

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
telefone: (351) 234 372 571
fax: (351) 234 370 002

Materials

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

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

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)

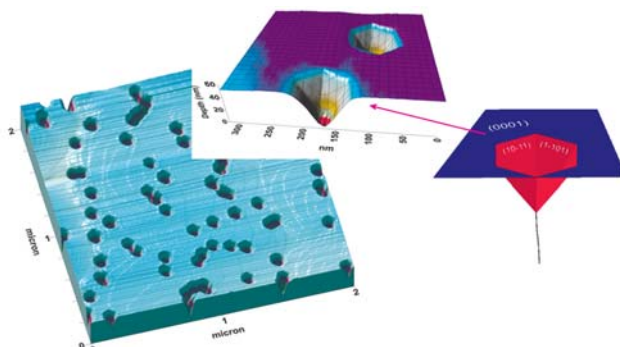


Figura 2: Imagem de AFM onde se identifica uma elevada densidade de pirâmides hexagonais invertidas na superfície de um poço quântico múltiplo (MQW) de InGaN/GaN. A inserção no topo direito mostra o perfil de um dos pits em maior detalhe. A figura ao lado direito esquematiza a estrutura de um pit.

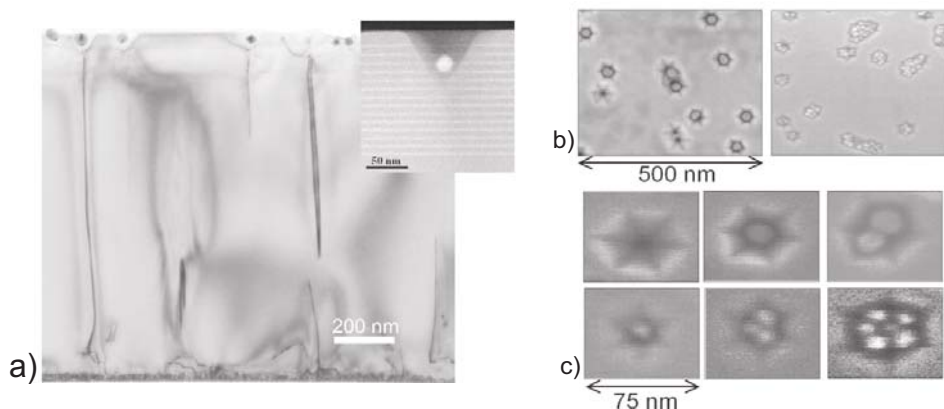


Figura 3: Imagens de microscopia electrónica que mostram o confinamento espacial de NCs de ouro dentro dos nano-pits: a) perfil da hetero-estrutura desde o substrato de safira até a superfície, onde os NCs de ouro se encontram confinados dentro dos pits. No canto superior direito observa-se uma imagem 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 Ca^{2+} , Mg^{2+} , no caso dos detergentes) trocando-os por outros mais convenientes (Na^+ ...). São, ainda, utilizados como catalisadores heterogéneos, nomeadamente na indústria petroquímica.

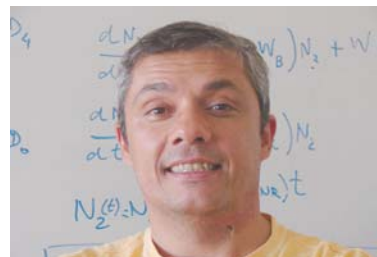


João Rocha | rocha@ua.pt

(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

(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/>)

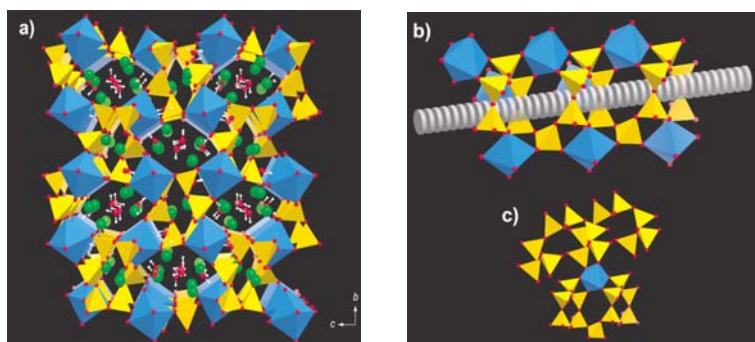
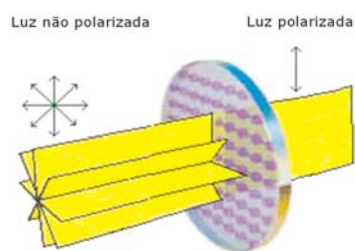


