

Laboratórios Abertos '16

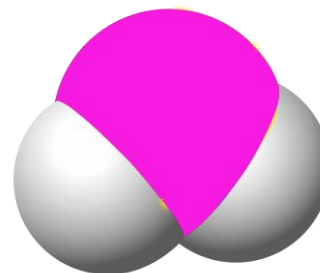
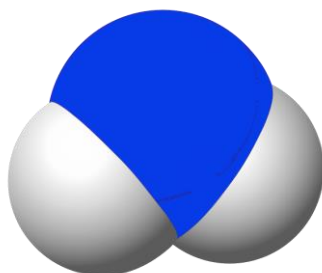
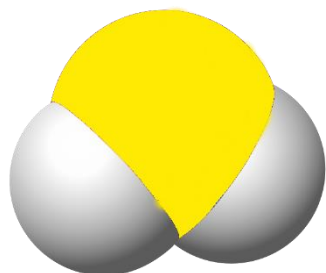


DEQ
DEPARTAMENTO
DE ENGENHARIA QUÍMICA
TÉCNICO LISBOA



2 - 4 Fevereiro 2016

../LabAbertos 



Laboratórios Abertos 2016

Editado por:

Departamento de Engenharia Química
Instituto Superior Técnico

Edição de:

Maria Amélia Lemos, Cristina Gomes de Azevedo, Dulce Simão

Com a colaboração de:

Núcleo de Engenharia Química



Capa:

Alexandre Lemos

Fevereiro 2016

ISBN: 978-989-99508-3-2

Índice

Índice	3
Programa	4
Prefácio.....	6
Palestras	7
A Química da Extração do Petróleo.....	8
Da Química à Biotecnologia Marinha.....	13
A Fermentação do Pão	19
A Química e os Materiais que Darão Forma ao Nosso Futuro	24
E Se Eu Te Disser que Podes Carregar o Teu Telemóvel em 30 Segundos?	31
O Papel da Engenharia Química e da Engenharia Biológica na Produção de Bebidas não Alcoólicas à Base de Fruta.....	36
As Microalgas, a Biotecnologia e o Futuro do Sector.....	40
Desafios da Engenharia Química na Refinação do Petróleo	48
Conversas à Volta de um Filme	52
Viver Sem Química?*	53
Como Funcionam as Baterias	55
Uma Bateria Molhada e Outras Histórias de Eletrões	57
Experiências no Laboratório.....	62
Quimicar	63
Química Forense & Toxicologia.....	69
Engenharia Química sem Mistérios.....	79
ISTo é química orgânica.....	87
Materiais Inteligentes*	106
Metais em Transição: Pescadinha de Rabo na Boca	114
Materiais divertidos*	130
Equipa.....	139
Escolas Participantes	141
Patrocínios.....	142

Programa



O Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico abre os seus laboratórios aos alunos do Ensino Secundário. Vem descobrir o mundo fascinante da química e dos materiais!



Programa


	Horário	Actividades
Manhã	9:30 h	Palestra
	10:30 - 12:30 h	Experiências nos laboratórios
Tarde	14:30 h	Palestra
	15:30 - 17:30 h	Experiências nos laboratórios

Palestras

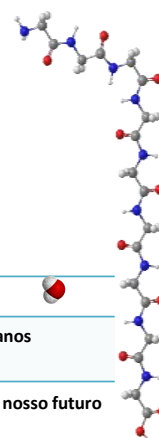
	Manhã	Tarde
3ª Feira 2/2/2016	A química da extracção do petróleo <i>Bruno Melo, Geolog</i>	Da química à biotecnologia dos oceanos <i>Carlos Vale, CIIMAR</i>
4ª Feira 3/2/2016	A fermentação do pão <i>Graça Brotas, Jorge Amado, Europastry</i>	A química e os materiais que dão forma ao nosso futuro <i>Ana Marques, Cerena, IST</i>
5ª Feira 4/2/2016	As microalgas, a biotecnologia e o futuro do sector <i>Diana Fonseca, Algae for Future</i>	Desafios da engenharia química na refinação de petróleo <i>Bruno Santos, Galp</i>
5ª Feira 4/2/2016	E se eu te disser que podes carregar o teu telemóvel em 30 segundos”? <i>Fátima Montemor, CQE, IST</i>	O papel da Eng.ª Química e Biológica na produção de bebidas não alcoólicas à base de fruta <i>Ana Martinho, Sumol/Compal</i>

Experiências nos Laboratórios

Químicar	Química Forense & Toxicologia	<i>Cold is so ... cool</i>
Eng.ª Química sem Mistérios	ISTo é Química Orgânica	Materiais Inteligentes



DEQ – Dr. Lurdes Ribeiro
Telephone: 218417635
Email: divulg@deq.ist.utl.pt
WebSite: <http://tinyurl.com/DEQdivulga>



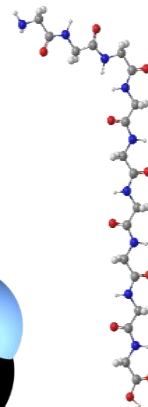


O Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico abre os seus laboratórios aos alunos do Ensino Básico. Vem descobrir o mundo fascinante da química e dos materiais!



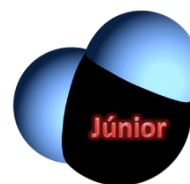
Programa

	Horário	Actividades
Manhã	9:00h	Conversas à volta de um filme
	10:00 - 12:00 h	Experiências nos laboratórios
Tarde	14:00 h	Conversas à volta de um filme
	15:00 - 17:00 h	Experiências nos laboratórios



Conversas à volta de um filme

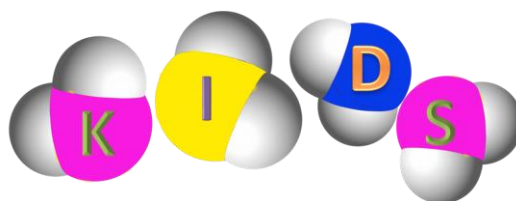
Viver sem química
Como funcionam as baterias



Experiências nos Laboratórios

<i>Cold is so ... cool</i>	Quimicar	Materiais divertidos
Metais em transição: pescadinha de rabo na boca	ISTo é Química Orgânica	Eng ^a Química sem Mistérios

Programa




 DEQ – Dr. Lurdes Ribeiro
 Telefone: 218417635
 Email: divulg@deq.ist.utl.pt
 WebSite: <http://tinyurl.com/DEQdivulga>

Prefácio

Os Laboratórios Abertos do Departamento de Engenharia Química constituem uma iniciativa de divulgação de Ciência e Tecnologia nas áreas da Química, Engenharia Química e Engenharia de Materiais que se destina a dar a conhecer a importância que estes domínios assumem na nossa vida quotidiana e no desenvolvimento da nossa economia.

À semelhança dos anos anteriores o Departamento de Engenharia Química do Técnico convidou cerca de 2500 alunos, de vários níveis de ensino pré-universitário, a participar ativamente nesta descoberta através de um conjunto de palestras, conversas e experiências interativas. Estas atividades foram dinamizadas por Docentes, Não-Docentes e Estudantes do IST bem como por Engenheiros e Cientistas convidados.

Decorreram três conjuntos de ações, uma destinada aos alunos do Ensino Secundário, outra aos alunos do terceiro ciclo do Ensino Básico, os Laboratórios Abertos Júnior, e uma outra destinada a alunos do primeiro ciclo do Ensino Básico, os Laboratórios Abertos Kids. Este volume reúne os textos correspondentes a estes três conjuntos de atividades para que possam ser recordados por quem nos visitou mas também utilizados por todos os que se interessarem por estes temas.

A edição de 2016 dos Laboratórios Abertos do Departamento de Engenharia Química do Técnico teve lugar entre 2 e 5 de Fevereiro na Torre Sul no Instituto Superior Técnico.

Palestras

Nesta edição dos “Laboratórios Abertos 2016”, para alunos do Ensino Secundário, manteve-se o formato de uma palestra temática, proferida por Engenheiros, Cientistas e Professores, seguida de um conjunto de atividades experimentais.

Nesta primeira secção deste volume incluem-se os resumos de todas palestras que cobrem um vasto conjunto de domínios que estão abertos aos Químicos, Engenheiros Químicos, Engenheiros de Materiais ou afins, que vão desde a fabricação do pão ou de bebidas até ao desenvolvimento de materiais avançados ou à importância da Química na compreensão dos Oceanos que ocupam 2/3 da superfície do nosso Planeta.

A Química da Extração do Petróleo

Bruno Melo

Drilling Data Engineer, Geolog International, Via Monte Nero 30, San Giuliano Milanese, 20098, Milano, Italy.

De acordo com o documento elaborado pela BP sobre a perspectiva energética para 2035, a procura de energia primária irá aumentar 41% entre 2012 e 2035.[1] Analisando a figura 1 é possível constatar que atualmente mais de 50% do consumo energético mundial é fornecido por combustíveis fósseis, verificando-se a tendência futura de uma forte presença do petróleo e gás como principais fontes de energia.

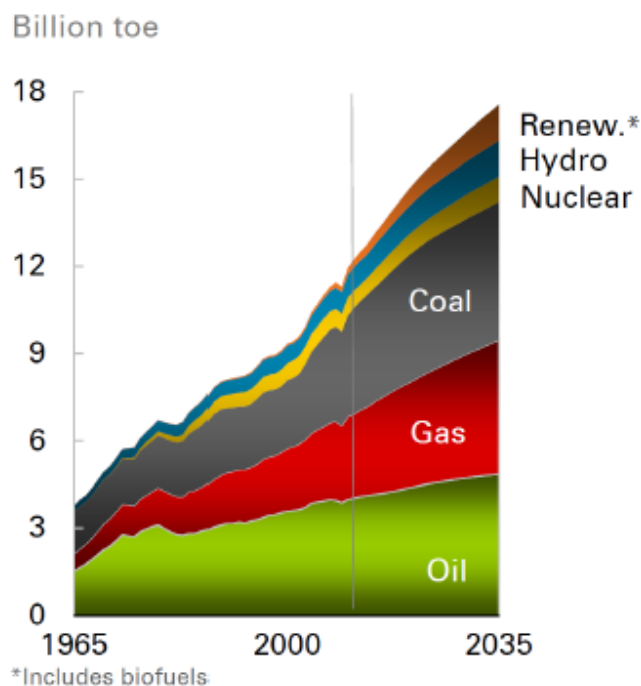
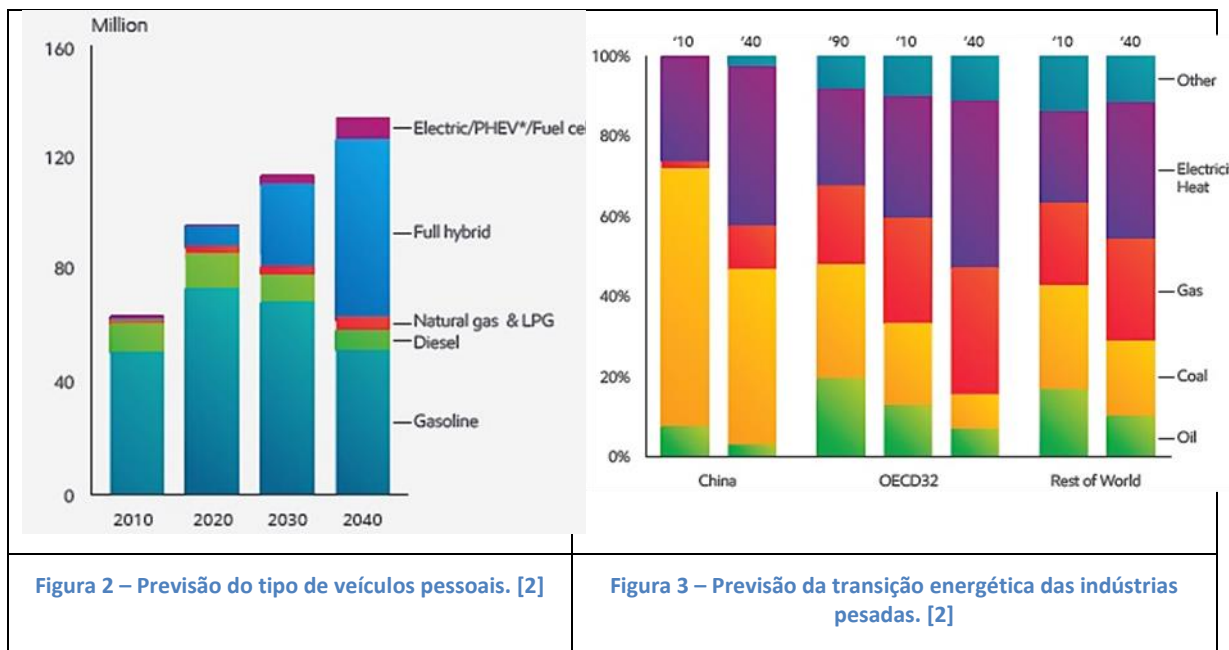


Figura 1 – Previsão do consumo de combustíveis desde 1965 até 2035. [1]

Como se pode observar nas figuras abaixo existe a previsão da gradual redução do uso de combustíveis fósseis em prol do uso de uma fonte de energia mais limpa. Na figura 2 é notório o aumento da presença de veículos híbridos face ao decréscimo do número de veículos movidos a gasolina e diesel. Da análise da figura 3 verifica-se que a tendência, a nível mundial, da transição energética das indústrias pesadas é a substituição do carvão e petróleo, pelo gás natural e eletricidade.

Devido à previsão da crescente utilização de eletricidade como fonte de energia para uso pessoal (veículos e habitação) e industrial, torna-se importante perceber qual o método utilizado para a sua produção.



O gráfico abaixo vem clarificar que as fontes de energia fósseis são amplamente utilizadas para a produção de eletricidade. Desta forma fica explícita a necessidade da utilização de combustíveis fósseis para satisfazer o aumento do consumo energético num horizonte temporal de médio-longo prazo.

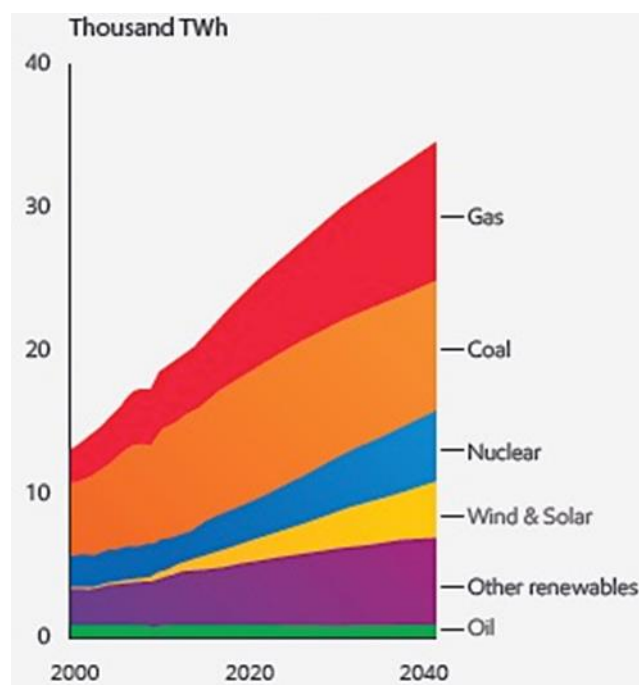


Figura 4 – Previsão do fornecimento global de eletricidade. [2]

Face à previsão da continuidade da utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia, torna-se imperativo o contínuo desenvolvimento da indústria de exploração, extração e refinação de petróleo. As novas descobertas de reservas de hidrocarbonetos são precedidas por uma fase de exploração e investigação. Geralmente são realizadas campanhas sísmicas na regiões de interesse, quer sejam *onshore* ou *offshore*. Após o tratamento dos dados da reflexão sísmica é feita a sua interpretação, onde são delineadas áreas com potencial para acumulação de fluidos.

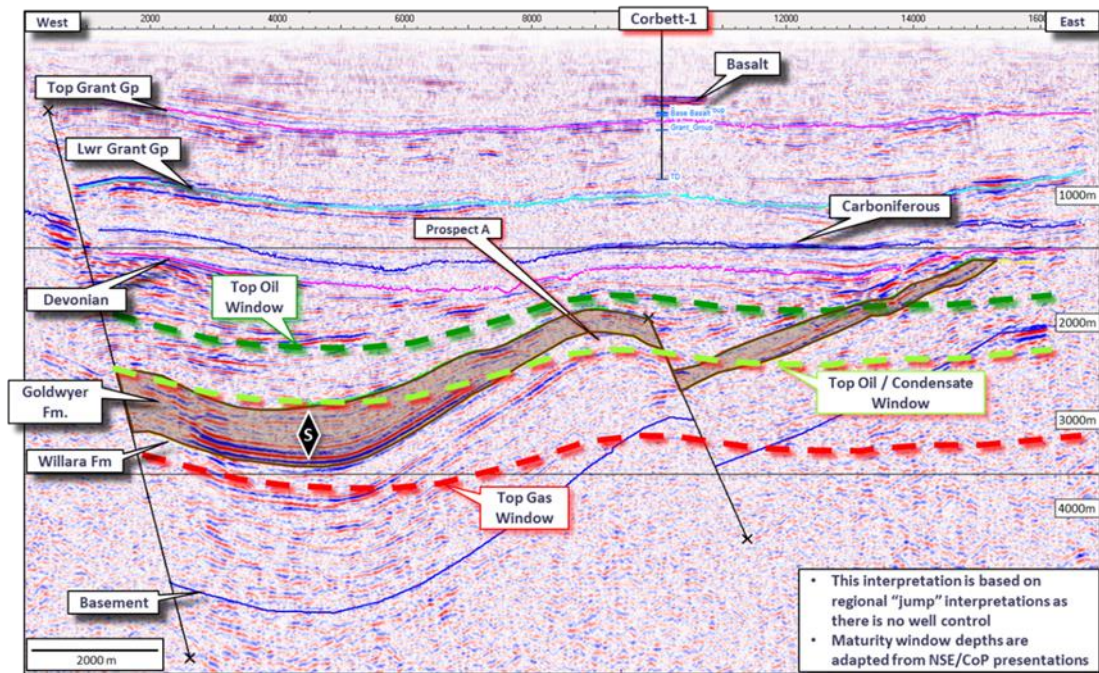


Figura 5 – Interpretação de uma secção sísmica da Austrália. [3]

As áreas de interesse são designadas por prospectos e caracterizadas pela existência de 5 atributos: a rocha geradora de petróleo, rocha reservatório, a rocha selo, a presença da armadilha e o *timing*. [4] Os prospectos com maior potencial e menor risco são avaliados através da perfuração de um poço exploratório. Caso se encontre um reservatório e fluidos com boas propriedades inicia-se a elaboração do plano de desenvolvimento do campo.

A perfuração de um poço petrolífero pode ser realizada *onshore* ou *offshore*, e é caracterizada existência de um equipamento de perfuração. Em poços terrestres é usada uma plataforma de terra, e em poços *offshore* é utilizada uma sonda marítima. Dependendo da lâmina de água diferentes plataformas *offshore* são utilizadas.



