ca. 38 artigos do SCI e é investigadora responsável de três projectos financiados pela FCT.

# Uso de nanoreservatórios “inteligentes” na protecção contra a corrosão

por  
Mikhail Zheludkevich  
Mário G.S. Ferreira

*Em contacto com o meio em que estão inseridos os materiais deterioram-se com o tempo, devido a acções físicas, químicas e mecânicas. Quando o efeito é essencialmente de natureza química, ou seja reacções químicas ou electroquímicas entre o material e o meio, fala-se de corrosão.*

## A Corrosão e o ambiente

Este fenómeno é particularmente grave, já que tem custos elevados (cerca de 3-4% do PNB de cada país), associados à danificação e reparação dos equipamentos, paragens no funcionamento de instalações e utilização de materiais mais caros para resistirem às condições em que são usados, e conduz ainda a uma delapidação das matérias-primas existentes na natureza, bem como a um aumento no consumo de energia para o fabrico de novos materiais, contribuindo para o aumento do dióxido de carbono na atmosfera.

Para além destes problemas de ordem económica e ambiental, existe também o perigo de poder dar origem à contaminação de substâncias com as quais esses materiais estejam em contacto, podendo ainda em situações extremas conduzir a acidentes graves com falhas catastróficas, como o caso de explosões em caldeiras, acidentes com automóveis e aeronaves, colapso de pontes, etc.

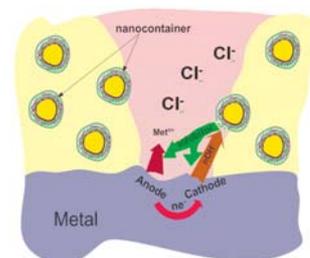
Para minimizar os fenómenos de corrosão há que tomar medidas que protejam os materiais, sendo a utilização de revestimentos muito frequentemente utilizada com esse objectivo. Estes, enquanto se encontram intactos, constituem uma barreira física entre o metal e o meio evitando o seu contacto. Assim, é vulgar encontrarmos estruturas metálicas pintadas no nosso dia-a-dia. Contudo, a protecção usa, por vezes, tecnologias que não são amigas do ambiente, na medida em que podem estar envolvidas substâncias que são tóxicas, contaminando o meio ambiente e levando muitas vezes a doenças graves. Uma das substâncias que têm sido largamente usadas são os cromatos, que faziam parte da composição de tintas anticorrosivas, e são ainda usados noutros tratamentos de superfícies metálicas.

Para evitar a utilização dos cromatos têm sido procuradas alternativas, que não tragam problemas ao meio ambiente e à saúde. As várias soluções encontradas têm conduzido ao uso de substâncias sem os problemas mencionados, mas isto traduz-se, normalmente, numa perda de eficiência da protecção anticorrosiva.

**Mikhail Zheludkevich | [mzheludkevich@cv.ua.pt](mailto:mzheludkevich@cv.ua.pt)**

é investigador na Universidade de Aveiro, onde ainda é professor convidado da disciplina de Corrosão de Materiais em tempo parcial. Após graduação em 1998 na Universidade Estatal da Bielorrússia iniciou um programa de Doutoramento em Química-Física na mesma Universidade. Os interesses actuais incluem o desenvolvimento de novos revestimentos protectores com propriedades de auto-regeneração à base de nano-reservatórios inteligentes contendo inibidores activos.

Figura 1: Esquema da libertação “inteligente” de inibidor dos nanoreservatórios no local onde a corrosão ocorre



## Uma abordagem diferente na protecção

Neste trabalho para a protecção contra a corrosão pensámos no uso de inibidores de corrosão, colocados em reservatórios com dimensões nanométricas, de tal modo que quando a corrosão ocorre por danificação local do revestimento, o inibidor é libertado, em quantidade suficiente para parar a corrosão (Figura1). Logo que esta cessa, a libertação de inibidor cessa também. Existe assim um processo “inteligente”, que fornece o inibidor onde ele é necessário, e só durante o período em que é necessário.

Entre os vários tipos de nanoreservatórios que podem ser criados, temos os constituídos por moléculas de polielelectrólitos depositadas num núcleo, em camadas, entre as quais é armazenado o inibidor de corrosão. Logo que a corrosão ocorre, o meio torna-se mais alcalino, permitindo que as camadas fiquem mais porosas, deixando passar o inibidor. Quando a corrosão cessa e o meio é restabelecido, a porosidade das camadas diminui e o inibidor deixa de ser fornecido.

Os nanoreservatórios, que fabricámos podem ser incorporados em diferentes filmes finos e revestimentos, integrando os pigmentos no caso das tintas. O fabrico de revestimentos com várias funções (anticorrosivas, bactericidas, lubrificantes, etc.), combinando reservatórios com diferentes agentes, pode constituir um considerável avanço na tecnologia dos revestimentos e da protecção contra a corrosão.



**Mário Ferreira | [mgferreira@ua.pt](mailto:mgferreira@ua.pt)**

é Doutorado em Ciência e Engenharia da Corrosão, pela Universidade de Manchester (Reino Unido), Professor Catedrático da Universidade de Aveiro, no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro e a sua actividade científica desenrola-se no domínio da Engenharia de Superfícies. Tem realizado estudos de tecnologias não poluentes para obtenção de diferentes tipos de revestimentos, entre os quais filmes nano-estruturados, para protecção anticorrosiva. Editou quatro livros científicos, publicou mais de 200 artigos em revistas da especialidade, tendo mais de 300 comunicações a conferências. Foi responsável, na totalidade ou pela participação portuguesa, em cerca de 55 projectos de Investigação e Desenvolvimento, muitos deles co-financiados pela Comissão Europeia. É membro de diversas sociedades científicas.



## Efeito de memória em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

por  
Luís Dias Carlos

### Estruturas híbridas orgânicas-inorgânicas complexas

*O comportamento de estruturas complexas, como os organismos vivos ou os materiais organizados em construções hierárquicas, resulta da forma subtil como as suas unidades estruturais elementares se organizam. O comportamento complexo que estas estruturas exibem deve-se à organização sistemática da totalidade, ou de parte, dos seus constituintes e não, necessariamente, apenas à sua estrutura atômica. Uma das características destes sistemas complexos é o facto das suas partes ao interagirem, quando juntas, fazerem emergir comportamentos que estão para além daqueles que se esperariam da mera junção dessas componentes. Isto é, emergem comportamentos novos, sem que nenhuma interacção externa actue no sistema.*

Têm sido relatados exemplos fascinantes de estruturas hierarquicamente organizadas em polímeros, surfac-tantes, cristais-líquidos, colóides e híbridos orgânicos-inorgânicos. Estas estruturas são obtidas por autoassociação de arranjos nanométricos de átomos ou moléculas, que actuam como blocos básicos de construção, um pouco à imagem de uma “legolândia” à escala atômica (Figura 1).

Os híbridos orgânicos-inorgânicos são materiais que incorporam, à escala do nanómetro, componentes orgânicos (com ligações químicas carbono-carbono) e inorgânicas. Estes materiais combinam as propriedades dos seus constituintes quando isolados, por exemplo as baixas

temperaturas de processamento dos polímeros, com a transparência e a estabilidade térmica dos materiais vítreos. No entanto, os materiais híbridos apresentam, frequentemente, propriedades que os seus componentes isolados não possuem. A investigação destes sistemas pode ter impacto muito significativo em áreas como a fotónica, a electrónica e a opto-electrónica, o magnetismo, a catálise, as técnicas de separação, os sensores, os revestimentos “inteligentes” e as aplicações biomédicas.