Figura 2: (a) Estrutura do zeólito $\text{Na}_4[\text{EuSi}_6\text{O}_{20}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vista segundo a direção $[100]$. (b) Fragmento da estrutura mostrando, a amarelo, uma cadeia helicoidal de tetraedros SiO_4 , à qual se ligam os octaedros EuO_6 (azul); (c) representação idealizada de um octaedro EuO_6 ligando duas hélices de tetraedros 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⁻) 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).

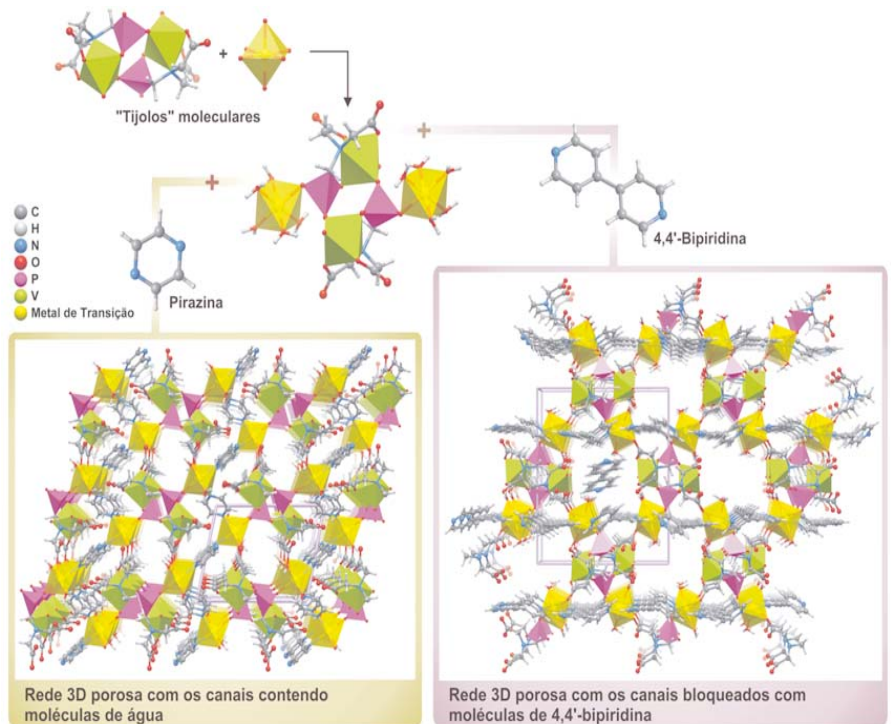
No primeiro caso, a combinação do “tijolo” binuclear com um outro baseado num metal de transição origina um segundo tipo de unidade, para o qual as moléculas de água podem ser ainda substituídas por outras moléculas orgânicas que actuam como espaçadores na rede (isto é, distanciam os “tijolos” uns dos 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

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.



Figura 1: Construção dos sistemas (esquerda) $[Cd_2V_2O_2(pmida)_2(pyr)_2(H_2O)_4] \cdot 4(H_2O)$ (com pyr = pirazina) e (direita) $[M_2V_2O_2(pmida)_2(4,4'-bpy)_2(H_2O)_4] \cdot (4,4'-bpy)$ (com M = Cd ou Co; 4,4'-bpy = 4,4'-bipiridina; H4pmida = ácido N-(fosfonometil)iminodiacético).



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]