Figura 6 – Plataforma de perfuração terrestre (à esquerda) e marítima (à direita). [5]

A perfuração de um poço, quer seja *onshore* ou *offshore*, é realizada em fases de diferentes diâmetros. A perfuração é iniciada com a fase condutora de grande diâmetro, seguida de diversas fases de menores diâmetros até à secção final chamada de fase de produção. No fim da perfuração de cada fase é descido e cimentado o revestimento (*casing* ou *liner*).

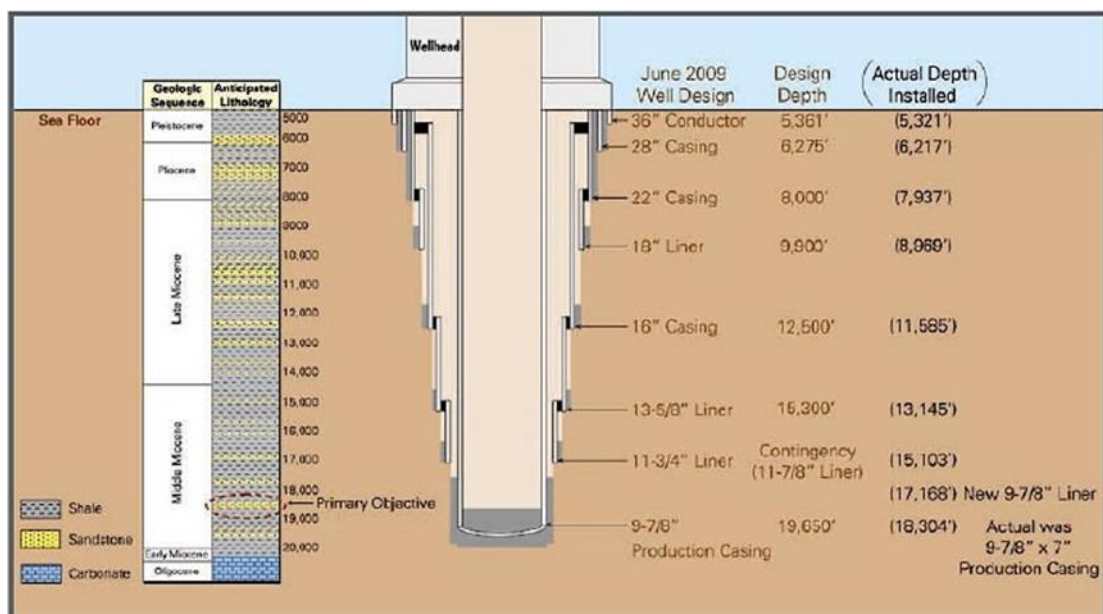


Figura 7 – Esquema da perfuração do poço Macondo no Golfo do México. [6]

Após a conclusão das atividades de perfuração é iniciada a completção do poço, onde este é preparado para começar a produzir os recursos naturais acumulados no reservatório perfurado.

Tal como se pode observar na figura abaixo, o petróleo produzido pelo poço será transportado até às refinarias onde será tratado e separado em produtos com maior valor acrescentado, tal como gasolina, jet ou diesel.

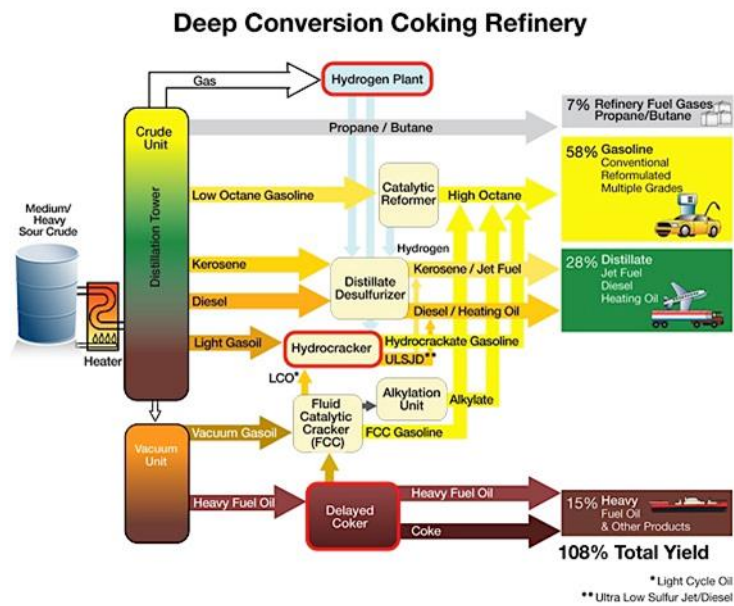


Figura 8 – Esquema simplificado de uma refinaria. [7]

Referências bibliográficas

- [1] BP Energy Outlook 2035, January 2014
- [2] ExxonMobil – The Outlook for Energy: A View to 2040 (2014)
- [3] https://www.oilex.com.au/imgs/default-source/Projects---Australia/stp-epa-0107_large.png
- [4] DAKE, L.P. – Fundamentals of Reservoir Engineering – Ed. Developments in Petroleum Science – Shell Learning and Developments;
- [5] <http://www.offshoreenergytoday.com/wp-content/uploads/2011/11/GeoGlobal-to-Use-Homer-Ferrington-Rig-on-Myra-Wells-Offshore-Israel.jpg>
- [6] http://wellborehydraulics.gtep.civ.pucrio.br/pt/wpcontent/uploads/2014/01/Esquema_do_poco_Macondo.jpg
- [7] https://www.ihrdc.com/els/po-demo/module01/figures/fig_014.jpg

Da Química à Biotecnologia Marinha

Carlos Vale

CIIMAR, Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental

Rua dos Bragas nº 289, 4050-123 Porto

1. A composição química da água dos oceanos

Os oceanos constituem a maior parte do planeta Terra, separando os continentes através de enormes extensões de água com profundidade que pode atingir alguns quilómetros. Apesar da dimensão de cada um dos oceanos, a composição química das suas águas é relativamente constante. Os principais iões da água do mar - cloreto, sódio, sulfato, magnésio, cálcio e potássio – estão presentes em proporções constantes porque as suas concentrações são principalmente reguladas por processos físicos. Estes constituintes contribuem para 99.8% da massa de solutos dissolvidos na água do mar. A salinidade, que descreve a quantidade de sais na água do mar, é definida como o número total de gramas de iões inorgânicos dissolvidos em 1 kg de água do mar. A quantidade de sais presentes em solução é, em todos os oceanos, cerca de 35 gramas por litro. A maioria das substâncias presentes na água dos oceanos não estão presentes em proporções constantes (constituintes não conservativos) porque as suas concentrações são alteradas por reacções químicas que ocorrem na água e nos sedimentos. Estas substâncias são apenas uma pequena fracção da massa total dos oceanos, como é mostrado na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química da água do mar e ordem de concentrações (adaptado de Libes, **1992**).

Categoria de Constituintes	Exemplos	Concentrações
Iões maioritários	Cl ⁻ , Na ⁺	mM
Iões minoritários	HCO ₃ ⁻ , I ⁻	µM
Gases	N ₂ , O ₂	nM a mM
Nutrientes	NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻	µM
Elementos vestigiários	Zn, Cu	<0.05 µM
Compostos orgânicos dissolvidos	Amino ácidos, ácidos húmicos	ng L ⁻¹ a mg L ⁻¹
Colóides	Espuma marinha, flóculos	< mg L ⁻¹
Matéria particulada	Plâncton, restos de organismos	µg L ⁻¹ a mg L ⁻¹

Os oceanos têm zonas onde a proporcionalidade constante dos constituintes é modificada por processos locais. Por exemplo, a salinidade é maior em mares onde a evaporação é elevada (Mar Vermelho) ou onde se forma muito gelo ficando a água circundante com mais sal (Atlântico Norte entre a Gronelândia e a Islândia). A salinidade é menor em mares confinados, baías e estuários onde desaguam rios de elevados caudais (Mar Báltico). As bacias anóxicas, que apresentam um elevado tempo de retenção das águas (por exemplo, no Mar Mediterrâneo), apresentam uma redução de oxigénio dissolvido e de sulfato devido ao consumo na oxidação da matéria orgânica. As zonas de hidrotermalismo (mares da Islândia e Açores) contêm quantidades mais elevadas de alguns iões e elementos vestigiais, sendo laboratórios excepcionais para o estudo dos processos biogeoquímicos relacionados com a contaminação da água do mar. As trocas gasosas entre a atmosfera e o oceano são presentemente um assunto determinante para compreender o impacto da dissolução do CO₂ que está em excesso na atmosfera e a acidificação dos oceanos.

2. O ciclo dos nutrientes e a produtividade das zonas costeiras

Os organismos marinhos têm, ao longo da evolução da Terra, tido um impacto considerável no ciclo biogeoquímico de alguns elementos. Por exemplo, as microalgas marinhas são responsáveis pela sequestração de carbono e sua armazenagem no sedimento. Este processo tem, presentemente, sido muito valorizado por ser uma atenuação natural para o excesso de formas gasosas de carbono libertadas para atmosfera nos últimos séculos. Outros elementos utilizados pelo fitoplâncton que estão presente na camada superficial das zonas costeiras onde tem lugar a fotossíntese (zona fótica) são o azoto, fósforo e silício (nutrientes). O perfil vertical típico destes elementos é caracterizado por valores mais baixos na zona fótica relativamente a camadas mais profundas. Estes decréscimos devem-se ao consumo dos nutrientes pelo plâncton na zona fótica. Se esta situação se mantivesse e os níveis de nutrientes não fossem restabelecidos na zona fótica a vida nos oceanos terminaria. Tal não acontece porque os teores de nitratos, fosfatos e silicatos são repostos através de processos físicos, como sejam a difusão molecular destes compostos das camadas mais profundas para a superfície dos oceanos, assim como por movimentos das massas de água impulsionados, por exemplo, pelo vento que provoca o afloramento das águas mais profundas. Em Portugal estes movimentos ocorrem principalmente durante os períodos de vento forte designados geralmente por nortadas.

3. Resposta dos organismos às condições do meio

Nas zonas dos oceanos próximas dos continentes, a descarga dos rios e, em particular as cheias, transportam materiais resultantes da erosão dos solos (por exemplo, argilas e areias), assim como nutrientes que conferem uma elevada produtividade biológica às zonas costeiras. No último século

têm sido, também, transportados muitos compostos resultantes da actividade humana, designadamente provenientes de complexos industriais e de zonas agrícolas. Os elementos químicos de origem antropogénica, as moléculas sintetizadas (caso dos pesticidas) e os seus produtos de degradação ficam disponíveis para interagir com os organismos que habitam a zona costeira. Os organismos marinhos têm estratégias específicas para lidar com a presença de elementos ou compostos que não tenham uma função metabólica. Caso haja uma incorporação nos tecidos, pode haver respostas que minimizem ou anulem a acção tóxica, como é o caso da síntese de proteínas de baixo peso molecular que sequestram os metais (Bebianno e Langston, 1992). Em outras situações mais agudas são desencadeadas defesas imunológicas para evitar danos celulares ou genéticos que levam à debilidade ou morte do indivíduo. A compreensão das respostas celulares, bioquímicas e genéticas à presença de contaminantes tem uma grande aplicação em diversos domínios, desde a ecologia à saúde. A estratégia de outros organismos é impedir que os elementos ou compostos potencialmente tóxicos entrem nos seus tecidos através da água, sedimento ou alimento.

4. Os sapais: um exemplo de biotecnologia ambiental

Um exemplo simples de biotecnologia são os sapais, ou seja, os sedimentos que ficam a descoberto na maré vazia em estuários e lagoas costeiras e que são colonizados por plantas que resistem a valores muito elevados de salinidade devido à evaporação nos períodos em que o sedimento fica exposto à atmosfera (regiões de latitude média ou elevada). Os sedimentos destes locais acumulam grande quantidade de lixo orgânico resultante de restos das plantas. A degradação desta matéria orgânica leva à depleção de oxigénio dissolvido nas águas intersticiais dos sedimentos e, como consequência, formam-se sulfuretos decorrentes da redução do sulfato e produz-se ferro (II) dissolvido após o uso dos óxidos de ferro (III) como oxidante da matéria orgânica sedimentar (Madureira et al, 1997). A acção nefasta dos sulfuretos, e de elementos como o ferro é minimizada ou anulada pela libertação de O_2 através das raízes das plantas. O oxigénio reage rapidamente com o Fe (II) existente na água intersticial dos sedimentos e dá origem à formação de Fe (III) que precipita na forma de óxidos junto das raízes (Sundby et al, 1998). O oxigénio é também usado para a oxidação de sulfuretos de ferro (que incorporam outros elementos minoritários) aumentando, assim, a disponibilidade de Fe (III) para a formação de uma película de óxidos. A película actua como uma barreira protetora que defende as plantas da entrada de elementos tóxicos presentes no sedimento. Nas regiões onde as plantas podem realizar a fotossíntese durante a maior parte do ano (por exemplo, Portugal), o oxigénio é libertado para o sedimento em todas as estações do ano e, conseqüentemente a película de óxidos de ferro cresce em espessura dando origem a estruturas tubulares em que os óxidos de ferro funcionam como

uma massa agregadora das partículas de argila e silte do sedimento (Vale et al, 1990). A figura 1 ilustra a presença de concreções em redor da raiz de uma planta dos sapais do estuário do Tejo.



Figura 1. Fotografia de concreções numa planta de sapal (cedido por I. Caçador).

O estudo da composição química das camadas concêntricas da estrutura tubular dos óxidos indicou que muitos elementos considerados como potenciais contaminantes incorporam-se nestes óxidos. Esta sequestração reduz drasticamente a disponibilidade destes elementos tóxicos para os organismos que habitam o sedimento e, através da cadeia trófica, para outros organismos incluindo recursos da pesca consumidos pelo homem (Vale et al, 2003). Nestas circunstâncias, as plantas possuem um mecanismo natural que pode ser utilizado (sem grandes custos) para a remediação de zonas contaminadas. O resultado da sequestração de outros elementos nos óxidos de ferro e, também da associação com a matéria orgânica retida nos sedimentos dos sapais, causa a sequestração de elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos, como é o caso do Pb ilustrado na figura 2 (Caçador et al, 1996).

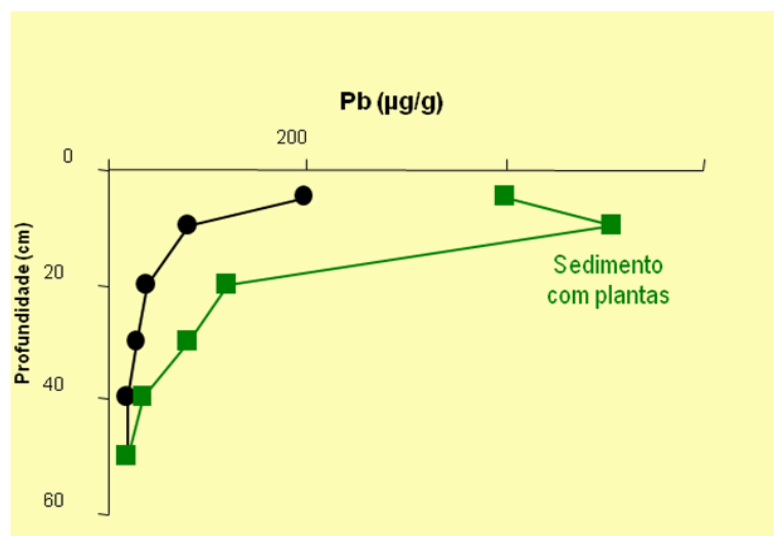


Figura 2. Comparação do perfil de Pb ($\mu\text{g/g}$) em dois tipos de sedimentos de sapal: com e sem plantas.

5. As macroalgas usada na remoção de metais em efluentes

Os processos físico-químicos convencionais para a remoção de metais das águas têm custos operacionais elevados e geram quantidades elevadas de desperdícios. O uso de biomassa morta ou desperdícios orgânicos (bioadsorção) ou de organismos vivos (bioacumulação) são presentemente encaradas como tecnologias alternativas para a redução dos níveis de metais em águas contaminadas. As macroalgas marinhas têm capacidades excepcionais de sequestrar metais devido à presença dos grupos carboxilo e sulfatos nas suas paredes celulares. O trabalho realizado por Henriques et al., (2015) compara a remoção de Hg, através de processos de adsorção e de acumulação, por três macroalgas *Ulva lactuca*, *Gracilaria gracilis* e *Fucus vesiculosus*, abundantes nas regiões temperadas. Usando concentrações ambientalmente realistas o estudo demonstra que aproximadamente 99% do Hg é removido das águas usando *U. lactuca* viva (Figura 3).

Hg – Bioacumulação versus Bioadsorção

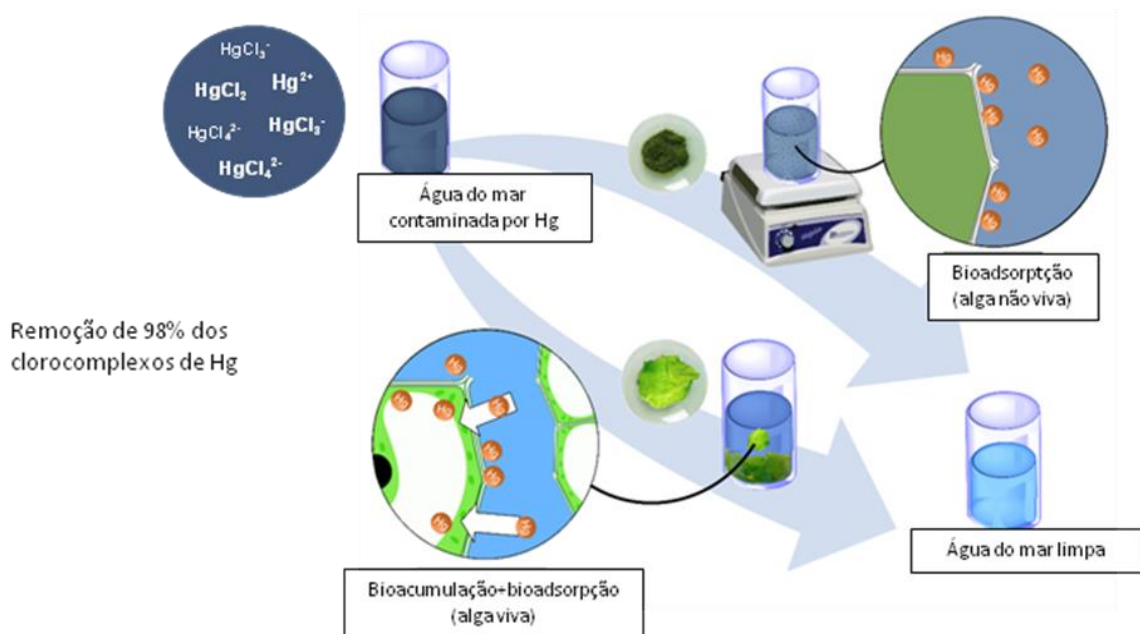


Figura 3. Esquema da remoção de Hg de uma solução salina através de uma macroalga (gentilmente cedido por B. Henriques).

6. Referências

- Bebiano MJ, Langston WJ., 1992. Cadmium induction of metallothionein synthesis in *Mytilus galloprovincialis*. *Comp Biochem Physiol C*,103:79–85.
- Caçador, I., Vale, C., Catarino, F, 1996. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salt-marshes, Portugal. *Estuar., Coast., and Shelf Sci.* 42, 393-403.