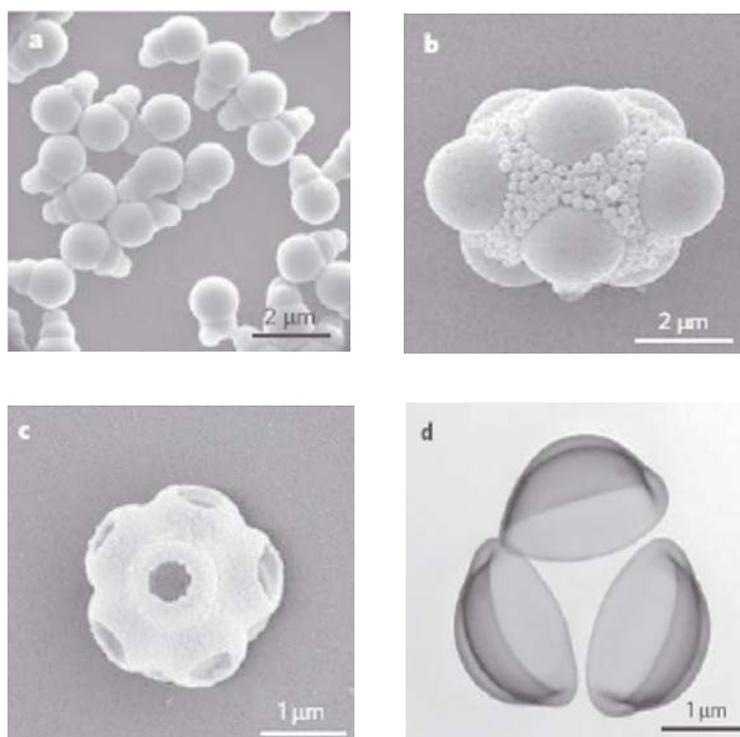


Figura 1: Materiais orgânicos cuja estrutura complexa se formou segundo várias vias de auto-organização [29]

### Um híbrido orgânico-inorgânico especial

O material híbrido orgânico-inorgânico apresentado num artigo recentemente publicado (em colaboração com V. de Zea Bermudez da Universidade de Trás-os-Montes e Alto-Douro, Celso Santilli da Universidade Estadual Paulista, UNESP, Brasil) na prestigiada revista *Advanced Materials* [30] é formado por um esqueleto inorgânico baseado em silício ligado, através de grupos amida - NHC(=O) -, as cadeias poliméricas de átomos de carbono e hidrogénio. A sua estrutura, hierarquicamente organizada, está esquematizada na Figura 2. O ponto notável é que, quando iluminado por luz ultravioleta, este híbrido emite luz visível (de menor energia), emissão esta que apresenta um efeito de memória induzido por uma transição ordem-desordem nas cadeias orgânicas. Esta transição envolve cerca de 30 cadeias, num comprimento de 100 nanómetros, e a sua reversibilidade é provocada por um ciclo de aquecimento-arrefecimento entre a temperatura ambiente e 120 °C. Concomitantemente com esta transição ocorre a destruição-formação das ligações de ponte de hidrogénio entre grupos amida adjacentes (assinaladas a vermelho na Figura 2).

A energia da luz emitida pelo material varia ao longo do ciclo térmico, dependendo do estado ordenado ou desordenado das cadeias e da extensão das ligações de ponte de hidrogénio entre grupos amida adjacentes. O mecanismo de emissão

de luz (que está relacionado com a mobilidade dos prótons ao longo da espinal formada pelos grupos amida na interface orgânica-inorgânica, assinalada a vermelho na Figura 2) é, assim, sensível a modificações estruturais que ocorrem a uma escala várias ordens de grandeza superior às distâncias interatómicas que, normalmente, determinam os processos de emissão de luz. A energia da luz emitida depende, portanto, da complexa organização das cadeias que cooperativamente transitam entre estados ordenado e desordenado, e não apenas da estrutura em redor do centro emissor de luz. Este é o primeiro relato de um processo de emissão de luz determinado por mecanismos que ocorrem à escala do nanómetro.

Como nas reflexões sobre a criação do Universo das personagens do romance *A Fórmula de Deus*, aquele comportamento não pode ser justificado apenas pelos átomos e pelas leis que os regem no híbrido (perspectiva reducionista). A complexidade estrutural deste sistema faz com que ele seja muito mais do que a mera soma das partes que o constituem (aquilo a que David Pines chama matéria complexa adaptativa). Parafraseando uma passagem de *A Fórmula de Deus*: “o ser humano é muito mais do que células e tecidos e órgãos e sangue e nervos”.

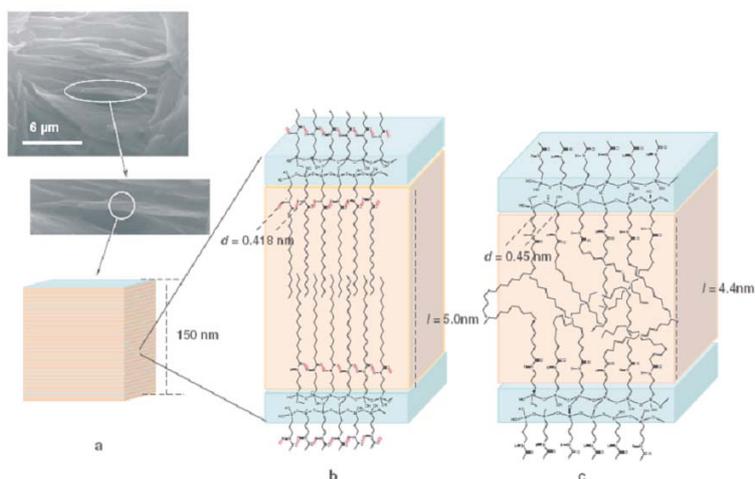


Figura 2: Fotografia de microscopia electrónica de varrimento e representação esquemática do material híbrido. a) Secção de parte do híbrido composta por um empacotamento das camadas orgânicas/inorgânicas. b,c) Representação da estrutura destas camadas à temperatura ambiente e a 120 °C, respectivamente

# Prevendo a estrutura de materiais a partir da Teoria Quântica usando um computador pessoal

por  
Paulo Ribeiro Claro

*“As leis físicas para a descrição matemática de toda a química são completamente conhecidas, só que a aplicação exacta destas leis leva a equações demasiado complicadas para serem resolvidas”. Paul Dirac, 1929*

## Teoria Quântica e Química Computacional

Esta afirmação é utilizada frequentemente no início de textos sobre Química Computacional, a disciplina que usa a capacidade dos computadores para determinar a estrutura, as propriedades e a actividade das substâncias químicas. E não é razão para menos: primeiro, porque assume que toda a química pode ser descrita através das equações matemáticas da mecânica quântica; depois, porque Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984), um brilhante cientista inglês, pioneiro da mecânica quântica e prémio Nobel da Física em 1933, estava enganado! As equações matemáticas que descrevem os sistemas atómico-moleculares são, de facto, bastante complicadas, mas a evolução dos computadores e dos programas de química computacional já permite a sua resolução aproximada para muitas situações de interesse prático. De tal forma que os métodos computacionais são actualmente uma fonte adicional de informação "experimental", complementar das "clássicas" experiências laboratoriais. Os cálculos baseados na teoria quântica (designados cálculos ab initio, ou seja, por primeiros princípios) fazem parte das ferramentas de qualquer laboratório de investigação moderno.

Tabela 1: Evolução do tempo de CPU necessário para um cálculo ab initio simples (avaliação da energia de uma molécula com 24 átomos / 132 electrões)

Para esta evolução contribuiu de forma decisiva o desenvolvimento dos meios computacionais, tanto ao nível da velocidade dos processadores como ao nível da eficiência dos algoritmos e programas computacionais. A importância do desenvolvimento de métodos computacionais para cálculos mecânico-quânticos foi reconhecida com a atribuição, em 1998, do Prémio Nobel a J. A. Pople, co-autor do "Gaussian", um popular programa para cálculos mecânico-quânticos. O desenvolvimento simultâneo da capacidade dos computadores e da eficiência dos programas teve um efeito notável: um cálculo ab initio que em 1980 requeria uma semana de CPU num computador de grande capacidade, pode hoje ser efectuado num computador pessoal em pouco mais de 1 minuto! (o tempo de CPU é o tempo efectivamente gasto em cálculos pela Unidade de Processamento Central do computador) (Tabela 1).