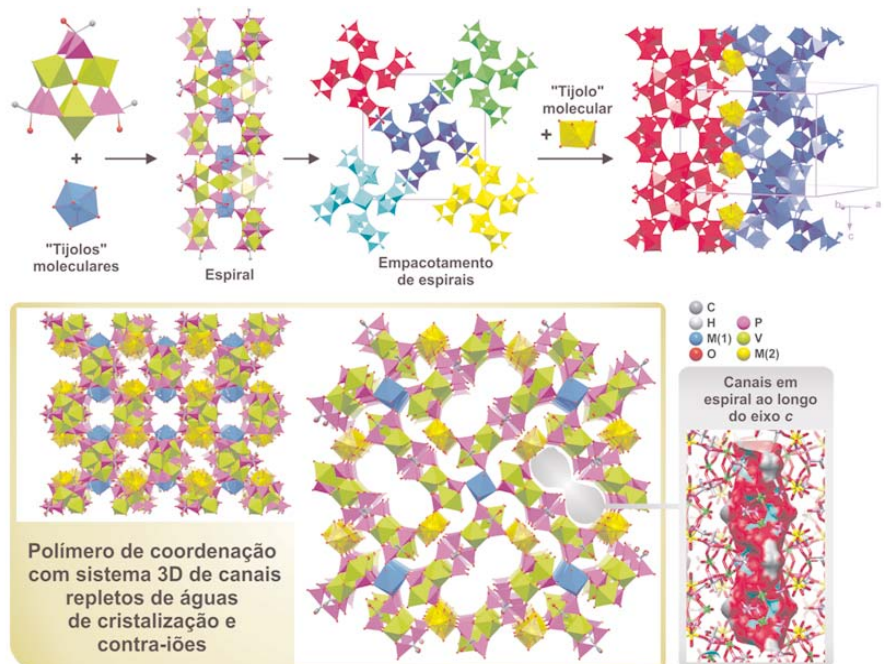


Figura 2: Construção do sistema $M_4[M_{12}V_{24}O_{24}(OH)_8(H_2hedp)_8(Hhedp)_{16}(H_2O)_{64+r}] \cdot 88+y(H_2O)$ (com M = Y, Ce, Sm, Eu, Tb e Er; H5hedp = ácido etidrónico).

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]

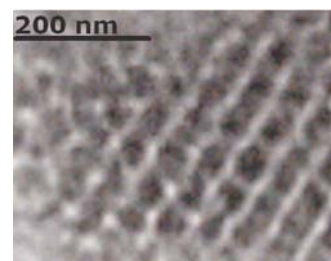
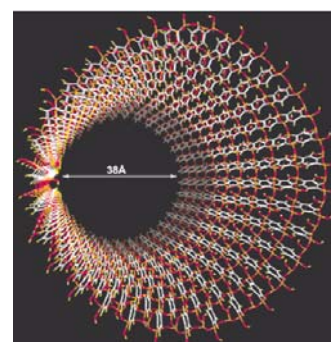


Figura 2: Fotografia de microscopia electrónica de transmissão do poros do PMO [28]

Paula Ferreira | pferreira@ua.pt

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.

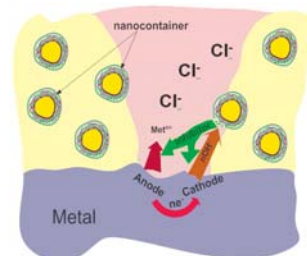
Para minimizar os fenómenos de corrosão há que tomar medidas que protejam os materiais, sendo a utilização de revestimentos muito frequentemente utilizada com esse objectivo. Estes, enquanto se encontram intactos, constituem uma barreira física entre o metal e o meio evitando o seu contacto. Assim, é 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

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

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, surfactantes, 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.

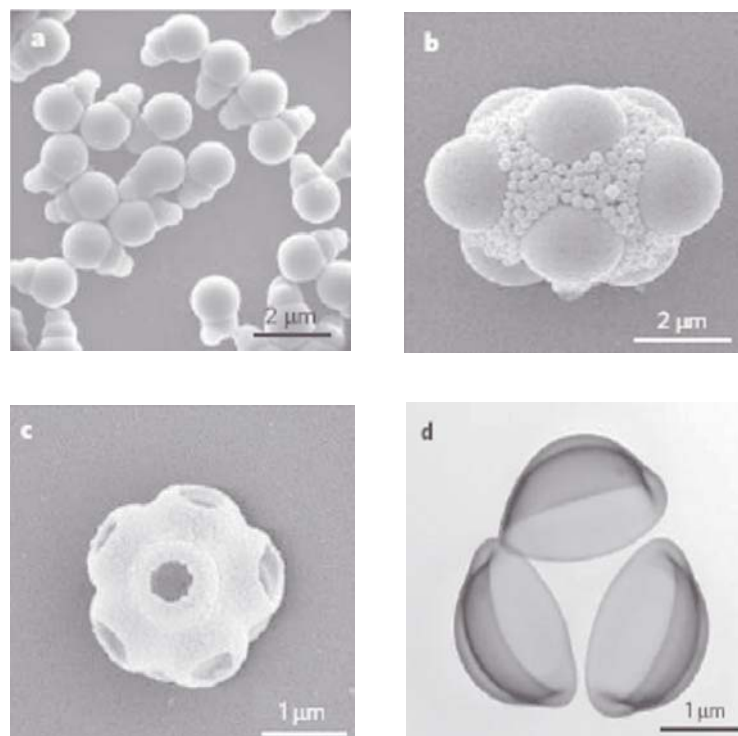


Figura 1: Materiais orgânicos cuja estrutura complexa se formou segundo várias vias de auto-organização [29]

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”.