Henriques B., Rocha L. S., Lopes C.B., Figueira P., Monteiro J. R., Duarte A. C., Pardal M.A., Pereira E. (2015) Bioaccumulation and biosorption of Hg by living marine macroalgae: prospecting for a new remediation biotechnology applied to saline water, *Chemical Engineering Journal*, 281, 759–770.

Libes S. M., 1992. An Introduction to marine Biogeochemistry. *John Wiley & sons*. 734p.

Madureira, M. J., Vale C., and Gonçalves, M. L.,1997. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments, *Marine Chemistry* 58, 27–37.

Sundby, B., Vale, C., Caçador, I., Catarino, F., Madureira, M.-J., and Caetano, M.,1998. Metal-rich concretions on the roots of salt-marsh plants: Mechanism and rate of formation, *Limnology & Oceanography* 43, 19–26.

Vale, C., Catarino, F., Cortesão, C., and Caçador, I., 1990. Presence of metal-rich rhizoconcretions on the roots of *Spartina maritima* from the salt marshes of the Tagus estuary, Portugal, *Science of the Total Environment* 97/98, 617–626.

Vale C., Caetano M., Raimundo J., 2003. Incorporation of trace elements on iron-rich concretion around plant roots of Tagus estuary salt marsh (Portugal). *J Soils , Sediments*, 3, 3, 208-213.

A Fermentação do Pão

Graça Brotas, Jorge Amado

Europastry Portugal, Otapark, Qta. Mendanha, AN | 2580-491 Carregado | Portugal

O pão é um dos alimentos básicos da alimentação humana. Na sua essência, o pão é constituído tradicionalmente por farinha, água, sal e levedura. Cada um destes ingredientes tem uma função, e a falta de qualquer um deles faz com que o pão não fique com o aspecto, o sabor, o cheiro ou a textura a que estamos habituados. Neste pequeno artigo pretendemos explicar muito resumidamente como é que uma mistura de ingredientes tão simples dá origem ao alimento mais consumido no mundo.

Os ingredientes

Farinha – É o componente principal do pão. A leveza, sabor e aspecto do pão dependem muito da farinha que nele for utilizada. A farinha mais utilizada é sem dúvida a farinha de trigo. É proveniente da moagem de grãos de trigo, e é essencialmente uma mistura de açúcares e proteínas. Pode ainda conter um teor elevado de fibras, se for farinha integral. A água e os lípidos existem em quantidades muito pequenas (Cornell, 2012).

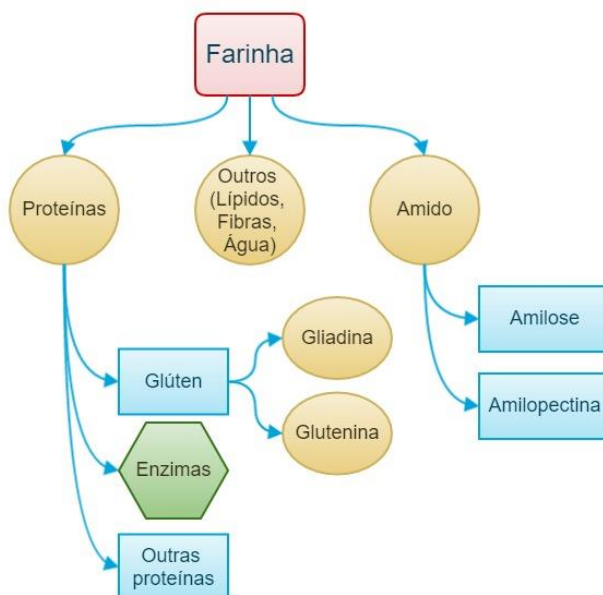


Figura 1 – Principais componentes da farinha.

Dos componentes da farinha, os mais importantes para o processo de fermentação são o açúcar (amido) e as proteínas.

O açúcar presente na farinha, o amido, é composto por cadeias longas de moléculas de glucose (um açúcar mais pequeno) ligadas entre si. Existem dois tipos de amido: um de cadeia linear (a amilose) e outro de cadeia ramificada (a amilopectina).

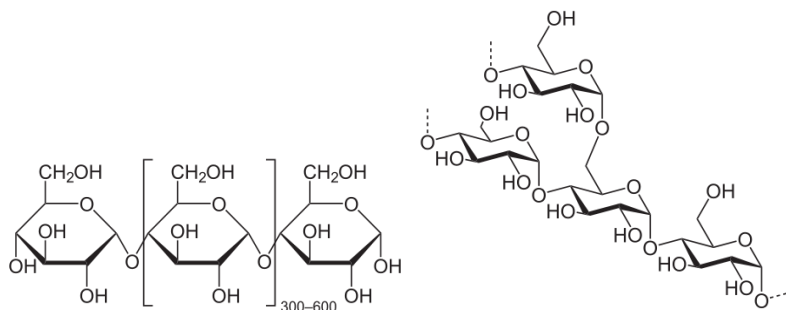


Figura 2 – Estrutura química da amilose (esquerda) e da amilopectina (direita).

Existem ainda na farinha enzimas especializadas em decompor o amido em açúcares simples (*amilases*). São estes açúcares mais simples que irão servir de alimento às leveduras, durante o processo de fermentação.

As proteínas (Gliadinas e Gluteninas) são as responsáveis pela rede de glúten, que se forma quando todos os ingredientes do pão são amassados. As proteínas vão sendo alinhadas, de forma a criar uma rede elástica. Essa rede elástica é o glúten. Além de conferir elasticidade à massa, o glúten actua também como uma armadilha, retendo os gases libertados durante a fermentação, o que possibilita a formação dos buracos típicos do pão. (Belton, 2012)

Sal – É adicionado à massa (embora em pequenas quantidades) e a sua função é fortalecer a rede de glúten da massa. É também um intensificador de sabor.

Água – É o elo de ligação entre todos os ingredientes da massa. A água possibilita a mistura dos ingredientes, viabiliza a acção das amilases e a formação da rede de glúten. Sem água, o pão não seria mais que uma mistura de pós.

Levedura – A levedura é uma bactéria, *Saccharomyces cerevisiae*, que é utilizada em vários processos fermentativos, como o fabrico de pão, cerveja ou vinho. Esta levedura é o exemplo mais antigo conhecido de aplicações microbianas à tecnologia.

As leveduras para fabrico de pão podem ser produzidas comercialmente, ou serem “apanhadas” do ambiente. No segundo caso, podem ser isoladas de algumas frutas (uvas, maçãs ou pêssegos) ou outras plantas (como cactos).

No caso da produção comercial de levedura, esta é colocada em condições óptimas, de temperatura, humidade e alimento, para que se possa reproduzir. As leveduras assim produzidas são depois guardadas no frio, num espécie de hibernação, até serem incorporadas na massa do pão.

Existem vários tipos diferentes de levedura, pertencentes à família *Saccharomyces*. Nem todas elas têm a capacidade de fermentar açúcares, ou o mesmo tipo de açúcares. No caso do pão, utiliza-se uma levedura com capacidade de transformar glucose e frutose em dióxido de carbono e etanol.

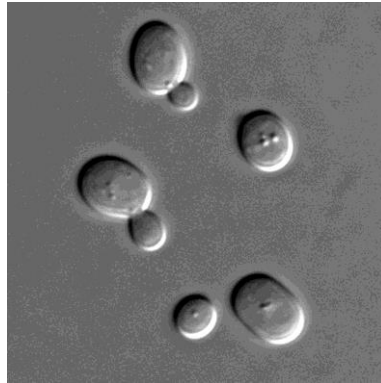


Figura 3 – Imagem de microscópio da levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

O processo de fermentação

A farinha contém apenas uma quantidade muito pequena de açúcar (apenas 1 a 2%) o que não é suficiente para alimentar as leveduras e fazer a massa do pão crescer. Então como é que tal acontece? Na verdade, o amido presente na farinha fornece a maior parte do açúcar para a fermentação. No entanto, deve ser “partido” em açúcares mais simples, para ser acessível às leveduras. Esta quebra é feita por enzimas, que são moléculas grandes, normalmente proteínas, que aceleram uma reacção biológica.

As enzimas catalisam 3 reacções principais na fermentação do pão (Kornbrust, Forman, & Matveeva, 2012): decompõem o amido em maltose (um açúcar complexo), decompõem a maltose em açúcares simples e quebram cadeias proteicas. Embora estas reacções possam ocorrer sem intervenção das enzimas, a barreira energética é tão alta, que a probabilidade de isso acontecer é muito baixa. Na realidade, as enzimas tornam-se necessárias para essas reacções ocorrerem.

A primeira enzima a actuar na massa do pão é a *amilase*. A *amilase* actua no amido (seja ele linear ou ramificado), partindo as cadeias longas em unidades mais pequenas. Esta enzima encontra-se na farinha, uma vez que os grãos de trigo precisam de decompor o amido em açúcares menores para servirem de fonte energética durante a germinação. O teor de *amilase* presente depende da variedade do trigo, mas também das condições em que foi cultivado. Quando o trigo chega ao local onde vai ser

moído, é testado o teor de *amilase*, que pode ser corrigido de acordo com a especificação que se pretende para a farinha final.

Quando se adiciona água à farinha, as *amilases* são activadas, sendo esta a razão pela qual normalmente massas com maior grau de hidratação fermentam mais depressa - as enzimas movem-se mais facilmente. Para alcançarem as moléculas individuais de amido, as enzimas têm de entrar nos grânulos de amido que, quando estão inteiros, são praticamente impenetráveis. Felizmente, durante a moagem, alguns dos grânulos ficam partidos, sendo esses os sítios preferenciais de ataque das enzimas.

Assim, a *amilase* quebra as cadeias de amido em moléculas mais simples (a maltose). Ainda assim, estas são demasiado grandes para serem utilizadas pelas leveduras, que apenas conseguem utilizar moléculas de glucose. Felizmente, as próprias leveduras contêm a enzima *maltase*, (que decompõe a maltose em glucose) de modo que conseguem extrair da farinha a glucose necessária à fermentação. A glucose, além de ser alimento das leveduras, participa também nas reacções que ocorrem durante a cozedura, sendo assim responsável em parte, pelo aroma do pão.

Outro tipo de enzimas necessárias ao fabrico do pão são *proteases*. Tal como o nome indica, são enzimas responsáveis pela quebra de cadeias de proteínas, em aminoácidos. Na massa do pão, são responsáveis pela quebra de cadeias de glúten. As *proteases* existem naturalmente na farinha e na levedura, e tal como as *amilases*, também o seu teor é analisado à chegada à moagem, e ajustado caso seja necessário. Embora a sua acção destrua a rede de glúten, também permite uma massa mais mole e fácil de trabalhar. No entanto, se actuarem em demasia, acabam por destruir o glúten por completo, e a massa fica sem consistência. É por isso necessário ter um teor de *proteases* adequado para se conseguir obter um bom pão. Além disso, os aminoácidos libertados por estas enzimas participam nas reacções ocorridas durante a cozedura do pão, e que lhe dão uma cor e odor característicos.

Em resumo, sem enzimas não poderíamos ter pão.

Depois das enzimas, entram em acção as leveduras. A função primária da levedura é produzir dióxido de carbono, que faz com que a massa expanda (durante o processo de fermentação e nas primeiras fases de cozedura) e o pão fique com buracos no final. Produz também etanol, que apesar de evaporar na cozedura, contribui para o aroma e o paladar do pão. A função das leveduras é máxima em condições ligeiramente ácidas (pH entre 4,5 e 6,0). A massa de pão (farinha + água + sal) tem normalmente um pH de cerca de 5,5. No entanto, alguns aditivos (por exemplo inibidores de bolor) ou outros ingredientes (frutos secos, ou passas) podem fazer descer o pH, podendo por isso, retardar a fermentação.

Para o dióxido de carbono formar “bolhas” de gás, tem de haver um local de nucleação, isto é, um local onde as pequenas quantidades de dióxido de carbono produzido pelas leveduras se “juntam” para

formar bolhas maiores. No caso da massa do pão, esses locais de nucleação são as bolsas de ar que são incorporadas na massa quando esta é amassada. Por este motivo, para além da constituição da rede de glúten, uma boa amassadura é muito importante para o correcto crescimento da massa.

Na fermentação, o dióxido de carbono é inicialmente dissolvido na massa. Quando a massa está saturada, se continuar a haver produção, começam então a formar-se bolhas maiores nos locais de nucleação. Essas bolhas vão expandindo, dando lugar ao crescimento da massa. Quanto mais levedura houver e quanto mais favorável for a temperatura, mais bolhas irão haver e mais rápida será a sua expansão. Um pão menos fermentado terá umas bolhas menores, menos sabor e menor durabilidade que um pão com mais fermentação.



Figura 4 – Aspecto interior de pães com crescente grau de fermentação (da esquerda para a direita).

Quando a massa é colocada no forno, continua a haver crescimento, uma vez que a temperatura óptima de actuação das leveduras é cerca de 45 – 50 °C. Depois disso, começa gradualmente a diminuir, até que as leveduras são mortas pelo calor. No forno é também evaporado o etanol formado. É nesta fase que o pão ganha o seu aspecto final, com a formação da côdea, e que os aromas são libertados. E quem é que não gosta do cheirinho do pão acabadinho de sair do forno?

Podemos dizer que o pão é o resultado da acção conjunta de 3 seres vivos: o trigo (planta), a levedura (bactéria) e o Homem (animal). Apesar de parecer simples, o seu fabrico e os processos envolvidos são bastante complexos, e obter um bom pão, é muito mais do que apenas juntar farinha, água e sal.

Referências

Belton, P. S. (2012). The molecular basis dough rheology. *Breadmaking*. Woodhead Publishing Limited. <http://doi.org/10.1159/000080255>

Cornell, H. J. (2012). *The chemistry and biochemistry of wheat. Breadmaking* (Second Edi). Woodhead Publishing Limited. <http://doi.org/10.1533/9780857095695.1.35>

Kornbrust, B. A., Forman, T., & Matveeva, I. (2012). *Applications of enzymes in breadmaking. Breadmaking* (Second edition). Woodhead Publishing Limited. <http://dx.doi.org/10.1533/9780857095695.2.470>

A Química e os Materiais que Darão Forma ao Nosso Futuro

Ana C. Marques

Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa,
Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

O avanço tecnológico está largamente dependente do avanço a nível dos materiais e dos processos de produção. Frequentemente ouvimos falar de materiais mais leves, mais resistentes a estímulos mecânicos e recicláveis, ou de processos mais “verdes”, o que está alinhado às tendências de redução do consumo de combustíveis, segurança e sustentabilidade ambiental.

A Química e a Ciência dos Materiais são duas áreas críticas na base da Engenharia ao serviço da sociedade. Em particular, os Engenheiros de Materiais têm a capacidade de correlacionar a estrutura dos materiais, com as suas propriedades, processamento e desempenho, de modo a identificar novas aplicações para materiais já existentes, ou a desenvolver novos materiais que nos permitem dar mais um passo em direção ao futuro. É necessário um conhecimento e controlo dos blocos básicos que compõem os materiais: átomos, moléculas, cristais e arranjos não-cristalinos, para ser possível manipulá-los e otimizá-los. Os Engenheiros Químicos participam no desenvolvimento dos processos tecnológicos para a produção dos materiais de forma eficiente a nível técnico, económico e ambiental.

O Mundo Material foi inventado e construído pelo Homem e acaba por fazer de nós aquilo que somos. A importância dos materiais está patente nos nomes escolhidos para classificar as etapas da Civilização: Idade da Pedra, Idade do Cobre, Idade do Bronze e Idade do Ferro. Hoje em dia, a importância crescente dos materiais e o seu uso alargado e ubíquo fazem com que possamos dizer que estamos na Era dos Materiais (metais, cerâmicos, polímeros, compósitos, semicondutores, supercondutores, nanomateriais, ...).

No entanto, apesar de nos cercarem por todos os lados, os materiais às vezes passam despercebidos e, nem sempre, revelam numa primeira análise as suas propriedades mais distintivas. Há quem mesmo pense que é indiferente utilizar um alumínio ou um aço em certas aplicações, um alumino silicato ou um boro silicato, ou um polietileno ou um polipropileno, etc. Para o consumidor comum e pouco interessado nestes aspetos, o importante é que o produto adquirido não falhe em serviço e, em certas gamas de produtos, que se identifique com o seu estilo de vida e proporcione uma boa experiência ao consumidor. No entanto, para uma empresa que faça desenvolvimento de produto, a seleção criteriosa de materiais é de uma importância extrema e dela depende o sucesso do negócio e a sobrevivência da empresa num ambiente cada vez mais competitivo. É aqui que os Engenheiros de

Materiais mais contribuem, com todo o seu conhecimento de materiais e técnicas de caracterização, já para não falar, numa fase mais posterior do processo, no controlo de qualidade.

De seguida darei uns exemplos isolados, e longe de serem exaustivos!, de aspetos da Ciência e Engenharia de Materiais, incluindo alguns desafios para os materiais futuros:

Quem já não teve um fio metálico, de cerca de 1 mm de espessura, na mão e o dobrou com relativa facilidade? E se tal fio fosse cerâmico? Conseguiria dobrá-lo sem partir?

Os materiais cerâmicos apesar de terem elevada dureza são frágeis e quebradiços. Os materiais metálicos, por sua vez, são mais dúcteis, mais macios. A sua microestrutura é formada por cristais que exibem pequenas falhas na organização dos seus átomos, deslocamentos, que acompanham o movimento de deformação, fazendo com que fragmentos do material se transfiram de um ponto do cristal para outro. Tal movimentação é responsável pela ductilidade dos metais. Quando dobramos tal fio (Fig. 1), cerca de 100 biliões de deslocamentos movimentam-se a uma velocidade de centenas de metros por segundo! [1]

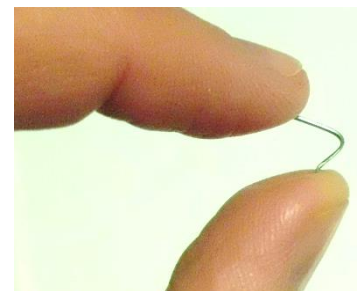


Figura 1. Dobragem de fio metálico.

Ao longo da história os metais foram decisivos na configuração dos acontecimentos humanos. O domínio dos metais criou as ferramentas e maquinaria que foram responsáveis pela evolução das civilizações modernas, passando pelas redes ferroviárias que permitiram o transporte e a comunicação e a chamada unidade global, até às máquinas e instrumentos de guerra.

Num futuro próximo, o domínio das ligas leves com elevada resistência à corrosão, à temperatura e aos estímulos mecânicos, e o domínio de aços que exibam uma tão elevada resistência que a espessura das chapas possa ser ínfima, poderá assegurar a presença dos metais nas novas aeronaves a produzir, ou noutras aplicações, aumentando assim a competitividade dos metais na seleção de materiais, onde a tendência é para a redução do peso das estruturas, e portanto para o emprego de materiais de reduzida densidade.

O vidro como condição necessária à revolução científica?

Hoje em dia é impossível imaginar uma cidade moderna sem vidro!

As ligações químicas no vidro, covalentes e iónicas na sua maioria, são responsáveis pela dureza, mas também pela fratura frágil característica destes materiais, devida à clivagem dos planos atómicos ao ser exercida uma força.