Programa	Processador	Tempo CPU
Polyatom 67	CDC 1604	~ 200 anos
Gaussian 80	VAX 11/780	1 semana
Gaussian 88	Cray Y-MP	1 hora
Gaussian 92	Cray Y-MP	9 minutos
	486 DX2/50 MHz	20 horas
Gaussian 94	Pentium 90 MHz	2,6 horas
Gaussian 98	AMD 800 MHz	6 minutos
Gaussian 03	Pentium IV 3,4 GHz	62 segundos

Fonte: Gaussian News, Summer 1995, com atualização posterior pelo autor.



Paulo Ribeiro-Claro | prc@ua.pt

nasceu em Viseu (1960), licenciou-se em Química – ramo Científico (1984) e obteve o Doutoramento em Ciências – Estrutura Molecular (1987) na Universidade de Coimbra. É Professor Associado no Departamento de Química da Universidade de Aveiro desde 2001. É autor ou co-autor de 80 artigos científicos em revistas internacionais da especialidade e co-autor de um manual universitário. O seu principal interesse científico é a "Estrutura Molecular e Supramolecular". Também se dedica à Divulgação e Comunicação de Ciência. É dirigente da Sociedade Portuguesa de Química desde 2000 e foi eleito Secretário-Geral para o triénio 2007-2009.

### Das moléculas aos materiais

Apesar desta evolução espantosa, a aplicação da Química Computacional a sistemas de grande dimensão continua a não ser possível. Isto não é importante quando o objecto de estudo é uma molécula (um novo antibiótico, um corante, um detergente...) mas é uma limitação séria quando se pretende investigar a estrutura e propriedades de materiais, que são normalmente constituídos por grandes agregados de átomos. Porquê? Porque a resolução da equação de Schrödinger, a equação fundamental da mecânica quântica, para um qualquer sistema molecular é um problema matemático complexo, só possível por métodos aproximados, e que exige grandes recursos computacionais. Esta exigência aumenta rapidamente com o aumento da dimensão do sistema molecular em estudo. O espaço em disco e o tempo de cálculo (CPU) exigido por cálculo é aproximadamente proporcional a  $N^4$ , sendo  $N$  o número de electrões do sistema, enquanto a memória requerida é proporcional a  $N^2$ . Nestas circunstâncias, um sistema molecular com mais de 100 átomos é considerado um sistema de dimensão elevada.

A proposta inovadora que fizemos, no CICECO, designada “pares em materiais moleculares”, permite uma significativa economia do tempo de cálculo no estudo computacional de materiais e das interacções entre as moléculas que os constituem [31]. O conhecimento do comportamento de uma molécula num material obriga ao cálculo das propriedades de uma porção desse material (ou “agregado”) que inclua a molécula e todas as suas vizinhas. Se o agregado for constituído por 7 moléculas (uma molécula com 6 vizinhas), o tempo de cálculo será proporcional a  $7^4$ , ou seja, 2401! A nossa proposta alternativa é analisar o efeito das interacções da molécula com as suas vizinhas uma de cada vez... e somar todos os efeitos para obter uma estimativa do efeito total.

Esta metodologia pode ser descrita pela expressão simplificada:

$$\sigma_i(\text{cristal}) = \sigma_i(\text{isolada}) + \sum_{j=1}^M \Delta\sigma_{ij}$$

que se traduz simplesmente por “uma qualquer propriedade  $\sigma$  evidenciada da molécula no cristal é dada pela propriedade equivalente da molécula isolada, corrigida pela soma das perturbações causadas pelas moléculas vizinhas, calculadas par-a-par”. As correcções  $\Delta\sigma_i$  são obtidas por cálculos mecânico-quânticos para todos os  $M$  pares possíveis.

Evidentemente, esta aproximação implica alguns erros (por exemplo, ao calcular isoladamente cada interacção, não considera efeitos de cooperatividade) mas, em Química Computacional, aplica-se o aforismo do professor de estatística George Box: “todos os modelos estão errados, alguns são úteis”. No agregado de 7 moléculas acima referido, esta metodologia permite obter as propriedades do conjunto considerando apenas os 6 pares formados pela molécula com cada uma das suas vizinhas, sendo então o tempo de cálculo proporcional a  $6 \times 2^4$ , ou seja, apenas 96. Isto representa um cálculo cerca de 25 vezes mais rápido do que o processo convencional. Aquilo que exigiria um computador a trabalhar durante 2 anos, pode assim ser obtido em apenas um mês!

## Como se comportam e a que velocidade reagem os materiais (ditos “inertes”)?

por  
José Joaquim C. Cruz Pinto

*A concepção, as propriedades e a utilização de materiais são fortemente dependentes da nossa compreensão e capacidade de previsão do seu comportamento para uma larga gama de temperaturas, sob estímulos físicos muito diversos, e em escalas de tempo que podem ir desde um segundo a muitos e muitos anos.*

As propriedades e a dinâmica da resposta de praticamente todas as famílias de materiais revela características praticamente universais, embora em gamas de temperatura e em escalas de tempo diferentes. Para darmos dois exemplos, enquanto um líquido moderadamente viscoso pode, à frente dos nossos olhos e em poucos segundos, escorrer sob a acção do seu próprio peso, o vidro de uma janela mantém-se aparentemente inalterado (como um sólido rígido e perfeitamente elástico); contudo, ao longo de mil ou mais anos, os vitrais das catedrais medievais escorreram lentamente, tornando-se mais espessos na base que no topo. E, durante tempos ainda mais longos, até as montanhas mais rochosas se deformam, como todos sabemos. Por estranho que pareça, tudo isto permanece como que envolto em mistério, não existindo ainda uma teoria universal, quantitativa e com utilidade prática que permita prever como os materiais se comportam ao longo do tempo, em função das condições e estímulos a que são sujeitos. Dos variadíssimos tipos de materiais, os de natureza macro-molecular (ou polímeros) são aqueles que melhor ilustram a enorme variedade de comportamentos em escalas de tempo facilmente acessíveis à observação e experiência.

Quando se tenta interpretar o comportamento dos materiais à luz da sua estrutura à escala molecular, deparamos em todos os casos com a possibilidade de um número bastante restrito de tipos de movimentos distintos, mas que se podem aleatoriamente associar ou agregar em números muito variáveis, desde apenas um (correspondendo a movimentos elementares isolados e independentes) até números muito elevados, envolvendo fracções apreciáveis da massa total



José Joaquim C. Cruz Pinto | [jj.cruz.pinto@ua.pt](mailto:jj.cruz.pinto@ua.pt)

Engenheiro Químico (IST, Lisboa - 1971, ENSIC, Nancy - 1972), Doutoramento em Engenharia Química (UMIST, Manchester - 1979) e Agregado em Ciência de Materiais Poliméricos (U. Minho, 1992). Iniciou a sua carreira na Universidade de Lourenço Marques (1972-75), foi docente e investigador da Universidade do Minho de 1978 até 1997 (Prof. Catedrático desde 1994), e é desde 1997 Professor Catedrático da Universidade de Aveiro. Os seus domínios de especialização e investigação são a Transferência de Massa e Sistemas Líquido-Líquido, no âmbito da Engenharia Química, e as Propriedades Térmicas, Viscoelasticidade e Comportamento Dinâmico, no domínio dos Materiais Poliméricos.

do material. Quanto maiores os números (ou a dimensão dos agregados), naturalmente mais difíceis e lentos (i.e. de baixa frequência) serão esses movimentos. Como universalmente se observa que essa frequência diminui quando se reduz a temperatura, é de esperar e é genericamente aceite que as dimensões físicas desses agregados devem aumentar significativamente com a redução da temperatura, alargando significativamente a gama de estruturas efectivamente participantes na resposta do material. Ora não existe na actualidade uma teoria capaz de quantificar estes efeitos e que permita fazer previsões minimamente exactas do comportamento, sem o recurso a simulações computacionais extrema-mente longas e, por isso mesmo, impraticáveis.