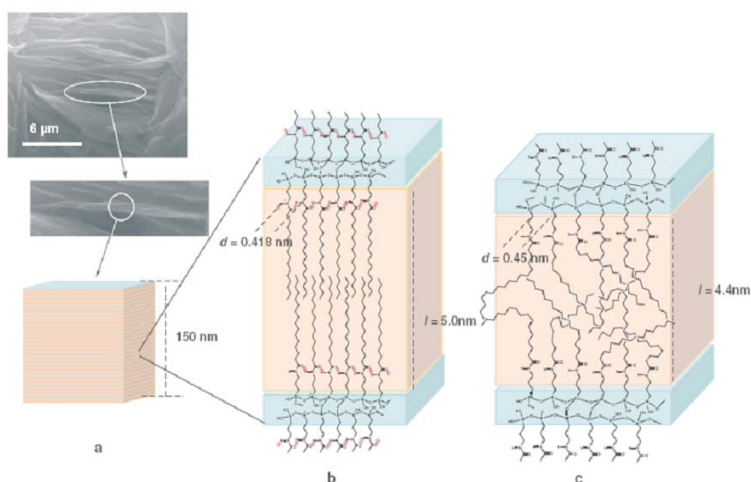


Figura 2: Fotografia de microscopia electrónica de varrimento e representação esquemática do material híbrido. a) Secção de parte do híbrido composta por um empacotamento das camadas orgânicas/inorgânicas. b,c) Representação da estrutura destas camadas à temperatura ambiente e a 120 °C, respectivamente

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 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 σ 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 6×2^4 , 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

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.

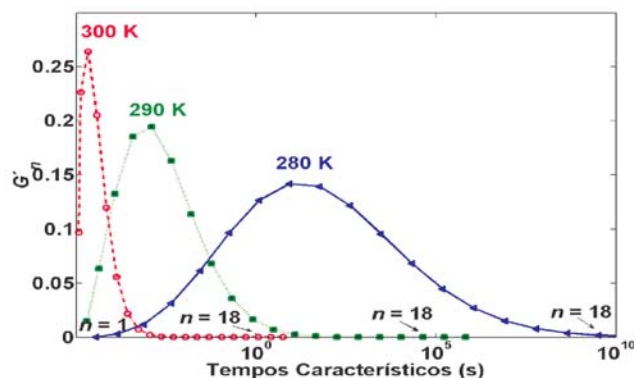
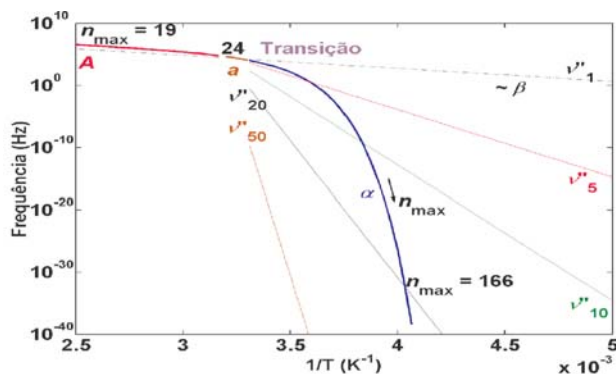


Figura 2: Distribuição de tempos característicos e de dimensões dos agregados para três temperaturas.