A utilização do vidro em janelas e em copos, o que nos parece hoje trivial, foi há muitos séculos atrás iniciada pelos Romanos e representou uma novidade revolucionária. Permitia a proteção completa a

nível do vento e da chuva e a sua transparência permitia a iluminação natural das habitações e, no caso dos copos de vidro permitia apreciar a cor e a limpidez do vinho, tornando o simples ato de beber numa nova experiência.

O impacto cultural da utilização do vidro no Ocidente foi profundo, e subsiste até aos dias de hoje, com o vidro a competir pelas mais diversas aplicações tecnológicas. O domínio da tecnologia do vidro na Europa foi uma condição necessária à revolução científica por volta do século XVII, tal como argumenta o cientista, Mark Miodownik, no seu livro “A Vida Secreta dos Materiais” [1], ao contrário do que aconteceu no Oriente, onde a tecnologia do vidro passou de certa forma despercebida. Esteve na origem da invenção dos instrumentos óticos (telescópios, microscópios) e beneficiou a própria Química, ao permitir a implementação de utensílios de laboratório transparentes, quimicamente inertes e resistentes a variações térmicas, como é o caso do boro silicato, necessários para a realização das mais variadas experiências químicas.

O vidro é outro dos materiais que necessita evoluir para competir por novas aplicações futuras. Apresenta a seu favor o facto de ser reciclável e resistente à intempérie e ao desgaste. Já pode ser produzido a temperaturas relativamente baixas, por exemplo pelo método sol-gel, um método versátil a nível do controlo da composição química e da estrutura, viabilizando inúmeras aplicações, como as na área da ótica e da fotónica. É cada vez mais frequente vermos vidros mais resistentes e finos, e até os que exibem alguma flexibilidade, bem como vidros que permitem interatividade com o utilizador, através da integração de eletrónica. São frequentemente utilizados nos ecrãs dos novos telemóveis (Fig. 2), computadores, televisores e outros dispositivos eletrónicos e têm, de facto, potencial para estarem omnipresentes no nosso futuro próximo, tal como a Corning®, de forma inspiradora, o representa, através do filme “A Day Made of Glass... Made possible by Corning” [2].



Figura 2. Telemóvel com ecrã de vidro Gorilla (Corning®).

Os polímeros como um potencial material alternativo

O aumento do conhecimento em Química Orgânica, por finais do século XIX, esteve na origem da síntese e exploração comercial de novos polímeros, que vieram revolucionar o quotidiano e substituir tantos dos materiais tradicionais. O celuloide foi dos primeiros plásticos moldáveis com viabilidade comercial. O seu auge ocorreu por volta de 1870, altura em que se criou também a Tabela Periódica dos Elementos, e apresentava-se como um bom substituto de materiais considerados raros e caros, como o marfim (usado por exemplo da bolas de *snooker*) e a madrepérola. O celuloide, na forma de

uma película polimérica flexível onde era depositada uma camada de material fotossensível, substituiu o vidro das chapas fotográficas, permitindo a invenção das máquinas compactas Kodak, que eram mais leves (portáteis) e baratas, ficando ao alcance de qualquer um. Mais revolucionário ainda foi a utilização do celuloide na indústria do cinema. A baquelite (resina de fenol-formaldeído), inventada em 1907, veio substituir em certas aplicações a madeira, apresentando-se com um material de eleição para a estrutura exterior dos rádios e telefones, bem como dos televisores que iriam despoletar daí a poucos anos. O náilon (poliamida) inventado pela DuPont em 1935, veio substituir a seda no vestuário, seguindo-se o desenvolvimento de muitos outros polímeros sintéticos, pelos anos 40, como o silicone, que por si só justificou a criação da empresa Dow Corning para explorar o potencial deste novo material e a sua comercialização, e que até aos dias de hoje tem vindo a revolucionar a medicina (cirurgias plásticas e próteses, cuidados pessoais), a construção civil, automóvel e aeronáutica (vedantes e adesivos), a eletrónica (encapsulação), a indústria dos moldes e muitas, muitas outras indústrias.



Figura 3. Nova bola de futebol aprovada pela FIFA, 2016.

A síntese e a comercialização de mais e novos polímeros, bem como o desenvolvimento de produtos com base nestes novos materiais tem progredido até aos dias de hoje. Veja-se como exemplo a nova bola de futebol, aprovada recentemente pela FIFA para o torneio de 2016 (Fig. 3). O seu revestimento é em poliuretano termoplástico e sem costuras no exterior, usando adesivos tecnologicamente avançados que por ação da temperatura colam os painéis idênticos de que ela é formada. Permite uma reduzida absorção de água devido ao seu material e superfície (menor

absorção do que se fosse feita em couro). Consiste em 6 painéis idênticos (em vez dos tradicionais 32 painéis) e contem uma rugosidade na superfície, que melhora a aderência e a aerodinâmica e torna a trajetória mais previsível. Apresenta uma distribuição de peso e um padrão de voo mais eficiente e as suas cores permitem uma boa visibilidade em voo.

Os adesivos e vedantes apresentam uma importância crescente no desenvolvimento tecnológico e têm penetrado nos vários mercados, desde o aeroespacial, automóvel e eletrônica até à indústria da construção civil, bem como a das embalagens e etiquetagem. Reduzem o peso das juntas coladas e permitem isolar térmica e acusticamente edifícios, tubagens, etc. Em certas indústrias, como a Aeronáutica, os adesivos ainda são aplicados em simultâneo com outras técnicas, e.g. a rebitagem, mas a tendência futura é para que passem a ser usados por si só. A aplicação de adesivos e vedantes de silicone tem permitido a construção de edifícios extremamente altos, como o Burj Khalifa com 828 m de altura (Fig. 4). O poliuretano, neste caso termoendurecível,



Figura 5. Espuma vedante e isolante de poliuretano usada em construção civil.

pode ser usado como adesivo, mas também como vedante e isolante térmico e acústico neste tipo de construções, e em inúmeras outras aplicações. Neste último caso é usado na forma de espuma (Fig. 5).



Figura 4. Burj Khalifa.

A Natureza como nossa inspiração: materiais biomiméticos

O conceito de biomimética tem sido aplicado na área dos materiais dando origem aos materiais biomiméticos. Tal só foi possível porque os Engenheiros de Materiais e os Engenheiros Químicos conseguiram examinar as especificidades e funcionalidades das superfícies que ocorrem na Natureza, relacionaram-nas com a Ciência dos Materiais e aplicaram essa aprendizagem no desenvolvimento de novos produtos. Por exemplo, o fenómeno de coagulação do sangue foi usado como inspiração para materiais auto-regeneradores. Neste sentido, procedeu-se à encapsulação de ingredientes ativos (Fig. 6) que seriam libertados sob a ação de um determinado estímulo (por exemplo a formação e propagação de uma fissura) levando à regeneração do material onde se encontravam. Por outro lado, a topografia da pele de

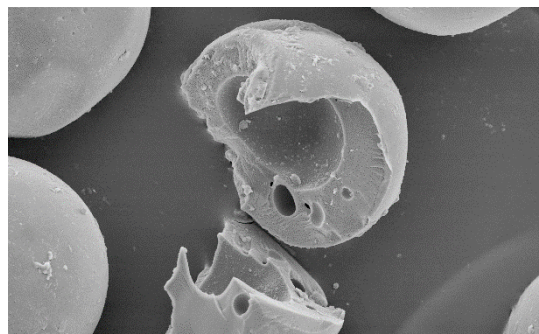


Figura 6. Microcápsula quebrada, que continha no seu interior um ingrediente ativo.

tubarão tem servido de inspiração para revestimentos anti-bacterianos e anti-incrustantes, o que foi posto em prática através de técnicas de micropadronização de superfícies. A estrutura do nacre (conchas de moluscos) tem sido usada como inspiração para nanocompósitos de propriedades mecânicas superiores. A estrutura e a composição dos corais, ou mesmo dos ossos, tem sido usada como inspiração para materiais biomédicos, nomeadamente estruturas de suporte de regeneração óssea (bone scaffolds), Fig. 7 [3].

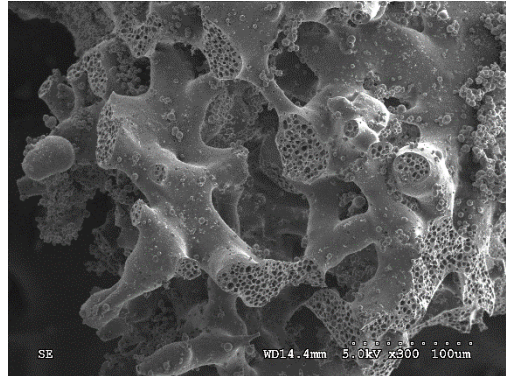


Figura 7. Fotomicrografia de uma estrutura de regeneração óssea sintetizada em laboratório.

Um outro exemplo é o da estrutura das folhas de lótus e da planta do arroz que têm servido de inspiração para revestimentos superhidrofóbicos e auto-limpantes. No que respeita aos adesivos de elevado desempenho, a sua estrutura foi baseada no efeito Geco (lagartos capazes de escalar paredes e de se fixarem em tetos). Neste caso, os Engenheiros de Materiais inspiraram-se na morfologia e textura das terminações dos membros dos lagartos Geco, que possuem uma estrutura hierárquica, consistindo em lamelas cobertas por biliões de fios nanométricos que acabam por gerar, juntos, uma área superficial enorme, e uma força de adesão extremamente elevada [4].

A penetração de mercado dos compósitos

Os primeiros aviões eram feitos de madeira, por ser um material leve e resistente, e não haver ainda muitas outras alternativas... No entanto, devido a ser difícil construir estruturas em madeira, isentas de defeitos, e devido à sua fraca durabilidade, evoluiu-se para outros materiais, como por exemplo o alumínio e mais recentemente os compósitos de fibra de vidro ou fibra de carbono e resina.



Figura 8. Secção transversal de uma pá da cauda de um helicóptero constituída por compósito de resina epóxi reforçada com fibra de vidro, estrutura em sandwich tipo ninho de abelha e alumínio.

Veja-se o exemplo do Boeing Dreamliner 787 que é composto por 50% de materiais compósitos, 20% de alumínio, 15% de titânio e 10% de aço (principalmente no trem de aterragem) [5]. Este *design* permitiu uma redução de peso em 20% quando comparado com *designs* de base alumínio, o que se traduz numa significativa redução no consumo de combustível e maior sustentabilidade ambiental e

económica. No entanto, e apesar dos indicadores tão positivos, as mudanças nesta indústria são morosas e difíceis.

A redução do custo de fabrico dos materiais compósitos está a alargar o seu leque de aplicações. Por exemplo, o seu emprego está a generalizar-se para aplicações como os equipamentos desportivos, em que a leveza e a elevada resistência mecânica e rigidez dos materiais estão na origem de alguns dos novos *records* desportivos.

No entanto, antes de se prosseguir para a produção em massa (e.g. indústria automóvel) há que resolver a questão do ciclo de vida destes materiais, nomeadamente a sua reciclagem. Aqui os compósitos de matriz polimérica termoplástica serão a melhor alternativa. Por outro lado, há que harmonizar os testes de caracterização e validação destes materiais na indústria aeronáutica e automóvel, e não tratar os compósitos de fibra de carbono e resina simplesmente como mais uma parte metálica numa estrutura, pois tal seguramente não levará aos melhores resultados a nível de desempenho. É na resolução deste tipo de desafios que um Engenheiro de Materiais será uma mais-valia!

É com otimismo que se observa que a indústria da construção aeronáutica está bem ativa em Portugal, com a implantação da Embraer em Évora, entre outros casos, pelo que se pensa que haverá uma simbiose entre os futuramente formados Engenheiros de Materiais e a Indústria Aeronáutica, ou qualquer outra indústria relacionada com os transportes, no sentido da implementação dos materiais compósitos em novas construções.

Os materiais são a base para responder aos novos desafios da Sociedade. Todos os materiais, desde que devidamente processados e selecionados, serão candidatos a dar forma ao nosso futuro. Tal estará só dependente dos conhecimentos e imaginação dos Engenheiros de Materiais que trabalharão em equipas multidisciplinares de desenvolvimento de produto!

Referências:

[1] M. Miodownik, *A Vida Secreta dos Materiais*, Editorial Bizâncio, Lisboa, 2015.

[2] https://www.youtube.com/watch?v=6Cf7IL_eZ38, acedido em 12/01/2016.

[3] Ana C. Marques, Rui M. Almeida, Amath Thiema, Himanshu Jain, "Sol-gel derived glass scaffold with high pore interconnectivity and enhanced bioactivity", *J. Mater. Res.* 24, No. 12 (2009) 3495-3502

[4] M. Lee, *Remarkable Natural Material Surfaces and Their Engineering Potential*, Springer, Ed. M. Lee, Switzerland, 2014.

[5] http://www.boeing.com/commercial/aeromagazine/articles/qtr_4_06/article_04_2.html, acedido em 12/01/2016.

E Se Eu Te Disser que Podes Carregar o Teu Telemóvel em 30 Segundos?

M.F. Montemor

Centro de Quimica Estrutural (CQE), Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa

Carregar o telemóvel, ou o computador em 30 segundos? Isso era muito bom. Sempre que precisamos de carregar o telemóvel, ou o computador demora sempre umas horas e é preciso encontrar uma tomada elétrica disponível. E o complicado é que é preciso esperar! O ideal seria mesmo ligar o carregador, esperar 30 segundos e já está. Será possível? Talvez seja, mas para isso precisamos de entender algumas coisas e precisamos de fazer muita investigação científica.

Armazenar energia:

Armazenar energia é uma atividade corrente no nosso dia-a-dia. Quase que não damos por isso, mas o nosso telemóvel, iphone, computador e outros equipamentos, de que tanto gostamos e que achamos imprescindíveis na nossa vida, precisam de um dispositivo de armazenamento de energia para funcionar. Sem esse dispositivo, nada feito.

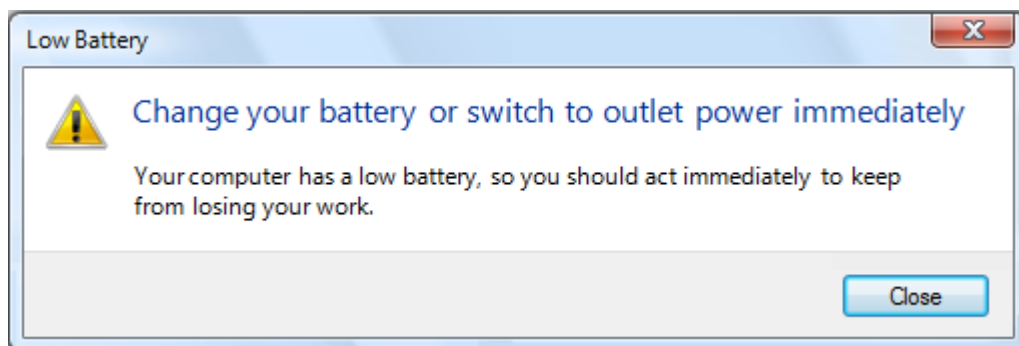


Figura 1 – Será que vou conseguir escrever o resto do meu texto?

Hoje em dia existem dois dispositivos muito importantes para armazenar energia num dispositivo eletrónico:

- as baterias, que convertem energia química em energia elétrica, nomeadamente as baterias de ião lítio, que demoraram algumas horas a carregar completamente e que fornecem carga durante várias horas ou mesmo dias.
- os supercondensadores que carregam nalguns segundos ou minutos, mas que descarregam muito depressa. Existem dois tipos de supercondensadores: os puramente electrostáticos que funcionam graças a processos físicos reversíveis e os redox que incluem reações químicas.

Tanto as baterias como os supercondensadores redox são classificados como dispositivos eletroquímicos e fornecem energia graças a reações químicas reversíveis que ocorrem nos seus elétrodos.

As baterias asseguram a carga de que necessitamos para o funcionamento regular dos dispositivos eletrônicos enquanto os supercondensadores asseguram certas funcionalidades, como por exemplo o flash ou certas funções de áudio, que exigem que a energia seja fornecida rapidamente.

Para caracterizar um dispositivo de armazenamento de energia é preciso conhecer a densidade de energia, que representa a quantidade de energia por unidade de volume que se consegue armazenar nesse dispositivo e a densidade de potência que representa a potência disponível por unidade de volume. Os dispositivos eletrônicos modernos requerem uma densidade de energia elevada para funcionarem durante muito tempo mas, ao mesmo tempo, certas funções requerem que a energia seja fornecida muito rapidamente, ou seja necessitam de uma densidade de potência elevada.

Outro parâmetro muito importante na caracterização de dispositivo de armazenamento de energia por via eletroquímica é o número de cargas/descargas que estes dispositivos conseguem suportar. Em geral as baterias vão perdendo capacidade à medida que vão sendo carregadas e descarregadas e a bateria vai ficando cada vez mais “fraca”. Com o tempo degrada-se, requer cargas frequentes e acaba por não conseguir alimentar o equipamento. Os supercondensadores eletrostáticos e do tipo redox podem ser carregados e descarregados milhares de vezes com perdas de capacidade muito pequenas. Na prática as baterias e os supercondensadores possuem características distintas que se complementam, e muitos dos nossos equipamentos eletrônicos utilizam ambos os dispositivos para explorarem as características mais vantajosas de cada um deles.

Muitos dos iPhones modernos utilizam uma bateria que assegura o funcionamento regular e supercondensadores que asseguram várias funcionalidades como por exemplo o áudio e os LEDs do flash. Esta combinação permite otimizar o funcionamento do nosso equipamento eletrônico, mas ainda assim a bateria requer tempos de carga relativamente longos.

Armazenar energia e utilizar de forma racional essa energia tornou-se um hábito no nosso dia-a-dia. E nós nem damos por isso. Apenas queremos que as nossas coisas funcionem bem e depressa e que não falhem quando mais precisamos delas.

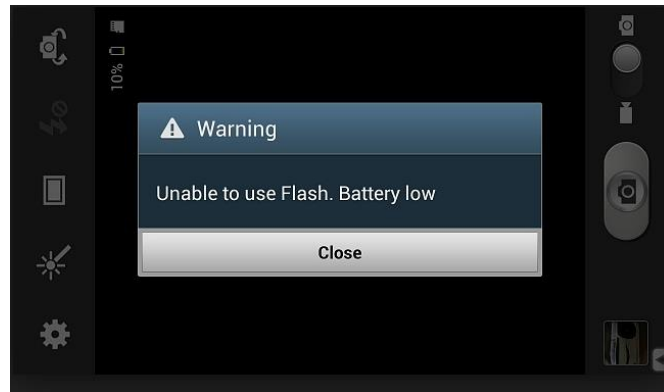


Figura 2 – A mensagem de que não gostamos quando queremos tirar uma foto

No IST fazemos muito trabalho de investigação e desenvolvimento no sentido de tornar os processos de armazenamento de energia mais rápidos, mais simples, mais eficientes e também mais fiáveis. Este trabalho visa encontrar soluções para algumas das nossas preocupações: carregar o nosso telemóvel mais depressa, aumentar o tempo de vida dos dispositivos de armazenamento de energia, assegurar que a carga dura mais tempo e que nada falha quando usamos a câmara, fazemos um vídeo, tiramos uma foto, jogamos ou ouvimos música.