Por que não então recorrer a uma das teorias mais bem sucedidas, na qual se baseia e da qual depende a nossa presente e futura capacidade de compreender, modelar e explorar com enorme proveito, tanto à escala laboratorial como industrial, o curso e a cinética das mais variadas reacções químicas? Muitos químicos e engenheiros químicos (pelo menos estes) veriam a sua actividade significativamente limitada sem a chamada teoria do estado de transição (TET). Os estados de transição (ou complexos activados) formam-se efectivamente, podendo ser detectados, mesmo nas reacções químicas mais rápidas e, conseqüentemente, seguramente também durante os movimentos e rearranjos estruturais que acompanham a resposta dos materiais aos mais diversos estímulos físicos. O que há então a fazer é identificar todos aqueles processos (e suas combinações) e formular matematicamente o seu comportamento ao longo do tempo em função da temperatura e dos estímulos físicos a que o material é sujeito. Por exemplo, no caso dos polímeros no estado sólido, um dos tipos de movimentos possíveis mais simples são os que envolvem pequenís-simas “bielas e manivelas” de entre 4 e 6 átomos (normalmente de carbono) da cadeia principal, os quais se associam aleatoriamente em agregados de dimensão variável. É esta associação que é formulada como se de uma reacção química (de combinação) se tratasse, de acordo com a TET.

Os resultados são verdadeiramente surpreendentes e de grande alcance, designadamente os de prever:

(1) a frequência dos vários processos individuais em função da temperatura, para toda a gama de dimensões (valores de  $n$ ) dos agregados - Figura 1;

(2) o seu peso relativo (ou espectro do material), incluindo a variação da cooperatividade do comportamento com a temperatura, através dos referidos valores de  $n$  - Figura 2;

(3) os peculiares impedimentos dinâmicos à resposta do material, caracterizados pelo chamado comportamento super-Arrheniano (transição de recta para curva, abaixo de uma certa temperatura, num diagrama frequência - inverso da temperatura,  $1/T$ ) - Figura 1;

(4) as respostas do material às mais diversas sollicitações físicas, estáticas ou dinâmicas (por exemplo, à fluência sob carga constante ou oscilante) – Figuras 3 e 4.

Par além disto, o acordo já obtido entre a teoria e os resultados de fluência em diversos polímeros foi excelente.

Está em curso um programa experimental elaborado de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e de espectrometria mecânica (DMA) para validar e aperfeiçoar esta teoria cooperativa segmentar da dinâmica de materiais (CSTMD). A teoria permite cálculos igual e extremamente rápidos para todas as escalas de tempo, incluindo as que são inacessíveis à experimentação e a outros tipos de cálculo (simulação molecular), e contempla o comportamento no equilíbrio, correspondente a tempos infinitamente longos. [32-36]

Figura 1: Frequências de resposta dos agregados (dimensão  $n$ ), e mapa global aproximado de relaxação.

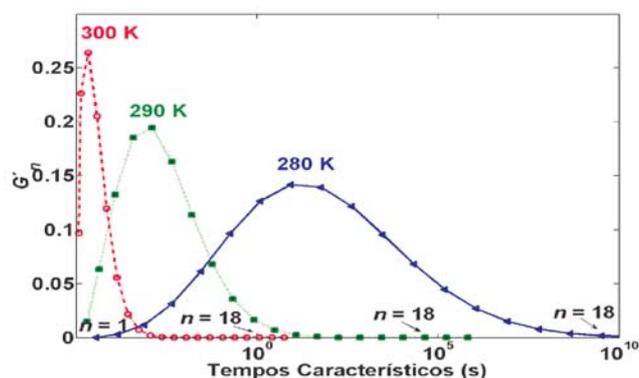
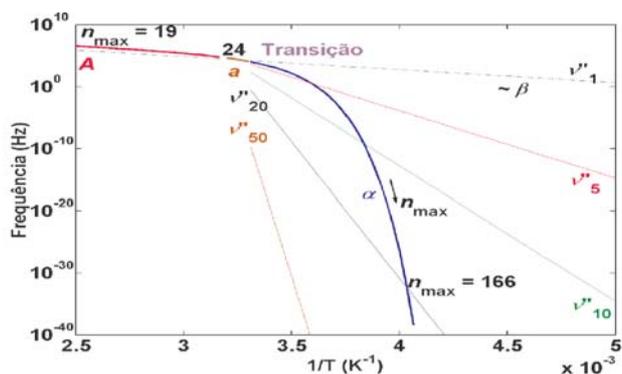


Figura 2: Distribuição de tempos característicos e de dimensões dos agregados para três temperaturas.

Figura 3: Susceptibilidades relativas à fluência em função do tempo e da temperatura.

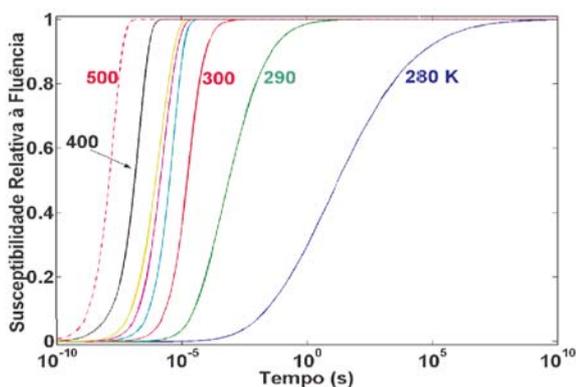
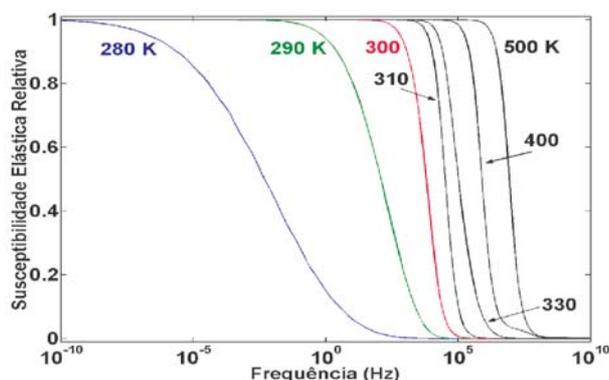


Figura 4: Susceptibilidades relativas elásticas em função da frequência e da temperatura.





# Materiais

para Aplicações Biomédicas

## Ciclodextrinas como nanocápsulas para moléculas medicinais

por  
Susana Santos Braga  
Filipe A. Almeida Paz

São sobejamente conhecidas as cápsulas de gelatina coloridas que envolvem os medicamentos mais sensíveis (Figura 1a). No CICECO imaginamos levar este conceito a uma escala nanométrica e fazer a encapsulação de moléculas individuais. Para o efeito usaram-se ciclodextrinas (CDs) que são anéis de açúcares (D-glicose, também chamada de dextrose) com uma forma que faz lembrar a de um copo sem fundo (Figura 1b). As CDs são úteis na preparação de medicamentos pois protegem a molécula medicinal e, depois do medicamento ser ingerido, as CDs podem potenciar a sua absorção ou até mesmo aumentar a sua actividade no organismo.

Ao longo dos últimos anos, e em estreita colaboração com o grupo da Professora Isabel Gonçalves, dedicamo-nos a preparar e encapsular em CDs moléculas contendo metais, nomeadamente compostos organometálicos e compostos de coordenação. Visto que inúmeras moléculas primordiais para as funções vitais do organismo possuem metais (por exemplo, a hemoglobina) acredita-se que a sua presença nas moléculas encapsuladas seja vantajosa para uma potencial aplicação medicinal.

A encapsulação dum composto, denominado por “hóspede” por ficar alojado no interior da CD (o “hospedeiro”), é geralmente bastante simples: dissolve-se a CD e o hóspede num solvente (geralmente água ou etanol) promovendo a interacção entre hóspede e hospedeiro e a sua associação na forma de um complexo de inclusão. A remoção do solvente por decantação e/ou evaporação permite isolar os materiais no estado sólido.