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

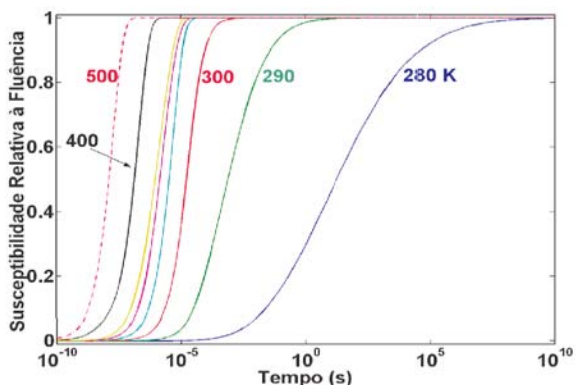
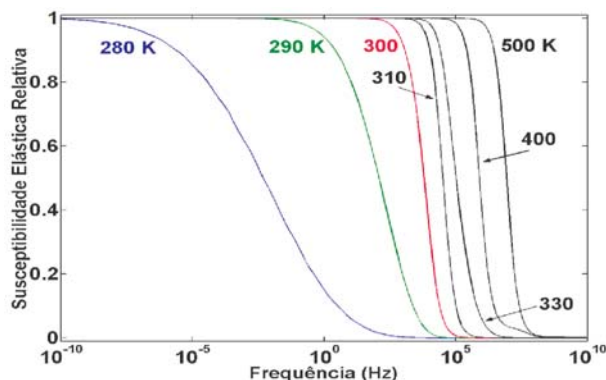


Figura 4: Susceptibilidades relativas elásticas em função da frequência e da temperatura.



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.

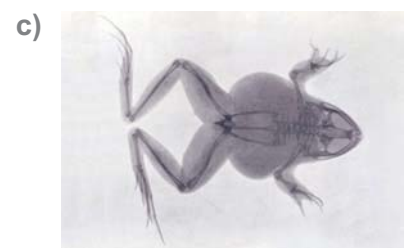
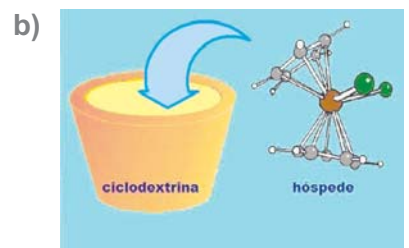
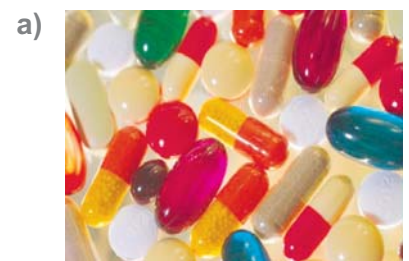
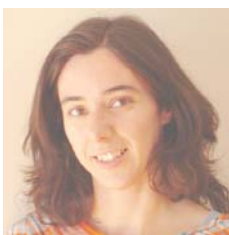


Figura 1:
a) cápsulas de medicamento;
b) esquema de uma CD e de um hóspede;
c) radiografia de uma rã tirada pelo Bragg



Susana Santos Braga | sbraga@ua.pt

licenciou-se em Ciências Farmacéuticas 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 elementar 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)₃Cl [37] (Figura 3a) and TRIMEB · Cp₂NbCl₂ [38] (Figura 3b).

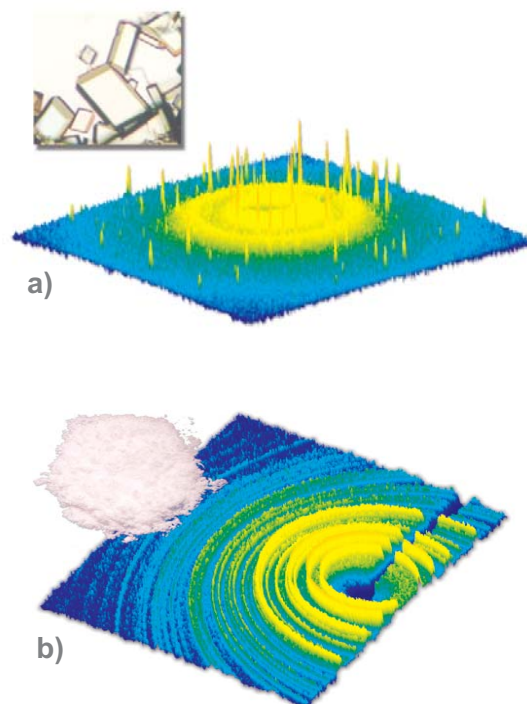


Figura 3:
a) modelo de TRIMEB · CpMo(CO)₃Cl;
b) modelo de TRIMEB · Cp₂NbCl₂ (visto em corte parcial da superfície da TRIMEB, para melhor observar a ligação entre os seus átomos).