Qual é o segredo para armazenar energia numa bateria ou num supercondensador redox?

Os componentes essenciais nestes dispositivos são os eléctrodos que são constituídos por uma folha metálica, que assegura a circulação da corrente eléctrica, e que se encontra coberta por materiais nanoestruturados, electroquimicamente ativos que convertem a energia química em energia eléctrica. No IST temos vindo a desenvolver novos materiais que permitem armazenar em cerca de 30 minutos uma quantidade de energia suficiente para fazer funcionar um dispositivo de armazenamento de energia durante algumas horas. Estes materiais são compostos por misturas de metais de transição como Níquel, Manganês e Cobalto, que formam óxidos e hidróxidos que conseguem gerar e armazenar uma quantidade de energia equivalente a uma bateria comercial. Por outro lado estes materiais fabricados no IST conseguem fornecer rapidamente essa energia, possuindo uma densidade de potência próxima dos supercondensadores, isto é permitem que a energia acumulada seja fornecida de forma rápida quando necessário. Podem também ser carregados e descarregados consecutivamente por mais de 10000 vezes, com uma perda mínima de capacidade. São uma classe de materiais, que devidamente integrados num dispositivo, permitem combinar as melhores características de uma bateria com as melhores características de um supercondensador.

Na figura 3 estão representadas algumas imagens dos materiais desenhados, produzidos e testados no IST como eléctrodos para armazenamento de energia.

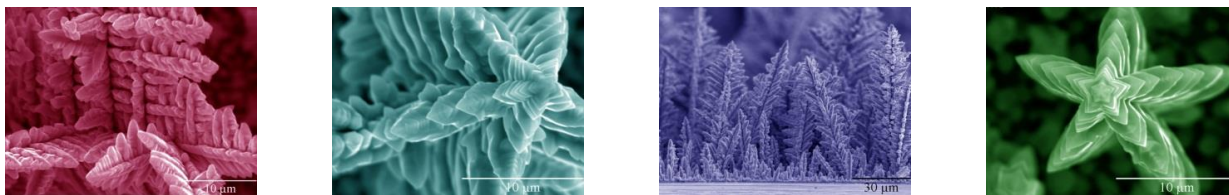


Figura 3 – Ligas de Ni - Co fabricadas no IST e que podem ser utilizados para armazenar uma quantidade de energia equivalente a uma bateria de chumbo.

Os óxidos e hidróxidos de Ni, Co e Mn possuem vários estados de oxidação e conseguem ser oxidados e reduzidos muito facilmente, e de forma reversível, gerando ou consumindo electrões nesses processos. Quando oxidados, produzem electrões (são descarregados) que vão ser alimentar o nosso equipamento. Quando todas as reações de oxidação cessam, o material fica “descarregado”. Pode-se então começar a carregar. Nesta situação o material reduz-se de modo a armazenar os electrões que lhe são fornecidos. Fica então carregado e pronto a usar. Este processo pode-se repetir por alguns milhares de ciclos.

Estes materiais podem ser utilizados para construir dispositivos de armazenamento de energia que carregam bem mais depressa que uma bateria convencional e que conseguem armazenar uma quantidade de energia elevada para fazer funcionar um equipamento electrónico ou um motor eléctrico durante várias horas.

Estes materiais à base de óxidos metálicos podem ser projectados e produzidos de modo a combinar misturas de vários óxidos e hidróxidos de metais distintos, com morfologias e estruturas muito distintas (ver figura 4 e 5), conseguindo-se maximizar a sua capacidade de armazenamento de carga, o tempo de carga e descarga e a densidade de potência. Podemos ainda combinar estes óxidos e hidróxidos metálicos com materiais não metálicos, como nanoespumas de carbono, que permitem aumentar bastante a densidade de potência do dispositivo de armazenamento de energia e diminuir significativamente (para alguns minutos) o tempo de carga.

Todas as tecnologias utilizadas para a produção e funcionamento destes materiais são amigas do ambiente e não envolvem espécies químicas ou solventes que causem danos à saúde humana ou ao ambiente.

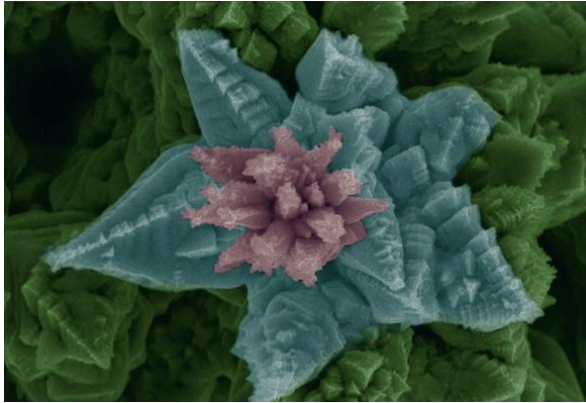


Figura 4 – Espumas de Zn para armazenar energia

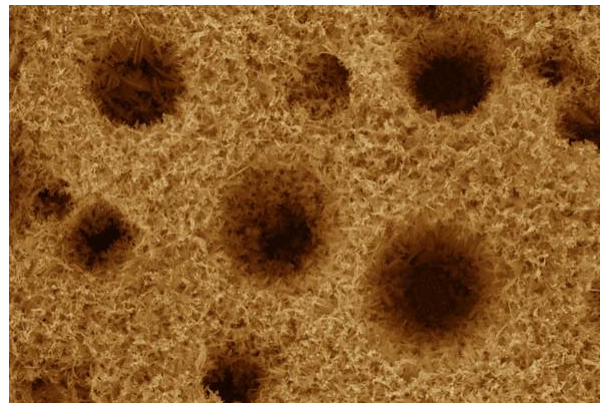


Figura 5 – Espumas de Ni-Cu para armazenar energia

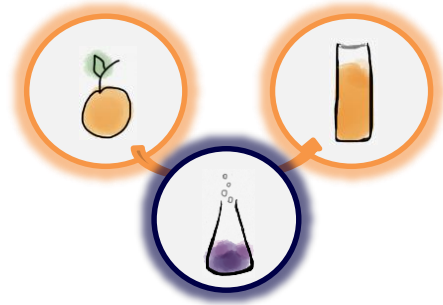
Estamos assim no bom caminho, isto é conseguimos carregar em menos de 30 minutos um dispositivo que consegue trabalhar várias horas. Ainda estamos um pouco longe dos 30 segundos mas vamos no bom caminho. Existem muitos laboratórios a trabalhar nesta direção e, com o esforço de todos, carregar o telemóvel em muito pouco tempo pode tornar-se uma realidade em breve.

Em Novembro de 2014, o jornal Daily Mirror (<http://www.mirror.co.uk/news/technology-science/technology/charge-your-mobile-phone-30-4687363>) publicou uma notícia online onde se pode ler que em 2016 será possível carregar o telemóvel em 30 segundos, assegurando que o mesmo funciona durante cerca de um dia. A tecnologia é israelita e está a ser financiada pelo multimilionário Abramovitch (o dono do Chelsea). Bom é apenas uma notícia e ainda não existem provas concretas de que funciona de forma eficiente. No entanto, é uma antecipação de grandes novidades para um futuro próximo, pois existem muitos sinais promissores em consequência das tecnologias e novas combinações de materiais que estão a ser desenvolvidas em muitos laboratórios por esse mundo fora.

O Papel da Engenharia Química e da Engenharia Biológica na Produção de Bebidas não Alcoólicas à Base de Fruta

Ana Martinho

Sumol+Compal Marcas, S.A.



A Engenharia Química e a Engenharia Biológica estão presentes ao longo de toda a cadeia de produção de bebidas não alcoólicas à base de fruta. Sem elas o fabrico industrial de bebidas seria mesmo... impossível! Vamos descobrir porquê!

1 - Cultivo e Conservação da Fruta



Pesticidas e Fertilizantes

Uma das formas de cultivar e conservar fruta em grande escala é através da aplicação de produtos químicos que ajudam ao crescimento das árvores e à produção de frutos saudáveis.

Utilizam-se fertilizantes para adubar e fertilizar os solos, tornando-os mais ricos para as culturas. Os pesticidas evitam que as plantações sejam afetadas por pragas de insetos ou microrganismos que as possam vir a estragar, causando transtornos e prejuízos para os produtores.

O Engenheiro Químico e o Engenheiro Biológico têm um papel fundamental na Indústria Química, estudando e desenvolvendo os produtos químicos adequados para cada situação.

2 – Formulação de Bebidas

Ingredientes

Alguns dos ingredientes que compõem as bebidas, como os aromas, o ácido cítrico, os antioxidantes, estabilizantes, etc, podem ter uma origem natural ou podem ser sintetizados quimicamente. Em qualquer dos casos, o seu desenvolvimento e a sua produção pode estar a cargo de um Engenheiro Químico ou de um Engenheiro Biológico.



CO₂ – Carbonatação

Um dos ingredientes que compõe as bebidas com gás é o dióxido de carbono. Se a Indústria Química não produzisse este gás, não seria possível haver bolinhas nos refrigerantes!

3 – Tecnologia das Embalagens



PET, Cartão, Vidro e Latas

Já repararam na quantidade de diferentes formatos de embalagens de bebidas que existem numa prateleira de supermercado?

Os materiais de que são feitas as embalagens dependem do fim a que se destinam e da adequabilidade às preferências dos consumidores. As embalagens podem ser de vidro, de alumínio, de plástico ou ainda de cartão Tetra Pak.

Para além disso, as embalagens podem ser compostas por apenas um material, como é o caso do vidro, ou podem ser complexas, como o caso do cartão Tetra Pak, que é constituído por 3 materiais diferentes: cartão, alumínio e polietileno. Juntam-se assim vários tipos de indústria: a do papel, a vidreira, a metalúrgica e ligada a todas elas, a Indústria Química, onde o trabalho de um Engenheiro Químico e de um Engenheiro Biológico é imprescindível!

4 – Estabilidade das Embalagens

Azoto

O Azoto é adicionado às embalagens na fase final de embalamento com dois objetivos:

1. Conferir rigidez e estrutura à embalagem, evitando que esta se deforme facilmente.
2. Substituir o ar que fica entre a superfície da bebida e o topo da embalagem. Desta forma evita-se a presença de oxigénio nessa zona e previnem-se fenómenos de oxidação dos compostos da fruta por via da exposição ao oxigénio.

Estas duas utilizações só são possíveis porque o Azoto é um gás inerte, ou seja, não reage com a bebida, nem com o material de embalagem.



5 – Controlo de Qualidade e Desenvolvimento do Produto



Reagentes e meios de cultura

Muitos dos procedimentos de Controlo de Qualidade realizados na Indústria Alimentar e em especial na indústria de bebidas não poderiam existir se não existissem reagentes químicos de laboratório para fazer análises químicas e meios de cultura para fazer análises microbiológicas.

É através destes procedimentos e análises que nos certificamos que as bebidas estão em conformidade com os padrões de qualidade e que são seguras para serem consumidas pelo consumidor.

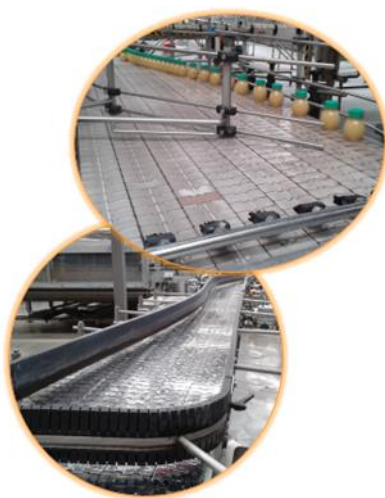
Gases para equipamentos

É muito importante garantir que a fruta utilizada na produção das bebidas cumpre os limites legais de teores pesticidas e que o teor de Vitamina C, cafeína ou edulcorantes que se declaram no rótulo também é cumprido. Mas como é que este tema se relaciona com os gases para equipamentos?

Muitos dos equipamentos que se utilizam hoje em dia para fazer este tipo de análises só funcionam se estiverem a ser alimentados por gases como o Azoto, o Hélio e Ar Comprimido, produtos que podem ser produzidos sob a supervisão de um Engenheiro Químico ou um Engenheiro Biológico!



6 - Transporte de embalagens nas linhas de produção



Lubrificação de transportadores

Depois de a bebida ser cheia dentro da respetiva embalagem é muito importante transportá-la para outros pontos do processo onde ela possa ser devidamente acondicionada juntamente com as restantes e transportada para os clientes.

Para que as embalagens cheguem ao próximo ponto do processo com eficácia, as linhas que as transportam têm de ser lubrificadas para que se desloquem sem tombar ou ficar presas nalgum ponto. Todos os lubrificantes utilizados são feitos à base de agentes tensoativos que reduzem o atrito entre a embalagem e o transportador. Estes lubrificantes são produtos químicos produzidos pela Indústria Química.

7 - Higienização das linhas de produção

Produtos químicos para higienização de linhas e equipamentos

Entre a produção de bebidas com diferentes sabores e ingredientes é necessário limpar e higienizar as linhas e equipamentos que estiveram a ser utilizados, de forma a evitar misturas de diferentes bebidas e contaminações cruzadas.

Para isso é necessário utilizar produtos químicos como detergentes à base de compostos alcalinos, outros à base de compostos ácidos e ainda desinfetantes. Os primeiros limpam as sujidades orgânicas, os segundos limpam as sujidades inorgânicas, para evitar, por exemplo, incrustações calcárias e os últimos eliminam os microrganismos que fiquem nas superfícies dos equipamentos.

Para estudar, desenvolver e produzir este tipo de produtos químicos são fundamentais os conhecimentos de um Engenheiro Químico ou de um Engenheiro Biológico.



As Microalgas, a Biotecnologia e o Futuro do Sector

Diana Fonseca

A4F - Algae For Future

Campus do Lumiar, Ed.E, R/C, 1649-038 Lisboa

As microalgas

As microalgas constituem um sistema biológico bastante eficiente na transformação da energia solar em compostos orgânicos, através da fotossíntese. Podendo ser cultivadas nos mais diversos locais, desde os pólos ao mais inóspito deserto, as microalgas poderão ser uma fonte de proteína para populações que habitam locais onde a agricultura tradicional não é viável.

Certas microalgas, quando cultivadas em condições apropriadas, podem duplicar a sua biomassa diariamente, e algumas espécies podem produzir matéria seca com mais de 60% de lípidos. Quando comparadas com as plantas superiores, as microalgas apresentam melhores taxas de crescimento do que estas, não sendo tão dependentes das variações sazonais. O facto destes microrganismos se reproduzirem normalmente, por simples divisão binária, não apresentando na maioria dos casos estágios sexuais diferenciados, permite que se complete um ciclo celular em poucas horas. Este facto, aliado à sua relativa simplicidade, torna as microalgas organismos alvo de novas tecnologias no âmbito do melhoramento genético e biotecnologia.

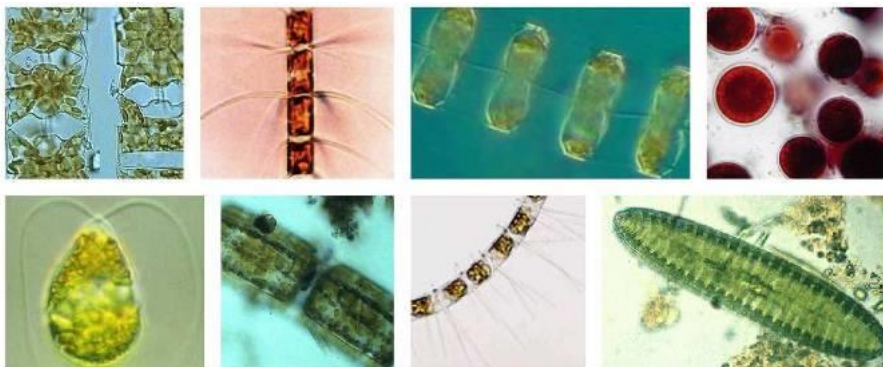


Figura 1. Alguns exemplos de microalgas fotografadas ao microscópio.



Figura 2. Aspecto macroscópico de uma cultura de microalgas em cultivo: as microalgas crescem em suspensão aquosa, numa solução composta por nutrientes inorgânicos necessários ao seu crescimento, como nitrato, fosfato, etc.

Fotossíntese

A fotossíntese consiste na conversão da energia da luz em energia química. Com efeito, na presença da luz, dióxido de carbono (CO_2) e água em abundância, as plantas e outros organismos protistas têm a capacidade de produzir oxigénio. Dessa forma os átomos de carbono, provenientes do CO_2 são incorporados em moléculas de açúcar, aminoácidos e outros compostos. O processo de fotossíntese pode ser resumido numa breve reacção representada na Figura 3. As microalgas, tal como as plantas superiores, são organismos capazes de, através das fotossíntese, converter CO_2 , radiação solar e nutrientes inorgânicos em compostos orgânicos.

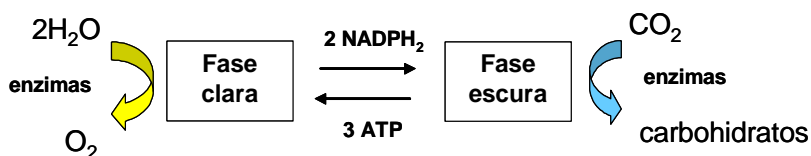


Figura 3 - Resumo esquemático dos principais produtos formados durante a fase clara e escura da fotossíntese.

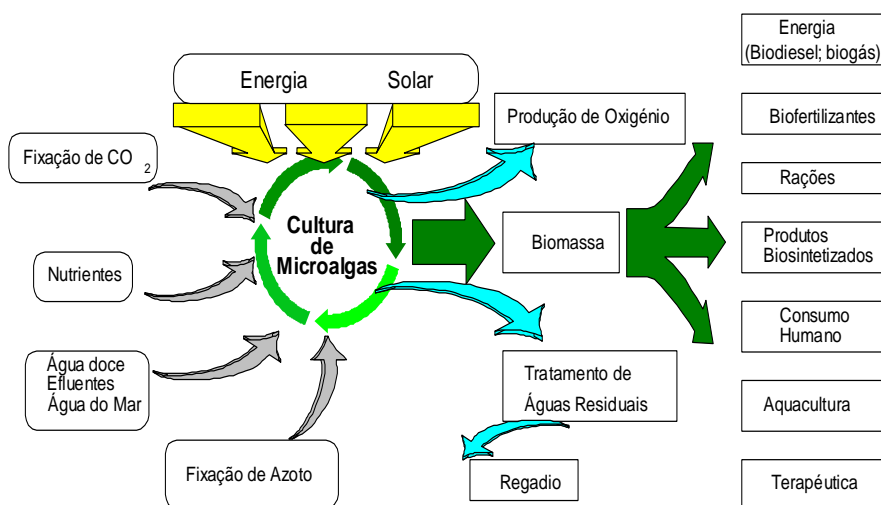


Figura 4 - Diagrama esquemático das necessidades e produtos de uma cultura de microalgas.