A visualização de como o hóspede e a CD se encaixam um no outro não é directa tendo em conta as dimensões das cápsulas utilizadas: a CD tem o diâmetro de aproximadamente um nanómetro (é uma nanocápsula!), que corresponde à milionésima parte dum milímetro. Assim, temos de recorrer a técnicas de estudo menos directas que nos fornecem informação de como os átomos se encontram distribuídos e como de ligam entre si. Uma das técnicas mais úteis para este estudo é a difracção de raios-X, que usa o mesmo tipo de radiação que é usada para tirar radiografias (Figura 1c). Numa aproximação simples, é como se tirássemos uma radiografia às moléculas. Mas, a interacção da radiação com a matéria é revestida de inúmeras curiosidades sendo que o comportamento das ondas de radiação depende do tamanho dos objectos com os quais interaccua: um cristal, definido por uma distribuição regular e simétrica de átomos, quando exposto a radiação X produz um padrão de difracção. Este fenómeno foi explorado no início do século XX por pai e filho, os William Bragg, que os conduziu à formulação da conhecida Lei de Bragg, premiada pela Academia Nobel em 1915.

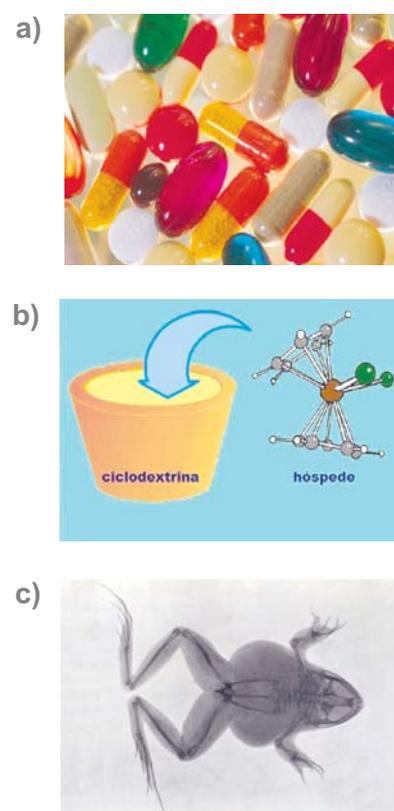


Figura 1:  
a) cápsulas de medicamento;  
b) esquema de uma CD e de um hóspede;  
c) radiografia de uma rã tirada pelo Bragg



**Susana Santos Braga** | [sbraga@ua.pt](mailto:sbraga@ua.pt)

licenciou-se em Ciências Farmacêuticas pela Universidade do Porto em 1998 e doutorou-se em Química dos compostos de inclusão de ciclodextrinas pela Universidade de Aveiro em 2003 sob a orientação do Professor José J. C. Teixeira Dias. Desenvolveu trabalho pós-doutoral com a Doutora Isabel S. Gonçalves na Universidade de Aveiro e integrou como investigadora auxiliar pelo CICECO em Dezembro de 2005. É autora de 25 artigos científicos.

Figura 2:  
a) exemplo de difracção de raios X em microcristais;  
b) exemplo de difracção de raios x num pó microcristalino.

Existem duas maneiras de utilizar cristais para descobrir informação. Para um só cristal, e de acordo com a Lei de Bragg, só poderemos ver padrões de difracção quando o cristal se encontra alinhado em determinadas posições face ao feixe de raios-X (Figura 2a). A rotação consecutiva do cristal permite-nos obter vários padrões de difracção. A posição e intensidade de cada reflexão fornecem informação acerca do cristal. No caso dos pós microcristalinos, há sempre um cristal que está alinhado com o feixe e, por isso, verifica-se sempre difracção (Figura 2b).

No CICECO, as nanocápsulas de compostos de interesse medicinal que temos vindo a preparar são quase sempre isoladas na forma de pós. Nestes casos, mais desafiantes e motivantes do ponto de vista estrutural, é necessário usar um conhecimento prévio de nano-encapsulação em CDs, em combinação com outras técnicas como a ressonância magnética nuclear de sólidos, termogravimetria, composição elemental da matéria, espectroscopia vibracional e microscopia electrónica para se descobrir um modelo inicial das nanocápsulas. De seguida, fomos pioneiros na utilização de métodos interactivos baseados em raios-X de pós: as posições da CD e da molécula medicinal são continuamente modificadas de modo a que o padrão de raios-X de pós simulado se aproxime o mais possível daquele que foi registado para as nanocápsulas; se uma rotação mútua produz um resultado mais aproximado, as moléculas continuam a rodar no mesmo sentido para se obter uma solução melhor; caso contrário, o sistema é completamente modificado. Este processo interactivo de optimização global (método de Monte Carlo) pode levar semanas a concluir, sendo que as posições do hóspede e hospedeiro chegar a ser permutadas milhões de vezes até se obterem modelos estruturais adequados. Usando esta estratégia, conseguimos avançar com modelos estruturais para dois compostos de inclusão: TRIMEB · CpMo(CO)<sub>3</sub>Cl [37] (Figura 3a) and TRIMEB · Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub> [38] (Figura 3b).

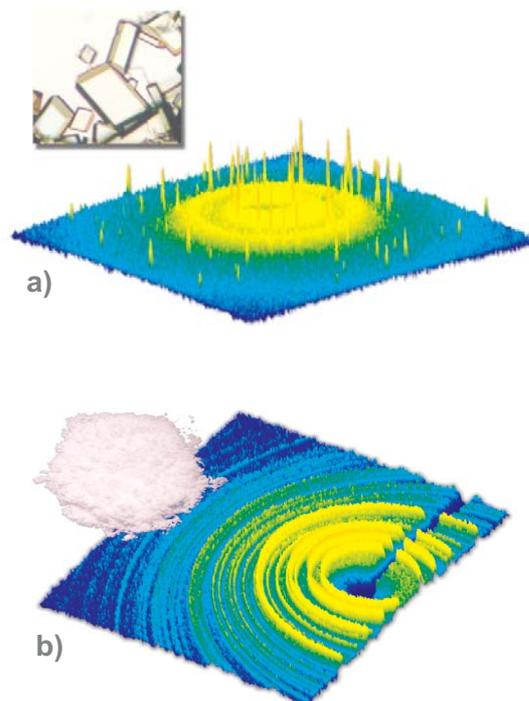
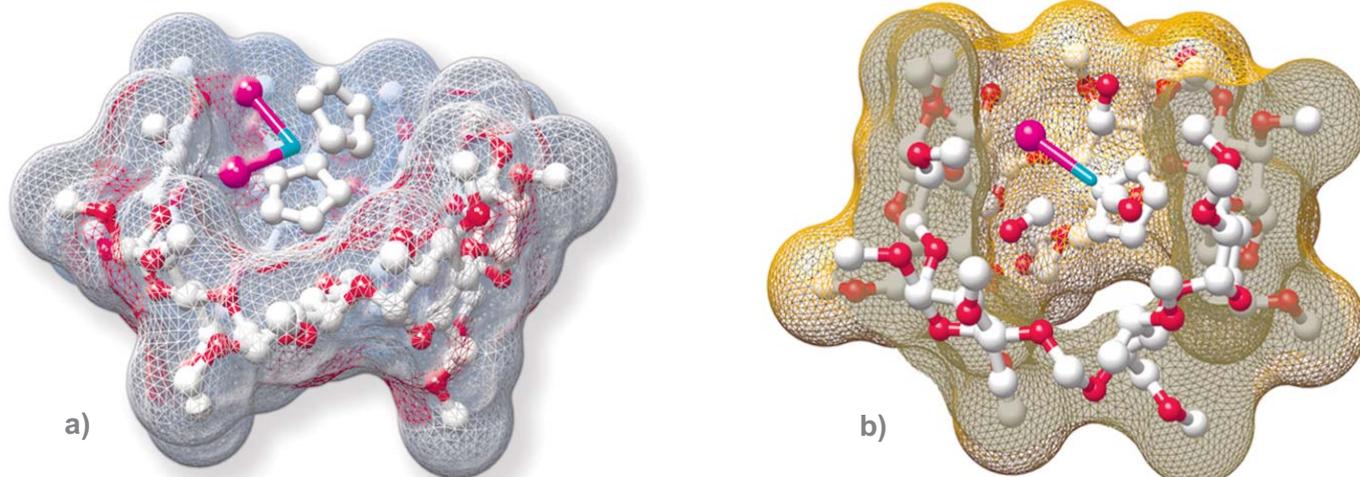


Figura 3:  
a) modelo de TRIMEB · CpMo(CO)<sub>3</sub>Cl;  
b) modelo de TRIMEB · Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub> (visto em corte parcial da superfície da TRIMEB, para melhor observar a ligação entre os seus átomos).