São necessários 10 fótons de luz para fixar uma molécula de CO₂ em hidratos de carbono o que corresponde a uma necessidade energética de 475 KJ por cada mole de CO₂ fixa. Dado que os fótons da PAR (Photosynthetic Active Region) do espectro solar têm um valor energético de 217 KJ por mole, a eficiência máxima teórica da conversão de luz solar em energia química é: $475 \text{ KJ} / (217 \text{ KJ} \times 10 \text{ fótons}) = 22\%$. No entanto como de toda a luz solar que atinge a superfície do planeta, somente 45% está contida no espectro da PAR, a eficiência máxima de conversão da totalidade da radiação solar em energia química, através da fotossíntese será: 22% (eficiência termodinâmica) \times 45% (PAR no espectro solar) = $9,9\%$. Somente 10% da energia solar recebida pode ser convertida em energia química. O controlo da eficiência fotossintética das culturas de microalgas é talvez o aspecto que requer mais conhecimento da globalidade do processo, e terá de se ter em consideração quando se pensa e desenha qualquer sistema produtivo.

Neste regime de crescimento das microalgas, através da fotossíntese, o conceito da biotecnologia que é aplicada é basicamente o mesmo da agricultura convencional; utilização da capacidade fotossintética do organismo para a produção de biomassa a ser utilizada como fonte alimentar, energética e de produtos químicos.

Biotecnologia: processo de cultivo de microalgas

O sistema central de uma unidade de produção de microalgas são os reactores (S06. Produção), mas vários outros sistemas auxiliares são necessários para que todo o processo funcione, como são o sistema de tratamento de água (S01), sistema de adição de nutrientes (S02), sistema de adição de CO₂ (S03), sistema de produção de inoculo no laboratório (S04), sistema de *scale-up* das culturas no exterior (S05), sistema de termorregulação dos cultivos (S07), sistema de colheita das microalgas (S08), sistema de processamento da biomassa (S09), sistema de tratamento de efluentes (S10), e os sistemas auxiliares de tratamento de dados e controlo e supervisão (S11 e S12). Descrevemos de seguida alguns dos sistemas nos quais a engenharia química tem uma aplicação mais relevante.

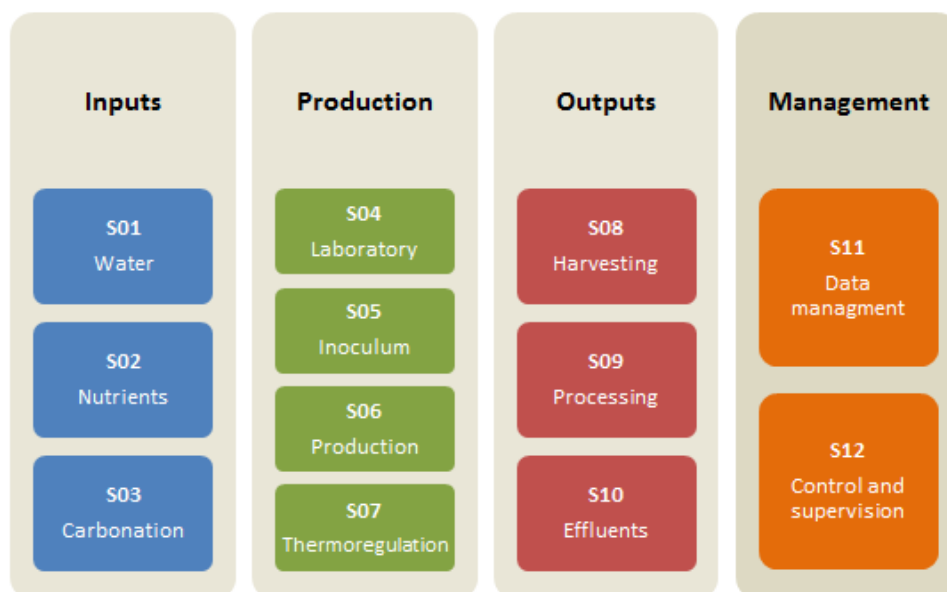


Figura 5 - Diagrama esquemático dos vários sistemas que compõem uma unidade de produção de microalgas.

S01. Sistema de tratamento de água

As microalgas podem ser produzidas em água doce, água salgada ou água hipersalina. É crucial para a eficiência da produção que a água utilizada no cultivo seja tratada de forma a eliminar a matéria orgânica existente, outros organismos, ou até excesso de alguns compostos inorgânicos. Os tratamentos utilizados são os tratamentos convencionais de tratamento de águas de consumo, como:

- Tratamento químico (cloro, ozonização)
- Tratamentos físicos (filtração, UV)
- Tratamento biológicos (filtros biológicos)

S02. Sistema de adição de nutrientes

Os requisitos inorgânicos do cultivo de microalgas são muitos similares à agricultura, e as soluções utilizadas não passam de fertilizantes com uma composição específica e otimizada para a espécie de microalga em cultivo. Os nutrientes necessários em maior quantidade, macronutrientes, são o nitrato e o fosfato, aos quais são adicionados vários outros micronutrientes como ferro, zinco, magnésio, cobre, etc.

A solução de nutrientes adicionada ao cultivo pode ser adquirida externamente, ou então preparada na unidade de produção de microalgas, recorrendo a técnicas convencionais de produção de soluções à escala industrial, com reactores agitados e aquecimento por serpentina, sistema de dosagem e alimentação automática dos nutrientes, e sistemas de medição de parâmetros da solução e sua correcção automática, como por exemplo o pH.

S03. Sistema de adição de CO₂

No regime autotrófico de crescimento as microalgas são capazes de assimilar o carbono presente no CO₂ que é adicionado ao meio de cultivo. A fonte de CO₂ utilizada é normalmente CO₂ puro e na forma líquida, pressurizado, não necessitando de tratamento antes da adição. Ele é injectado directamente nos reactores de produção de microalgas, a uma pressão de cerca de 2 bar.

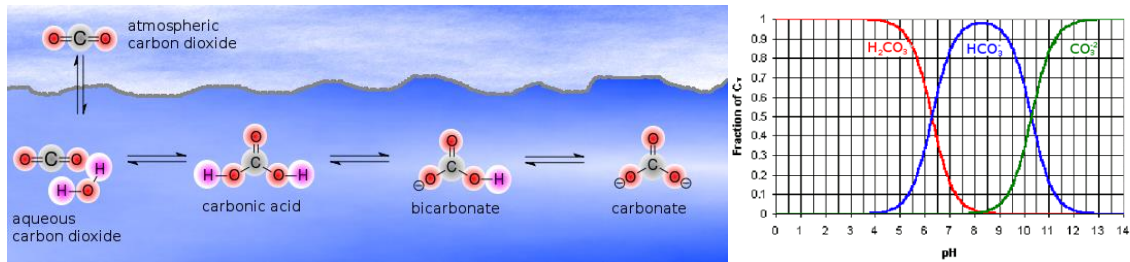


Figura 6 – Sistema de equilíbrio do ácido carbónico.

O pH das culturas é o parâmetro que nos permite regular a adição de CO₂. Quando dissolvido na solução aquosa o CO₂ toma a forma de ácido carbónico, baixando o pH da cultura. Uma vez assimilado pela microalga deixa de estar presente no meio e o pH da cultura sobe, indicando que é necessária a adição de mais CO₂. O pH das microalgas é normalmente mantido entre os 7 e os 9, mas este valor depende de espécie para espécie.

A fonte de CO₂ pode também ser um gás de combustão resultante das emissões de algumas indústrias, como a refinação ou a produção de cimento. Neste caso o gás não é puro, tem vários contaminantes que devem ser removidos do meio antes da injeção como NO_x e SO_x, e tem um elevado teor de humidade. Os tratamentos normalmente aplicados no tratamento deste tipo de gases para utilização no cultivo de microalgas são por exemplo coalescedores para eliminar a água presente, filtros de carvão ou de membranas para remoção de contaminantes, etc.

S06. Sistema de produção

Actualmente existem vários tipos de fotobiorreactores, sendo cada tipo apropriado para a produção de diferentes tipos de microalgas. Em cada um deles a produção dos níveis de biomassa e de co-produtos de microalgas está otimizada. O *design* de fotobiorreactores é uma área de investigação fundamental no campo da biotecnologia, na qual se aliam as qualidades da matéria-prima às mais modernas tecnologias com o objectivo de otimizar a rentabilidade da produção, proporcionando ainda uma melhor qualidade e segurança do produto final. Os reactores de produção de microalgas encaixam em duas categorias principais: abertos ou fechados. As duas tecnologias mais utilizadas são os raceways (sistemas abertos) e os fotobiorreactores tubulares (sistemas fechados).



Figura 7 – Reactores de produção de microalgas: a) Raceway convencional, b) Raceway Cascata desenvolvido pela A4F e c) Fotobioreactores tubulares instalados pela A4F numa das maiores unidades de produção de microalgas do mundo.

S08. Sistema de colheita das microalgas

Durante o cultivo de microalgas o número de células vai aumentado, até se chegar a uma concentração limite a partir da qual a radiação não consegue penetrar na cultura, e as células passam a estar privadas da radiação necessária. Nessa altura a cultura é colhida, e a água é removida. A cultura consiste numa solução aquosa com células de microalgas em suspensão, e vários processos podem ser utilizados neste passo, como são a filtração por membranas (microfiltração), a centrifugação, a sedimentação, a floculação, a flotação por ar dissolvido, etc.



Figura 8 – Tecnologias utilizadas na concentração de microalgas: a) centrifugação, b) filtração por membranas e c) flotação por ar dissolvido.

S09. Sistema de processamento da biomassa

O processamento da biomassa (*downstream processing*) após concentração é totalmente definido pela sua aplicação final. O objectivo pode ser utilizar toda a biomassa directamente em pasta, por exemplo para alimentação de peixes (aquacultura). Quando utilizada na alimentação humana, o produto utilizado é normalmente um pó de microalgas, obtido por spray-drying, secagem solar, freeze drying, etc. Os produtos finais mais utilizados são então a pasta e o pó de microalgas, e os extractos de compostos de valor acrescentado.



Figura 9 – Produtos finais da produção de microalgas: a) pasta, b) pó e c) extractos.

Quando se pretende extrair um produto de valor acrescentado que a microalga produz, como são exemplos a astaxantina ou o beta-caroteno, e vários outros produtos utilizados na indústria farmacêutica, nutracêutica e química, os processos utilizados podem passar pela extracção supercrítica, extracção com solventes, etc.



Figura 10 – Tecnologias aplicadas no downstream processing: a) extracção supercrítica e b) extracção com solventes.

Além do beta-caroteno produzido pela microalga *Dunaliella salina*, comercializado há mais de 20 anos, outros antioxidantes como a astaxantina e, mais recentemente a luteína, são comercializados em comprimidos de suplementos alimentares. As microalgas são também uma fonte importante de vitaminas - A, B1, B2, B6, B12, C, E, ácido nicotínico, biotina, ácido fólico e ácido pantoténico que contribuem para a melhoria do valor nutricional da biomassa algal.

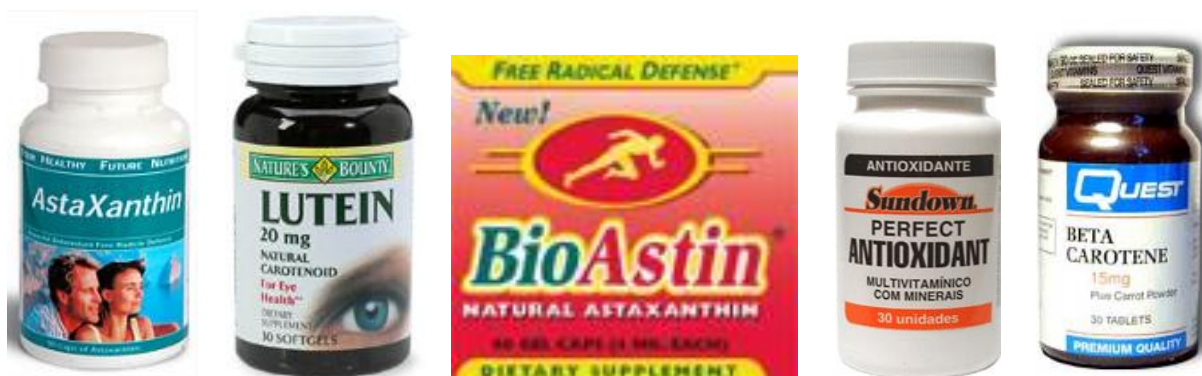


Figura 11 - Suplementos antioxidantes com origem em microalgas.

Uma das aplicações mais estudadas actualmente é a utilização das microalgas para produção de biocombustíveis. Como exemplo, certas microalgas podem atingir valores muito elevados de lípidos,

matéria-prima para a produção de biodiesel. Actualmente o preço dos biocombustíveis não é suficiente para rentabilizar esta aplicação, face aos custos de investimento e operação actuais da produção de microalgas. Os vários esforços no desenvolvimento da tecnologia para baixar estes custos será crucial para o rápido sucesso desta aplicação.

O futuro do sector

As microalgas vão desempenhar no futuro um papel muito importante como fonte de alimento e energia, numa economia baseada em produtos derivados da biotecnologia. Elas podem ser eficientemente cultivadas em locais não apropriados para a agricultura convencional e onde a natureza não é afectada. Para atingir rentabilidade elevada do cultivo de microalgas, a tecnologia deve ser otimizada de forma a serem atingidas maiores produtividades, e o custo da tecnologia tem de baixar face aos valores actuais. A aplicação de uma lógica de biorefinaria, isto é, o aproveitamento de todos os compostos das microalgas e uma integração otimizada dos recursos necessários, irá também ter um papel importante no aumento de potencial desta tecnologia.

Literatura recomendada

Borowitzka, M et al. 1999. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *J. Biotech.* 70:313–321.

Chen C-Y, Yeh K-L, Aisyah R, Lee D-J, Chang J-S. 2011. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresour. Technol.* 102:71–81.

Harun R, Singh M, Forde GM, Danquah MK. 2010. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14:1037–1047.

Lee Y-K. 2001. Microalgal mass culture systems and methods : Their limitation and potential. *J. Appl. Phycol.* 13:307–315.

Spolaore, Pauline, et al. 2006. Commercial applications of microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering. ScienceDirect*, Vol. 101, 2.

Spolaore, P et al. 2006. Commercial applications of microalgae. *J. Biosci. Bioeng.* 101:87–96.

Tredici, M. R. 2004. Mass production of microalgae: photobioreactors. *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology.* Blackwell Publishing.

Tredici, Mario R. 2010. Photobiology of microalgae mass cultures: understanding the tools for the next green revolution. *Biofuels. Future Science*, Vol. 1, 1.

Desafios da Engenharia Química na Refinação do Petróleo

Bruno Fonseca Duarte Santos

Refinaria de Sines | Galp Energia

Apartado 15, 7520-952 Sines

As refinarias de petróleo enfrentam um conjunto de desafios financeiros, operacionais, ambientais e de mercado. Estes desafios obrigam a que as refinarias tenham de proceder continuamente à procura de soluções para a melhoria e otimização dos seus processos, o que lhes permite serem mais eficientes e reduzir o desperdício.

Algumas melhorias que ocorreram nos últimos anos na Refinaria de Sines, com vista a permitir o objetivo da melhoria contínua e aumento da competitividade desta instalação industrial, são apresentadas:

Redução dos consumos energéticos

As refinarias de petróleo são consumidores intensivos de energia. Em média, 50% dos custos de operação das refinarias são gastos em energia, o que faz com que seja o principal fator de dispêndio mas também uma boa oportunidade para redução de desperdício e custos.

Na Erro! A origem da referência não foi encontrada., são apresentados os custos de aquisição de energia por refinarias de petróleo nos Estados Unidos da América, que em 2001 atingiram cerca de sete mil milhões de dólares. Os combustíveis adquiridos e gerados nas refinarias são maioritariamente usados nos fornos e caldeiras de uma refinaria para aquecimento de correntes processuais e geração de vapor, respetivamente.

Nestes equipamentos, o combustível é queimado na presença de excesso de ar, ocorrendo uma reação de combustão, genericamente representada pela equação 1:

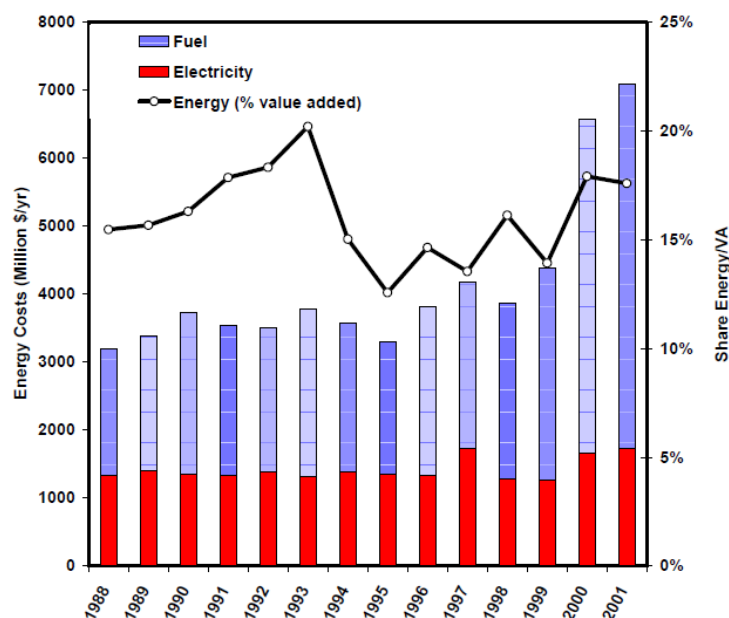
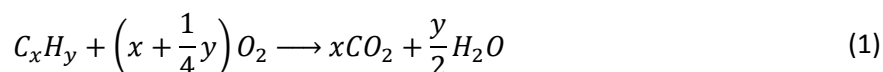


Figura 12 - Custos anuais de energia adquirida das refinarias de petróleo, excluindo consumo de energia gerada nas refinarias, nos Estados Unidos da América entre 1988 e 2001. (Worrell e Galitsky 2005)



A quantidade de excesso de ar adicionada ao forno ou caldeira deverá ser controlada de forma a obter um teor de oxigénio nos gases de combustão entre 1,5%(v/v) e 2,5%(v/v).

Um valor superior ao indicado, implicará um aumento do consumo de combustível consumido de 2 a 6%, de forma a obter a temperatura desejada. Este fenómeno ocorre porque o ar apresenta na sua composição cerca de 79% de azoto, que não entra na reação de combustão mas necessita de ser aquecido até à temperatura de operação do forno.

A Refinaria de Sines, implementou em 2014 um processo de acompanhamento do excesso de oxigénio nos gases de combustão dos seus fornos e caldeiras com o objetivo de maximizar a eficiência da queima destes equipamentos e reduzir o consumo de combustível.

Na Figura 13, é possível verificar uma redução de 4% no consumo do combustível de um forno, através da redução do excesso de oxigénio nos gases de combustão.

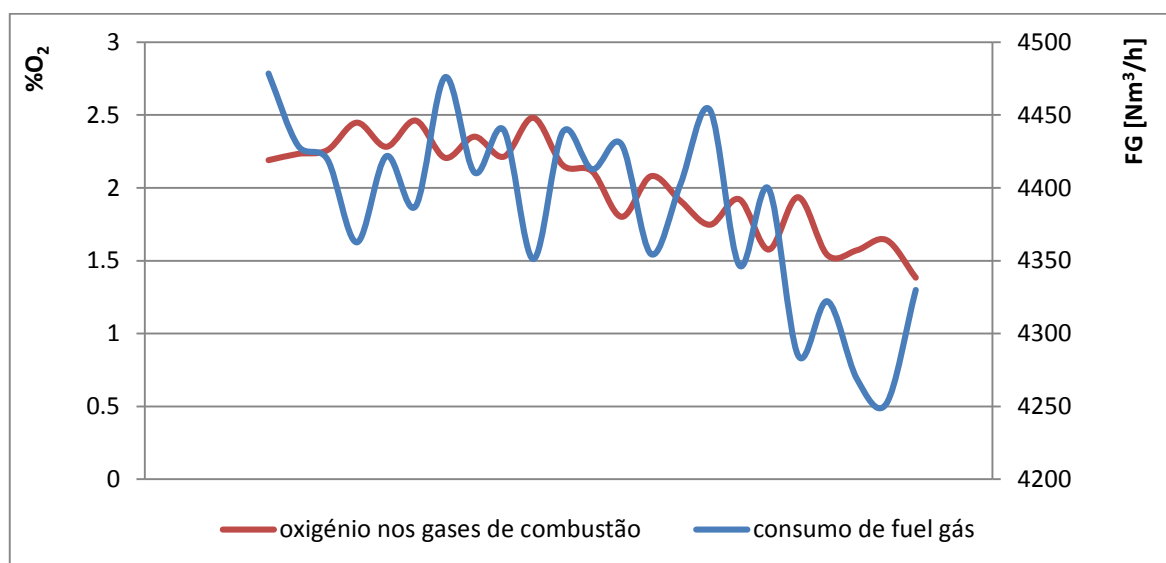


Figura 13 – Indicação do consumo de fuel gás e teor de oxigénio nos gases de combustão de um forno da Refinaria de Sines numa fase de otimização.

Identificação da contaminação de efluentes líquidos

Nas refinarias de petróleo, água e vapor são utilizados no processo para lavagem e remoção de contaminantes dos hidrocarbonetos, redução de viscosidade e melhoria do escoamento, troca de calor, entre outros. O contacto íntimo entre a água e os hidrocarbonetos produz um efluente industrial com diversos contaminantes, entre os quais sólidos suspensos, compostos fenólicos, substâncias amoniacais, sulfuretos e óleos e gorduras.

Um dos desafios inerentes a qualquer processo é o conhecimento das suas características e, no caso da produção de efluentes, a previsão do nível de contaminação e a sua origem, para que possam ser definidas as melhores tecnologias de tratamento.

A Refinaria de Sines dispõe de um sistema para acompanhamento em linha do nível de contaminação do seu efluente industrial com óleos e gorduras dissolvidas, ou seja, óleos que não podem ser removidos com recurso a sistemas de separação gravítica, como no caso dos óleos livres. Na Figura 14, é apresentada a validação feita com recurso a análises de laboratório no início de 2013.

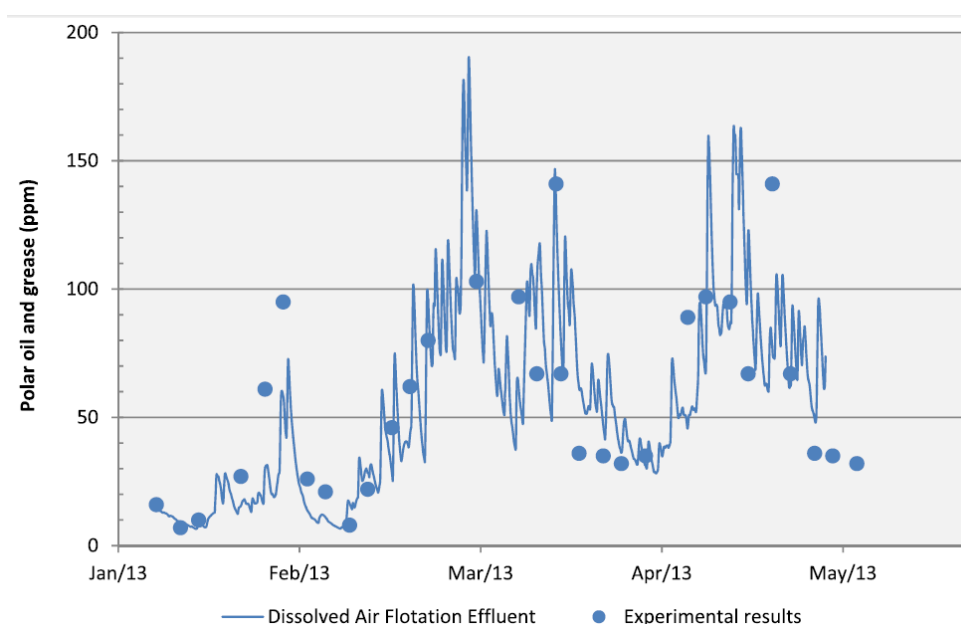


Figura 14 – Comparação da previsão do balanço de massa dinâmico no efluente à saída da unidade de tratamento do efluente para remoção dos óleos livres com dados experimentais analíticos. (Santos, et al. 2013)

Esta ferramenta é baseada num balanço de massa realizado ao circuito de efluentes da refinaria, alimentado por uma única fonte de contaminação de óleos e gorduras dissolvidos, que foi determinado através de um estudo desenvolvido (Santos, et al. 2013). No estudo efetuado verificou-se que apenas uma fonte, a soda exausta, era responsável por mais de 92%(m/m) da contaminação do efluente industrial com este poluente. A contaminação da soda exausta foi modelada matematicamente, sendo função da qualidade e quantidade do petróleo bruto processado na refinaria, como esquematicamente apresentado na Figura 15.

A demonstração e validação efetuada pelo estudo levou a um redireccionamento da corrente de soda exausta para controlo de pH no circuito de topo de uma unidade processual, a coluna de destilação atmosférica que efetua a destilação do petróleo bruto em frações de gasolina, gasóleo, queroseno, GPL e resíduo atmosférico, e evita a descarga no circuito de efluente industrial. A alteração de destino

permite reduzir significativamente a contaminação do efluente industrial e consequentemente os custos de tratamento em mais de 40% face ao ano de 2013.

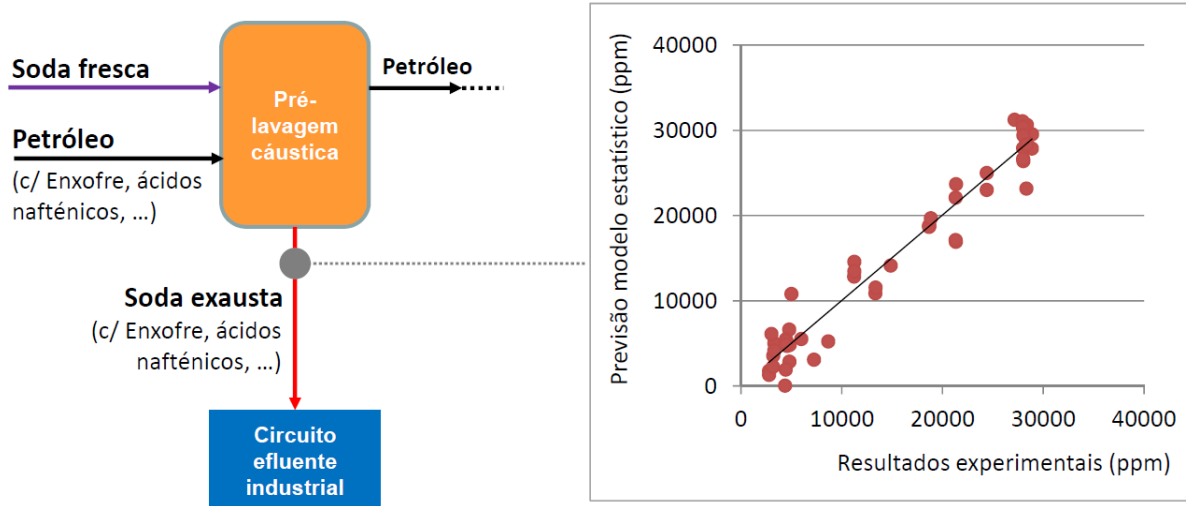


Figura 15 – Esquema da unidade produtora de soda exausta e apresentação da comparação entre o resultado da modelação matemática da contaminação da soda exausta e os resultados analíticos.

Bibliografia

Galp Energia, www.galpenenergia.com

Santos, Bruno, Cláudia F. Galinha, João G. Crespo, Maria António Santos, e Svetlozar Velizarov. «Prediction of polar oil and grease contamination levels in refinery wastewater through multivariate statistical modeling.» *Separation and Purification Technology*, 2013: 51-57.

Worrell, Ernst, e Christina Galitsky. *Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for Petroleum Refineries*. Berkeley: Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, 2005.

Conversas à Volta de um Filme

Na primeira parte da visita aos [Laboratórios Abertos 2016 Júnior](#) vamos colocar um tema à discussão – Qual é o papel da química na nossa vida do dia-a-dia? Para arrancar com a discussão vai projetar-se um filme realizado pela Federchimica italiana com o título “Viver Sem Química”.

Depois deste, será visionado um Ted Ed, da autoria de Adam Jacobson, sobre Como Funcionam as Baterias. Vamos olhar para as várias reações que alimentam os nossos equipamentos, cada vez mais dependentes das fontes de energia elétrica que podemos transportar connosco. Algumas destas reações serão também demonstradas durante estas conversas, com a própria participação dos alunos presentes.

*Viver Sem Química?**

M. Abrantes^a, D. Simão^b, F. Lemos^c, M.A.N.D.A. Lemos^c,

^aGabinete de Relações Internacionais, ^bCentro de Química Estrutural, ^cCERENA

Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

É possível viver sem química? Esta é a pergunta central para a primeira parte da nossa conversa.

No filme realizado pela Federchimica Italiana, precisamente para fomentar a ideia de que a Química é imprescindível para a nossa vida quotidiana, vamos ver como muitos dos objetos que utilizamos no nosso dia-a-dia sem pensar na sua origem, têm como base um trabalho muito importante de engenheiros e cientistas ligados à área da Química: Químicos, Engenheiros Químicos, Engenheiros de Materiais, etc.

Na realidade, se fossemos “subtraindo” ao nosso ambiente todos os objetos que têm a Química por base, muito pouco sobriria...

Os medicamentos, que envolvem o trabalho de pessoas de muitas áreas, são, na realidade, na sua maior parte fabricados por reações de síntese química, delineadas por químicos orgânicos e postas em produção por engenheiros químicos através de processos muito variados. Os medicamentos chegam até nós embalados, muitas vezes em plásticos ou outros materiais que, mais uma vez, têm origem na Química e são produzidos por Engenheiros Químicos e de Materiais.

Se a Química é fulcral quando estamos doentes, não é menos importante quando não estamos. Os nossos alimentos também vêm embalados em recipientes que, na sua grande maioria, são produzidos por reações químicas que são desenhadas por Químicos e Engenheiros Químicos, obedecendo a requisitos estritos de resistência que são da responsabilidade de Engenheiros de Materiais.

*Texto já publicado no livro “Laboratórios Abertos 2015”.



Figura 1 – Embalagens de alumínio e plástico.

Os próprios alimentos são, na sua maior parte, sujeitos a processamentos do foro da Engenharia Química ou da Engenharia Biológica – por exemplo, a pasteurização e esterilização do leite ou a hidrogenação de óleos para produzir a margarina.

Mas quase tudo o que nos rodeia tem também “a mão” dos Químicos, Engenheiros Químicos, Engenheiros de Materiais, etc. São exemplo as tintas, para as paredes, os eletrodomésticos, os azulejos, as roupas, etc.; as colas que usamos para colar os azulejos às paredes, os pavimentos ao solo, os objetos partidos; as espumas que utilizamos nos colchões, os sofás, os assentos dos automóveis; as coberturas de pele sintética; os combustíveis que utilizamos nos nossos transportes e para produzir muito do calor e da eletricidade que utilizamos.

Na realidade a única conclusão que podemos tirar deste filme é que, no mínimo, a nossa vida seria muito diferente se não existissem produtos químicos.

Como Funcionam as Baterias

M. Abrantes^a, D. Simão^b, C.G. Azevedo^b, F. Lemos^c, M.A.N.D.A. Lemos^c,

^aGabinete de Relações Internacionais, ^bCentro de Química Estrutural, ^cCERENA

Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

A Química e os Materiais fabricados marcam uma presença constante na nossa vida do dia-a-dia, muitas vezes sem que nos apercebamos que as atividades que fazemos não seriam possíveis se os materiais e as reações químicas não estivessem sub-repticiamente, silenciosamente, a trabalhar.

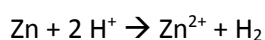
Provavelmente quando fazes uma chamada ou envias um SMS por telemóvel a última coisa que pensarias é que nenhuma destas atividades seria possível sem o suporte eficiente das reações químicas que ocorrem constantemente para produzir a eletricidade que precisamos para que o telemóvel funcione. Na realidade, esta é uma área em que a evolução tecnológica, quer ao nível das reações necessárias quer ao nível do desenvolvimento de novos materiais tem sido e continuará a ser muito rápida.

Para abordar este aspeto escolhemos como segundo filme para esta sessão um Ted Ed intitulado “Como Funcionam as Baterias”.

Esta animação fala-nos precisamente sobre a Química por trás da energia elétrica que utilizas todos os dias, a todas as horas, no teu telemóvel, portátil, etc...

A eletricidade é somente o movimento de eletrões que, ao atravessarem um circuito elétrico fornecem a energia que alimenta as nossas “atividades”. Os átomos e as moléculas são estruturas onde os eletrões existem em estados bem definidos de energia, maiores numas, menores noutras. Como tudo o resto, os eletrões têm tendência a atingir o estado de energia mais baixo possível e, portanto se lhes for dada a escolha, vão transferir-se do local onde têm maior energia para aquele onde têm menos.

Por exemplo, um eletrão que está num átomo de zinco tem um nível energético maior do que se estiver numa molécula de hidrogénio. Este simples facto faz com que se contactarmos zinco metálico com uma solução contendo iões H⁺, os eletrões terão tendência para se transferir do zinco para estes protões, através da reação (electro)química



Nesta reação dizemos que o zinco se oxida (perde eletrões) enquanto que o hidrogénio se reduz (ganha eletrões).

Este tipo de reações ocorre espontaneamente e é muito relevante para muitas atividades do dia-a-dia – é assim que se forma a ferrugem nos metais ferrosos, onde o ferro se oxida em contacto com o

oxigénio atmosférico. O conhecimento destes processos leva também, por exemplo, a que se evite a corrosão (oxidação) nos pregos de aço que utilizamos, revestindo-os, usualmente com zinco (pregos zincados), porque o zinco tem uma maior tendência para se oxidar do que o ferro e, portanto, protege-o da oxidação.

Mas há um aspeto ainda mais útil – quando um eletrão se move do zinco para o hidrogénio perde energia e, se o conseguirmos “convencer” a fazer o percurso de um lado para o outro através de um circuito elétrico, podemos aproveitar esta energia para os nossos equipamentos elétricos. Foi isto que Alessandro Volta descobriu quando fez a sua primeira pilha, embora pensasse que o eletrão era transferido do zinco para o cobre. Desde essa altura temos utilizado esta característica para alimentar a nossa necessidade de “eletricidade portátil” e todas as pilhas e baterias que utilizas são baseadas neste processo e andam há mais de um século a alimentar dispositivos portáteis, desde uma simples lanterna até ao mais sofisticado dispositivo telemóvel ou ao mais veloz automóvel elétrico.

Da próxima vez que utilizares o teu telemóvel, computador portátil ou leitor de mp3 lembra-te que são estas reações (eletro)químicas que alimentam o teu aparelho.

Depois destes dois filmes podemos tirar uma conclusão final para a questão que levantámos.

Pergunta: Qual é o papel da química na nossa vida do dia-a-dia?

Resposta: A Química está em todo o lado e praticamente todas as atividades que fazemos envolvem ou envolveram, nalguma etapa, materiais e produtos químicos que foram desenvolvidos por cientistas e engenheiros. Na realidade, nós próprios somos “reatores” químicos onde ocorrem inúmeras reações químicas responsáveis pelas nossas atividades, do movimento ao pensamento...

Uma Bateria Molhada e Outras Histórias de Eletrões

M. Abrantes^a, D. Simão^b, C.G. Azevedo^b, F. Lemos^c, M.A.N.D.A. Lemos^c,

^aGabinete de Relações Internacionais, ^bCentro de Química Estrutural, ^cCERENA

Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Hoje vamos ver algumas experiências muito simples em que os eletrões são os principais protagonistas...

A Bateria Molhada

Vamos começar por um copo de vidro contendo uma solução concentrada de um sal – o sulfato de magnésio (MgSO_4). Este sal é conhecido como Sal de Epson e pode ser encontrado em drogarias porque tem várias utilizações, desde anti-inflamatório e relaxante para a pele até laxativo. Num volume de água vamos dissolver este sal até que não seja possível dissolver mais nessa água – dizemos que a solução está saturada.

O segundo “ingrediente” da nossa experiência é uma pilha de 9 volts, que podes encontrar em qualquer supermercado ou papelaria.

Agora vamos colocar esta pilha dentro de água.

O que esperas que aconteça:

- A pilha vai explodir;
- Vão saltar faíscas dos polos da pilha;
- Vai sair gás dos polos da pilha.

O que observaste?

Assim que a pilha foi colocada dentro de água começaram a libertar-se bolinhas de gás de ambos os polos da pilha, mais do polo que está marcado como polo negativo do que do polo positivo, mas formam-se bolhas de gás em ambos os polos.

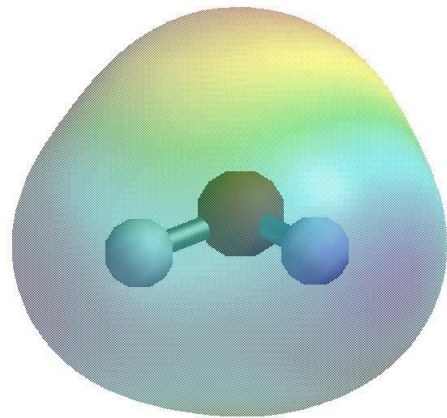
O que se está a passar?

Provavelmente já ouviste falar na eletrólise da água em muitos contextos.

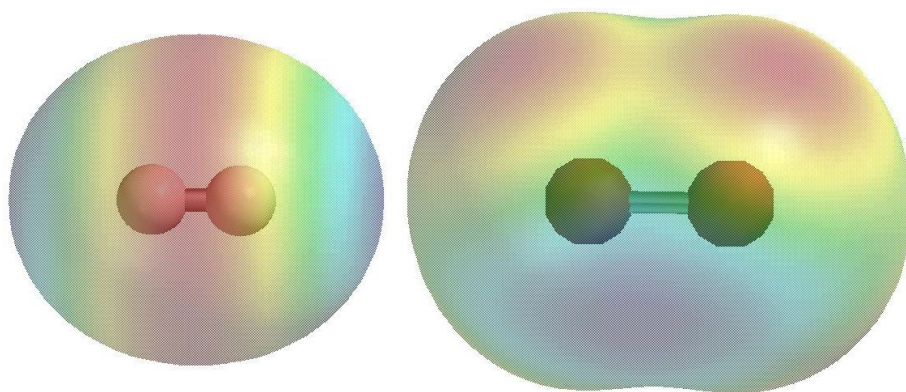
A eletrólise da água é uma experiência importante para se demonstrar que mesmo uma substância “simples” como a água é constituída por átomos, mas também é uma forma importante para a produção de hidrogénio que é muitas vezes apontado como o combustível do futuro.