## Sangue branco: formulações com perfluorocarbonetos

por

João A. P. Coutinho  
Isabel M. Marrucho

*A importância das transfusões sanguíneas é reconhecida desde o tempo do império romano, embora apenas no início do século XX, com a descoberta e identificação dos tipos de sangue A, B, O e AB, tenha sido realizada com sucesso a primeira transfusão em humanos. A partir de 1939-1943, com a descoberta dos grupos Rhesus, as transfusões passaram a ser práticas hospitalares de rotina que salvam inúmeras vidas. Apesar da constituição de bancos de sangue, estes encontram-se continuamente em défice não sendo capazes de satisfazer as necessidades existentes. Com o crescente número de cirurgias que necessitam de uma quantidade considerável de sangue (em média 2 L por operação), o curto tempo de armazenamento de sangue viável (42 dias a 4 °C), o aumento considerável do número de doenças intravenosamente transmissíveis (HIV, Hepatite, ...) e ainda motivos religiosos, éticos e culturais que não permitem transfusões de sangue, existe a necessidade de procurar alternativas: os chamados “substitutos do sangue”.*

A investigação académica na área dos “substitutos do sangue” surgiu nos anos 70, mas foi na década de 80, com a contaminação por HIV, que cresceu o interesse no desenvolvimento de tais substitutos. As duas grandes abordagens possíveis são a hemoglobina modificada e as emulsões de perfluorocarbonetos. Salienta-se que os substitutos do sangue apenas se destinam à substituição da função de oxigenação de células e tecidos desempenhada pelos glóbulos vermelhos, pelo que as funções de defesa e coagulação não estão presentes em tais substitutos. Estes destinam-se apenas a suprir necessidades em situações de urgência, de forma a permitir a oxigenação dos tecidos e manter o volume vascular interno.

Embora os perfluorocarbonetos tenham sido sintetizados pela primeira vez como parte do projecto Manhattan, foi apenas em 1966, quando Clark e Gollan demonstraram que ratos imersos em PFCs conseguiam sobreviver (Figura 1), que o interesse nestes compostos como vectores de oxigénio se desenvolveu.

Os perfluorocarbonetos são compostos orgânicos sintetizados a partir dos hidrocarbonetos substituindo os átomos de hidrogénio por átomos de flúor (Figura 2), que apresentam uma combinação de características única, por exemplo elevada solubilidade de gases respiratórios e grande inércia química e biológica.

Uma vez que é impossível obter propriedades análogas às do sangue a partir de um único fluorocarboneto puro, a forma mais simples de formular um substituto consiste em recorrer a misturas destes compostos de forma a obter um produto final com propriedades semelhantes às do sangue. No CICECO estudamos as propriedades termofísicas mais relevantes de perfluorocarbonetos (densidade, pressão de vapor, viscosidade, tensão superficial e solubilidades de oxigénio e dióxido de carbono), de forma a reunir um banco de dados que permita prever a priori quais os compostos a seleccionar para obter um substituto artificial do sangue com determinadas propriedades.

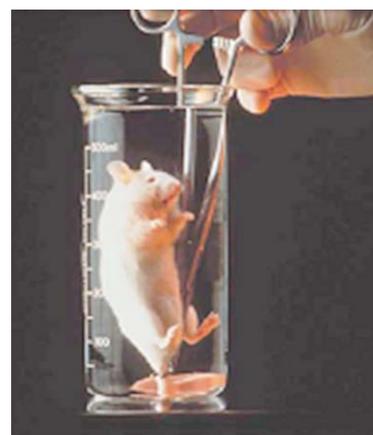


Figura 1: Cobaia imersa num perfluorocarboneto líquido



**Isabel M. Marrucho** | [imarrucho@ua.pt](mailto:imarrucho@ua.pt)

doutorada em Engenharia Química (1997) pelo Instituto Superior Técnico/Colorado School of Mines (USA) com tese intitulada Teoria dos Estados Correspondentes Generalizada: Aplicação a Compostos Polares e suas Misturas.

Desde 1998 integra o grupo de docentes da Universidade de Aveiro Fundadora de um grupo de investigação em Termodinâmica Aplicada no CICECO.

Os seus interesses insidem, essencialmente, soluções termodinâmicas, com especial ênfase em líquidos fluorados e líquidos iónico e, polímeros biodegradáveis.

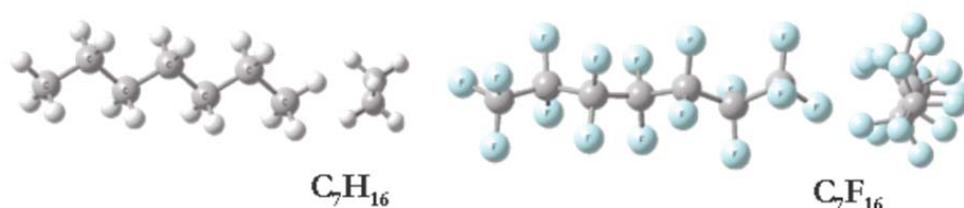


Figura 2:  
 $C_7H_{16}$  - Hidrocarboneto;  
 $C_7F_{16}$  - Perfluorocarboneto

Sendo o plasma sanguíneo composto por 90% de água, a aplicação venosa directa de um perfluorocarboneto seria como misturar azeite e água provocando uma separação de fases. Para administrar um perfluorocarboneto como substituto do sangue é necessário preparar emulsões do tipo óleo-em-água, onde aquele é disperso num meio aquoso com ajuda de um surfactante (Figura 3). O aspecto leitoso destas emulsões valeu-lhes o nome sangue branco.

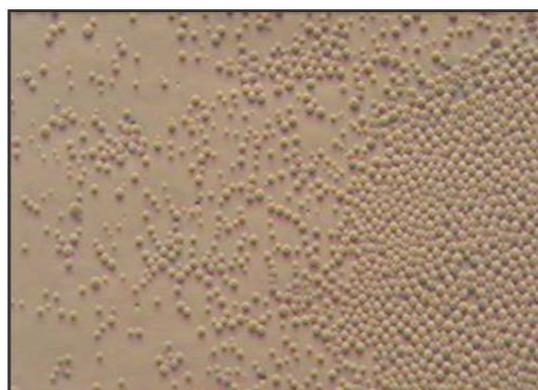
Para medir a solubilidade do oxigénio nas emulsões de perfluorocarboneto foi desenvolvido um método para a determinação do oxigénio dissolvido. Ao contrário do que seria de esperar, a solubilidade de gases numa emulsão é inferior à soma das solubilidades dos compostos que a constituem. Para compreendermos isto, mediram-se

solubilidades de água em perfluorocarbonetos e efectuaram-se cálculos moleculares, que evidenciaram que a presença de pequenas quantidades de água dissolvida no PFC reduz a solubilidade do oxigénio na emulsão.

Estudaram-se também diversas formulações de emulsões com perfluorocarbonetos e surfactantes biocompatíveis. As emulsões são sistemas instáveis e o seu destino inevitável é a separação de fases, o que pode inviabilizar o seu prazo de validade. Para estudar a estabilidade das emulsões, foi desenvolvido um método por análise de imagem que permitiu estudar os mecanismos que governam a degradação destas emulsões permitindo otimizar a sua formulação e assim alargar o seu período de utilização.



Figura 3: Emulsão formulada com perfluorocarbonetos aos níveis macroscópico (esquerda) e microscópico (direita).



# O seu estado de saúde em uma gota de sangue

por  
Ana M. Gil  
Brian J. Goodfellow  
Iola F. Duarte

*Em breve, será possível conhecer o seu estado global de saúde através de uma só gota de sangue, e em menos de uma hora, através da chamada Metabonómica pela Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).*

## Pode uma gota do nosso sangue traduzir a nossa saúde global, presente e futura?

Surgido em 1999, no Imperial College de Londres, a Metabonómica é um domínio científico que estuda a resposta metabólica de organismos vivos a estímulos patológicos ou outros. Baseada na análise estatística de espectros de RMN de biofluidos, tecidos ou células, que revelam a presença de dezenas ou centenas de compostos, a Metabonómica pode estudar qualquer tipo de perturbação do organismo (Figura 1), sendo de especial interesse a identificação rápida dos efeitos metabonómicos de doenças ou disfunções. Abrem-se, aqui, possibilidades interessantes de previsão de doenças e de compreensão globalizada dos seus efeitos em todo o organismo.

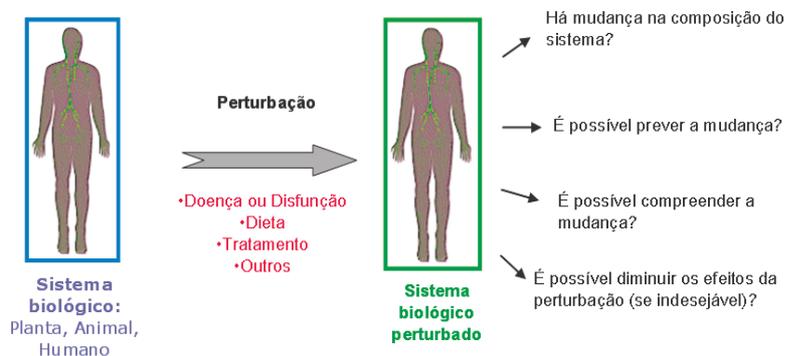


Figura 1

## A espectroscopia de RMN e a Metabonómica

Os núcleos de muitos átomos, como o átomo de hidrogénio  $^1\text{H}$ , comportam-se como pequenos magnetes, quando sujeitos a um campo magnético. Essa propriedade resulta na absorção de energia quando os núcleos são irradiados com ondas de rádio. Este efeito tem um enorme valor como sonda do ambiente molecular, já que a energia absorvida por cada núcleo depende do ambiente molecular em que se encontra. Assim, cada composto apresenta um conjunto característico de sinais de absorção o que permite a sua identificação em uma amostra de sangue, na urina ou mesmo em uma biopsia de fígado. Um espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de sangue (Figura 2) contém inúmeros picos devidos à presença de muitas dezenas de compostos.

### Ana M. Gil | [agil@ua.pt](mailto:agil@ua.pt)

Professora Associada com Agregação na Universidade de Aveiro desde Janeiro 2007. Licenciada em Química (1987) na Universidade de Coimbra (Portugal) com nota final de 17 valores (em 20) e Doutorada em Química (1992) pela Universidade de East Anglia (U.K.) com tese sobre "Spectroscopic Studies of Proteins in the Solid State". É autora e co-autora de 14 Capítulos de Livros, 54 Artigos SCI e mais de 100 comunicações em encontros científicos. Os interesses Científicos prendem-se com:

- Estudos estruturais de cortiça e outros materiais lignocelulósicos.
- Estudos estruturais e dinâmicos de mono- e oligossacarídeos no estado sólido e geles de polissacarídeos.
- Desenvolvimentos de métodos analíticos rápidos (com base em RMN de líquidos e de sólidos, FTIR e quimiometria) para implementação prática em análise de cervejas e deteção de contaminação microbiológica em sumos.
- Análise de biofluidos e tecidos biológicos para caracterização bioquímica de doenças e seu diagnóstico precoce.
- Desenvolvimento de novos biomateriais e avaliação do seu



### Iola Duarte | [ioladuarte@ua.pt](mailto:ioladuarte@ua.pt)

Investigadora Auxiliar no CICECO (Universidade de Aveiro, Portugal) desde Dezembro de 2007. Com Doutoramento em Química (2003) pela Universidade de Aveiro (Portugal) com a Tese "Aplicação de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear e Espectroscopia Vibracional para a Caracterização de Frutos e Bebidas". É autora ou co-autora de 5 capítulos de livros, 16 artigos SCI e mais de 30 comunicações em conferências científicas.

Os seus interesses Científicos são: Estudo metabonómico de doenças, em particular de diferentes tipos de cancro, com vista à melhor compreensão do seu metabolismo e ao desenvolvimento de novos meios de diagnóstico; Caracterização da resposta metabólica de células tumorais e de modelos animais a agentes de quimioterapia, administrados directamente ou através de sistemas nanoestruturados; Desenvolvimento e teste de novos nanossistemas de transporte e libertação controlada de fármacos anti-cancro.



### Brian Goodfellow | [brian.goodfellow@ua.pt](mailto:brian.goodfellow@ua.pt)

é docente no Departamento de Química na Universidade de Aveiro desde 1998. A sua investigação no CICECO envolve Ressonancia Magnetica Nuclear :

1. RMN de Proteínas: Metaloproteínas; Estudos estruturais e funcionais de proteínas de ligação ao hemo da família SOUL/HBP (PTDC/QUI/64203/2006);
2. Aplicação de RMN a biofluidos: Estudos metabonómicos de desordens do feto e da grávida por RMN: caracterização bioquímica e métodos de diagnóstico;
3. Nanomateriais para metodos diagnosticos na area de imagem por RMN

A identificação simultânea destes compostos através do espectro permite conhecer o perfil metabonómico do organismo. O tratamento estatístico de um grande número de amostras é, nessa altura, fundamental para detectar eventuais desvios da composição do sangue relativamente ao perfil metabonómico “saudável”. Estes desvios poderão estar correlacionados com doenças ou disfunções determinadas.

### Disfunções metabólicas

Um exemplo de um estudo metabonómico realizado no CICECO é estudo do sangue de pacientes com “Glycogen Storage Disease, GSD”, uma disfunção metabólica que afecta sobretudo crianças. O sangue de pacientes foi analisado por RMN e comparado, estatisticamente, com o sangue de um grupo de indivíduos saudáveis. O resultado foi uma separação clara dos dois grupos (Figura 3), com o sangue dos pacientes contendo maior quantidade de lipoproteínas, lactato, acetato, menor quantidade de glucose e com a presença de um novo composto ( $\alpha$ -hidroxilo-iso-butarato), potencial marcador específico da doença GSD.

### A saúde da mulher grávida e do feto

Temos, também, estudado por RMN o líquido amniótico, sangue e urina de mulheres grávidas recolhendo, em paralelo, informação sobre o desenvolvimento da gravidez (normal, pré-eclampsia, diabetes gestacionais, parto prematuro, malformações várias do feto). O espectro de RMN do líquido amniótico (Figura 4) revela 50 a 60 compostos diferentes e estudos estatísticos mostram a separação do grupo de controlo e do grupo em que ocorrem malformações (Figura 5a). Além disso, diferenciam-se também entre si os grupos que sofrem de malformações e de parto pré-termo (Figura 5b). Estes resultados mostram como a composição do líquido amniótico pode oferecer informação, por vezes precocemente, sobre problemas que afectam a saúde da grávida e do feto.

Assim, em um futuro não muito distante, cada indivíduo poderá escolher análises metabonómicas aos seus biofluidos, ou até mesmo a tecidos específicos, que permitam formular um “perfil de saúde individual”. Este perfil dependerá do passado fisiológico do indivíduo e tornará possível prever a incidência de disfunções ou de determinadas doenças. A informação contida numa gota de sangue será, então, um verdadeiro cartão de visita da saúde de cada um de nós!

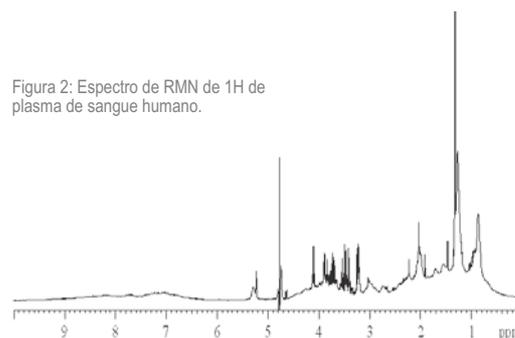


Figura 2: Espectro de RMN de 1H de plasma de sangue humano.

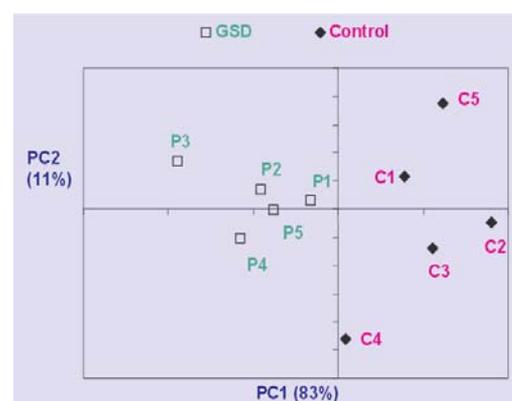


Figura 3: Resultado da análise dos espectros de RMN de 1H do sangue de pacientes de GSD e controlos.

Figura 4: Espectro de RMN de 1H de líquido amniótico humano. O gráfico mostra um espectro de RMN com um eixo de deslocamento químico em ppm variando de 10,0 a 0,0. Há uma região de zoom em 3x no intervalo de 8,5 a 7,0 ppm.

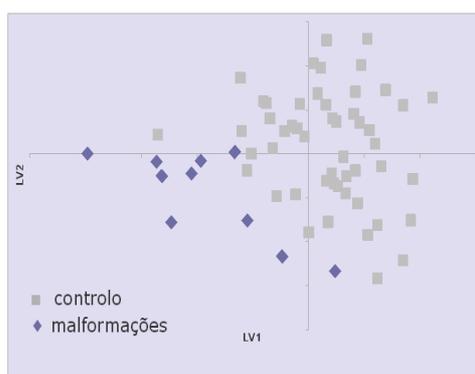
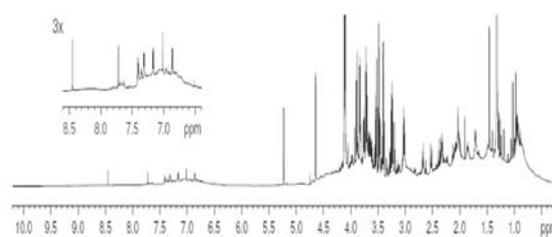
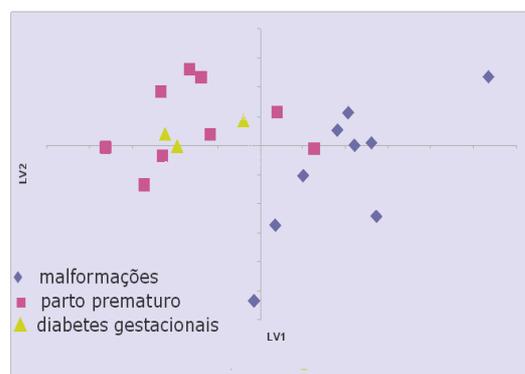


Figura 5: Resultados da análise de líquido amniótico de grupos: à esquerda, controlo e afectado por malformações, à direita, de partos pré-termo, malformações e diabetes



## Referências Bibliográficas

### Materiais de Fontes Renováveis & amigos do Ambiente

- [1] A. Gandini, MN Belgacem Furans in polymer chemistry *Progr. Polym Sci.*, 22(6), 1203-1379 (1997)
- [2] C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, A. Gandini, P. Fardim, B. Holmbom, *J. Coll. Interf. Sci.*, 301, 205-209 (2006)
- [3] C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, M.N. Belgacem, A. Gandini, *J. Appl. Pol. Sci.*, 100, 1093-1102 (2006)
- [4] A.G. Cunha, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, A. Gandini, *J. Coll. Interf. Sci.*, 301, 333-336 (2006)
- [5] A.G. Cunha, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, A. Gandini, E. Orblin, P. Fardim, *Langmuir*, 23, 10801-10806 (2007)
- [6] A.G. Cunha, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, A. Gandini, E. Orblin, P. Fardim, *J. Colloid Interface Sci.*, 316, 360-366 (2007)
- [7] A.G. Cunha, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, A. Gandini, E. Orblin, P. Fardim, *Biomacromolecules*, 8, 1347-1352 (2007)
- [8] D.V. Evtuguin, C. Pascoal Neto, J.D. Pedrosa de Jesus, *J. Pulp and Paper Sci.* 24 (4): J133-J140 (1998)
- [9] A. Gaspar, D.V. Evtuguin, C. Pascoal Neto, *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 43(24): 7754-7761 (2004)
- [10] J.A.F. Gamelas, A. Gaspar, D.V. Evtuguin, C. Pascoal Neto, *J. Appl. Cat., A: General*. 295: 134-141 (2005)
- [11] J.A.F. Gamelas, A.S.N. Pontes, D.V. Evtuguin, A.M.B. Xavier, *Biochem. Eng. J.* 33: 141-147 (2007)
- [12] A.R. Gaspar, J.A.F. Gamelas, D.V. Evtuguin, C. Pascoal Neto, *Green Chemistry* 9(7), 717-730 (2007)
- [13] L.E. Cross, *Nature* 432, 24 (2004)
- [14] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, *Nature* 432, 84 (2004)
- [15] H. Amorin, I.K. Bdikin, A.L. Kholkin, M.E.V. Costa, *Phys. Solid State* 48, 537 (2006)

### Materiais para Sistemas de Energia

- [18] A.S. Dias, M. Pillinger, A.A. Valente, *Microporous Mesoporous Mater.* 94 (2006) 214; A.S. Dias, M. Pillinger, A.A. Valente, *J. Catal.* 229 (2005) 414
- [19] A.S. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, A.A. Valente, *J. Catal.* 244 (2006) 230-237
- [20] G.C. Mather, M.S. Islam and F.M. Figueiredo, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 905
- [21] F.M. Figueiredo, V.V. Kharton,, J.C. Waerenborgh, A.P. Viskup, E.N. Naumovich and J.R. Frade, *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, 87[12], 2252

### Materiais Nano & Nanoestruturas

- [22] D. Ananias, F. A. A. Paz, L. D. Carlos, C. F. G. C. Geraldés and J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 7938
- [23] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1546-1554 (1990)
- [24] O.M. Yaghi, H.L. Li, C. Davis, D. Richardson, T.L. Groy, *Accounts Chem. Res.*, 31, 474-484 (1998)
- [25] F.A. Almeida Paz, J. Rocha, J. Klinowski, T. Trindade, F.-N. Shi, L. Mafra, *Prog. Solid State Chem.*, 33, 113-125 (2005)
- [26] F.-N. Shi, T. Trindade, J. Rocha, F.A. Almeida Paz (2008). Submitted.
- [27] *Nature* 2002, 416, 304
- [28] N. Bion, P. Ferreira, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 1910
- [29] *Nature*, 2006, 439, 545
- [30] *Adv. Mater.* 2007, 19, 341-348
- [31] M.M. Nolasco, A.M. Amado, P.J.A. Ribeiro-Claro, *ChemPhysChem*, 7, 2150-2161 (2006) (DOI: 10.1002/cphc.200600308)
- [32] J.R.S. André, J.J.C. Cruz Pinto, *e-Polymers*, no.79, pp 1-18 (2004)
- [33] J.J.C. Cruz Pinto, IUPAC Macro 2004, Paris, Comunicação Oral, publicada em *e-Polymers*
- [34] J.R.S. André, J.J.C. Cruz Pinto, *Mat. Sci. Forum*, 480-481, 175-180 (2005)
- [35] J.R.S. André, J.J.C. Cruz Pinto, *Macromol. Symp.*, 247 (1), 21-27 (2007)
- [36] J.J.C. Cruz Pinto, IWCS 2007, Sendai, Japão, Comunicação Oral, aceite para publicação em *AIP Conf. Proc.* (2008)

### Materiais para Aplicações Biomédicas

- [37] S.S. Braga, F.A. Almeida Paz, M. Pillinger, J.D. Seixas, C.C. Romão, I.S. Gonçalves, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1662-1669 (2006)
- [38] C.C.L. Pereira, M. Nolasco, S.S. Braga, F.A. Almeida Paz, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, *Organometallics*, 4220-4228 (2007)

capa  
Dora dos Santos

design & lay-out  
João Rocha  
Dora dos Santos

Impressão & acabamentos  
Gráfica Maiadouro

deposito legal

tiragem