A figura abaixo representa a estrutura de uma molécula de água como é vista pela ciência atual, constituída por um átomo de oxigénio ligado a dois átomos de hidrogénio.

Estes átomos encontram-se ligados porque há uma partilha de eletrões entre o oxigénio e o hidrogénio; esta partilha, no entanto, não é exatamente equitativa – o oxigénio “gosta” mais de eletrões do que o hidrogénio (diz-se que é mais eletronegativo) e, portanto, os eletrões partilhados encontram-se na realidade mais próximo do oxigénio do que do hidrogénio.

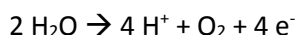
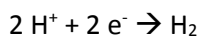


Em condições adequadas podemos separar estes átomos de forma a obter os elementos que constituem a água, o hidrogénio e o oxigénio.

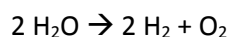


Uma das formas de o fazer é através de uma eletrólise – fornecemos eletrões aos protões e retiramos dos oxigénios e quebramos a ligação existente. Esta ação requer que se forneça energia porque o nível de energia nas moléculas separadas de hidrogénio e oxigénio é muito superior ao das moléculas de água.

Foi exatamente isto que aconteceu quando colocámos a pilha dentro de água – a diferença de potencial da pilha de 9 volt (não funciona com pilhas com menos potencial) é suficiente para “quebrar” as ligações na molécula de água e é isso que acontece de imediato. No polo negativo, onde a pilha tem “excesso” de eletrões, vamos reduzir os protões da água e vão libertar-se moléculas de hidrogénio, enquanto no polo positivo, o oxigénio da água vai deixar alguns dos seus eletrões e vai produzir-se oxigénio molecular, como o que existe no ar e que nós respiramos:



Nota que por cada molécula de oxigénio que se forma libertam-se 4 eletrões que são suficientes para produzir duas moléculas de hidrogénio. Na realidade a reação global que estamos a ver é a decomposição da água



Em que se forma o dobro do volume de hidrogénio do que de oxigénio – e por isso é que vemos muito mais bolhas a formar-se no polo negativo do que no positivo!

Então e qual é o papel do Sal de Epsom – bem, a sua função é de eletrólito. A água não é um bom condutor de eletricidade, mas se contiver iões dissolvidos estes tornam-na um excelente condutor, o que facilita a reação que queríamos fazer.

Nota que o hidrogénio que produzimos é um combustível e se houver uma faísca ou alguma fonte de calor vai voltar a recombinar-se com o oxigénio da atmosfera para produzir... bem, água outra vez, libertando uma grande quantidade de energia.

Quando ouvires falar de automóveis movidos a células de combustível ficas a saber que é esta reação que é utilizada para mover esses automóveis.

Uma Célula Eletroquímica

Vamos construir uma célula electroquímica, célula galvânica ou pilha com cobre e chumbo.

Uma vez que o potencial de redução padrão do par redox Cu^{2+}/Cu (0.337 V) é superior ao do par Pb^{2+}/Pb (– 0.356 V), o cobre é o ânodo onde se verifica a reação de oxidação (eq. 1) e o cátodo, o chumbo, onde ocorre a reação de redução (eq. 2). As duas semi-células (o cátodo e o ânodo) são ligadas por uma ponte salina para fechar o circuito.



Os eletrões fluem no circuito exterior do ânodo para o cátodo, e uma vez intervalado um voltímetro, pode medir-se a diferença de potencial da pilha:



Material

Copos; Chapas de cobre (ânodos); Chapas de chumbo (cátodos); Ponte salina; Voltímetro; Cabos de ligação

Procedimento:

Colocar a solução de $CuSO_4$ 1M num copo e mergulhar o eléctrodo de Cu . Colocar solução de $PbNO_3$ 1M num copo e mergulhar o eléctrodo de Pb . Ligar as duas semi-células através de uma ponte salina. Ligar no circuito externo um voltímetro e medir a diferença de potencial.

O Limão Elétrico

Vamos acender uma lâmpada de baixa potência (do tipo *LED*) usando um conjunto de células galvânicas (eletroquímicas) em série, constituídas por eléctrodos de cobre e de zinco e por gomos de limão como eletrólito.

Temos então duas reações principais, a oxidação do zinco – eq. 3 - e a redução de protões, que terá lugar no cátodo – eq. 4:



Dependendo das espécies disponíveis, assim as reações que se irão dar. Neste caso temos um meio ácido, pelo que a reação mais favorável é a redução do ácido - H^{+} . A solução, por sua vez, transporta carga pelo movimento de iões, pelo que é um “condutor iónico”. Uma célula produz energia, mas que por si só poderá ser insuficiente para ativar a nossa lâmpada. Assim, vamos fazer não uma, mas várias células em série. E em vez de usarmos um limão em cada célula, vamos dividi-lo em gomos, e em cada gomo construímos uma célula. A nossa lâmpada vai ser colocada em série no circuito, e através de um interruptor podemos acender ou apagar a luz.

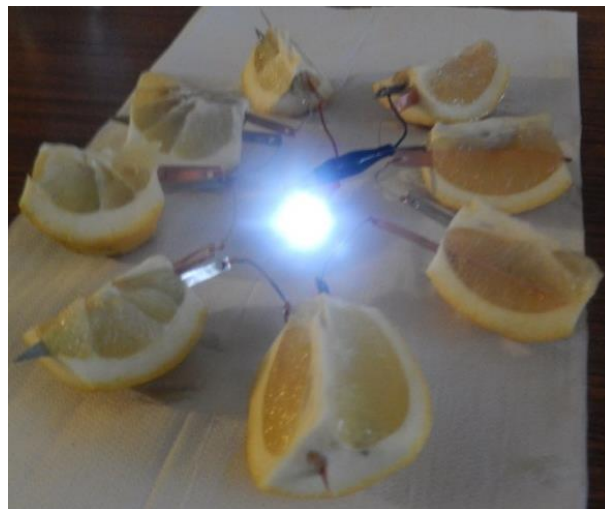


Fig. 1 - Circuito produtor de corrente a acender uma lâmpada LED.

Material

Um limão dividido em gomos; Chapas de cobre (cátodos); Chapas de zinco (ânodos)

Cabos de ligação; Lâmpada LED; Interruptor.

A laranja, o kiwi e o ananás (entre outros) podem ser também usados nesta experiência. Assim como pregos de ferro em vez das chapas de zinco. Numa loja de materiais é possível encontrar por exemplo “fitas” de cobre que podem ser usadas em vez das chapas.

Procedimento: ligar as células em série, colocando um cátodo e um ânodo em cada gomo, sem que se toquem. O ânodo de cada célula é ligado com cabo condutor ao cátodo da célula seguinte. O interruptor e a lâmpada são montados em série. Feche o interruptor e verifique se a lâmpada acende.

Experiências no Laboratório

Para ilustrar a importância central da Química e das Ciências de Materiais na compreensão do nosso Mundo e como a sua aplicação, sob a forma de Engenharia Química e Engenharia de Materiais, são fulcrais para a Economia e o Bem-Estar da Humanidade, apresentámos um conjunto de experiências interativas em que os nossos visitantes puderam participar.

Esperamos que este conjunto de experiências, desenhados por professores e alunos do Técnico tenham conseguido transmitir uma imagem de como estas disciplinas são apelativas, constituem uma excelente opção de carreira para os jovens e desempenham um importante papel no bem-estar de que gozamos em termos saúde, mobilidade e conforto.

Quimicar

Beatriz Nogueira Gomes Lobato Forte; João Miguel Casmarrinha Barras; Margarida de Gouveia Homem de Arrochela Alegria; Mariana Duarte Fino de Oliveira Costa; Sara Soares Cidraes Vieira.

Alunos do Mestrado Integrado em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Falsificação de Carvão

Procedimento Experimental

Colocar um suporte metálico a aquecer com o auxílio de um bico de bunsen. De seguida, colocar 3 colheres de orto-nitroanilina num cadinho de combustão, colocando-o em cima do suporte previamente aquecido. Após este passo, juntar o volume equivalente a meia pipeta Pasteur de ácido sulfúrico e observar a reação a ocorrer. Após alguns instantes é possível observar a formação de um polímero de cor negra.

Explicação

A para-nitroanilina é um composto orgânico aromático com um grupo amina e um grupo nitro em posição para. Já o ácido sulfúrico H_2SO_4 é um ácido forte.

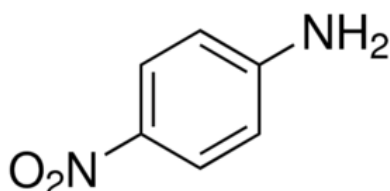


Figure 29. Estrutura molecular da para-nitroanilina

Da reacção da para-nitroanilina com o ácido sulfúrico obtém-se um polímero com uma estrutura semelhante a uma escada, cuja unidade de repetição maioritária é a poliinoxalina. Esta reação tem sido muito estudada por entidades como a NASA, devido à formação de um composto com a possibilidade de extinção de fogos. Quando a para-nitroanilina é aquecida até sensivelmente 200 °C na presença de ácido sulfúrico, ocorre uma reacção de decomposição, formando-se uma substância negra com um aspecto semelhante a carvão. Esta apresenta pequenas cavidades resultantes da libertação de gases.

Os passos reacionais da reação em estudo são conhecidos:

1 - O primeiro prende-se com uma etapa de pré-expansão a elevadas temperaturas, ainda sem a presença de ácido sulfúrico. É nesta etapa que ocorrem reações de desidratação, em que as moléculas perdem água, e de sulfonação, em que o anel aromático reage com o ácido sulfúrico já adicionado, de



Figura 16. Resultado experimental do composto formado.

forma a substituir o hidrogénio por um grupo SO₃H. Pode ainda ocorrer uma desaminação em que o composto perde um grupo amina. É de notar que o principal composto gasoso libertado é água.

2 - Um segundo passo verifica-se pela libertação de água e dióxido de enxofre no estado gasoso. É nesta etapa que se dá uma rápida expansão.

3 - O terceiro e último passo tem que ver com reações de decomposição na presença de ar após a expansão, sendo esta uma decomposição oxidativa. O resíduo, a saber, o primeiro produto resultante da reação exotérmica – com libertação calor – oxida ao ar e ocorre ainda a dissociação de sais de amónio.

Estes passos são o resultado de estudos realizados pela NASA que se refere a esta reação como uma polimerização explosiva.

É ainda de relevar que, como último apontamento, ao invés de se utilizar para-nitroanilina, nesta experiência utilizar-se-á orto-nitroanilina, sendo os resultados obtidos idênticos.

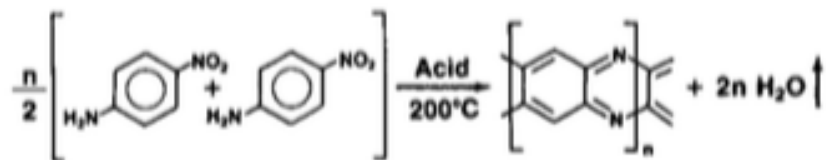


Figura 3. Reação de formação do polímero orgânico de estrutura semelhante a uma escada, com anéis aromáticos ligados entre si.

Cuidados a ter

A reação exige o manuseamento de uma chama pelo que há que ter cuidado com a utilização do bico de bunsen. Em segunda instância, estamos a trabalhar com um ácido que só por si requer alguns cuidados aquando da utilização como sendo o uso de luvas. Por último, dada a reação ser algo imprevisível, há que trabalhar na hotte pois o polímero resultante ascenderá sem direção prevista e a reação que ocorre exige proteção.

Bibliografia:

J Applied Polymer Sci 14(8) (1970) 2049-2064 – Studies on Nitroaniline-Sulfuric acid compositions – Aphrogenic Pyrostats;

Reactive Polymers 8(2) (1988) 201-209 - Poly(quinoxaline)-like chars as room-temperature redox catalysts.

Líquido do Mal

Procedimento Experimental

Antes de se proceder à experiência em si, ou seja, antes de se fazer o líquido do mal, deve-se fazer um antídoto para o mesmo, por precaução. Para o fazer basta dissolver bicarbonato de sódio em água e deixar a solução num local de fácil acesso. Posto este cuidado, pode-se então dar continuidade à preparação da experiência.

Colocar uma espátula cheia de permanganato de potássio num tubo de ensaio, previamente montado dentro da hotte. Juntar em seguida duas gotas de ácido sulfúrico concentrado obtendo-se assim o líquido do mal.



Figura 4. Combustão verificada.

O passo seguinte prende-se com testar as propriedades deste preparado, nomeadamente, verificar que em contacto com um algodão embebido ou não em acetona, ou com serradura, ou com outro composto orgânico à escolha, este entra em combustão durante breves instantes.

Explicação

Ao fazer reagir o permanganato de potássio com o ácido sulfúrico cria-se uma espécie denominada heptóxido de dimanganês, uma substância na qual o manganês tem uma grande tendência para se reduzir, libertando oxigénio que, ao entrar em contacto com o composto orgânico, desencadeia uma reação de combustão.

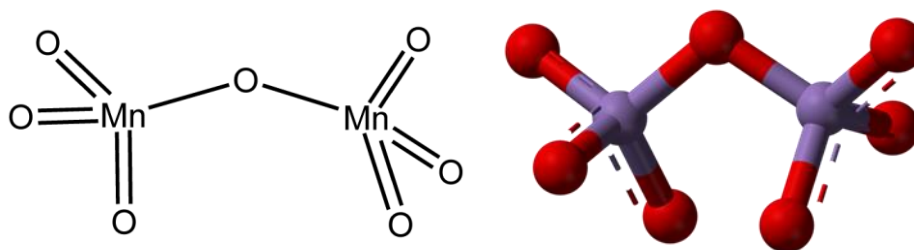
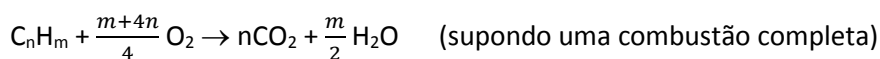


Figura 5. Estrutura molecular do heptóxido de dimanganês



A reação que ocorre entre o heptóxido de dimanganês e o composto orgânico depende de qual é o composto orgânico em causa, mas pode-se generalizar do seguinte modo:



Cuidados a ter

A reação entre o composto orgânico e o preparado é explosiva, pelo que deve ser realizada sob a proteção da hotte. Quem manusear o ácido sulfúrico deve usar luvas.

Bibliografia:

<https://www.youtube.com/watch?v=CS1sWvrt64c>

<http://nerdaquimica.webs.com/apps/videos/videos/show/15182029>

Prego que sangra

Material:

- 40 ml de água;
- 0,35 g de tiocianato de potássio;
- 10 gotas de água oxigenada 100 volumes;
- 2 gotas de ácido clorídrico concentrado;
- Prego ou alfinete de dama.

Procedimento experimental

Para obter o “sangue” do prego, basta adicionar os reagentes, pela ordem descrita acima, numa caixa de petri, ou num gobelé (neste caso, o efeito pretendido é menos visível). A experiência pode ser realizada com outras quantidades, mantendo a proporção dos reagentes. Ao fim de algum tempo, observa-se a formação de um composto vermelho, cor de sangue na proximidade do objecto de ferro mergulhado na solução.

Explicação

Ao adicionar um objecto rico em ferro ao meio reacional proposto, dá-se a oxidação do ferro, obtendo-se Fe^{3+} resultado da reação de oxidação-redução devido à presença da água oxigenada e do ácido clorídrico.

A reacção pode ser descrita em dois passos, que se apresentam de seguida:

A oxidação do Fe a Fe^{2+} :

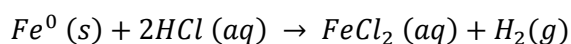


Figura 6. Libertação da cor vermelha característica da reação em causa.

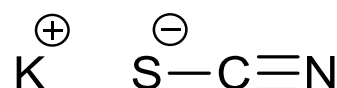
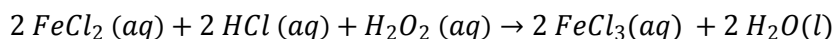


Figura 7. Estrutura do tiocianato de potássio (KSCN).

A oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} com redução de H_2O_2 a H_2O :



Uma vez que a meio reacional tem tiocianato de potássio (KSCN) o íão de ferro volta a reagir formando um complexo de ferro (III) com tiocianato $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Este composto, devido à sua coloração vermelho sangue e graças à sua difusão no meio reacional, dá a ideia de que o prego, ou outro objecto rico em ferro, está a “sangrar”.

Cuidados a ter

Ao manusear o ácido clorídrico concentrado é necessário a utilização de luvas.

Para além disso a reacção pode ser um pouco lenta, não evidenciando de imediato o efeito pretendido. Se o objecto escolhido tiver algum

revestimento de zinco ou outro elemento protetor da oxidação do ferro tornará a reacção ainda mais lenta.

Bibliografia

<http://www.manualdomundo.com.br/2013/05/o-prego-que-sangra/>; consultado a 19/01/2016

<https://pt.wikipedia.org/wiki/Tiocianato>; consultado a 19/01/2016

És Tu o Culpado?

Procedimento Experimental

Com o auxílio de uma colher, colocar os cristais de iodo num copo sujeito a aquecimento numa placa para esse mesmo fim. De seguida, colocar um vidro de relógio sob o copo uma vez que o aquecimento desencadeará a sublimação do iodo e, como tal, gás será libertado. Entretanto, com a solução de cozimento de amido já preparada no laboratório, escreve-se, numa folha e com o auxílio de um cotonete, o nome de um dos alunos presente. Quando a sublimação se começar a fazer notar, coloca-se o papel dentro do copo e volta-se a cobrir o mesmo com o vidro de relógio. A mencionada sublimação permitirá revelar o nome do aluno dado a sua tonalidade versus a da solução incolor.

Explicação

Esta experiência está assente na revelação com recurso a iodo. Esta é possibilitada pela sublimação do iodo, ou seja, pela passagem directa do estado sólido ao gasoso, sem passar pelo estado líquido. O vapor com a cor acastanhada característica do iodo, permite fazer notar, neste caso, o nome escrito com a solução de cozimento de amido que antes era incolor.

Cuidados a ter

Uma vez que a experiência envolve a libertação de vapores e o manuseamento da chama, é necessário recorrer à hotte.

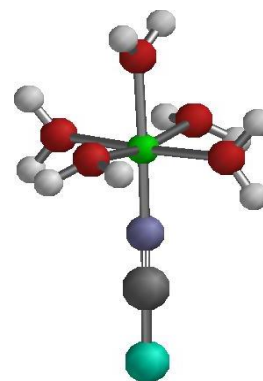


Figura 8. Complexo de ferro (III) com tiocianato $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

Bolas Flutuantes

Procedimento Experimental

Encher cuidadosamente um frasco alto e estreito com água e álcool em partes iguais (a adição da água é feita em primeiro lugar).

Misturar uma pequena porção de óleo de cozinha com corante num pequeno gobelé e, tendo a mistura feita, retirar com o auxílio de uma pipeta de Pasteur um pouco desta mistura, mais uma vez cuidadosamente, e deitar algumas gotas junto da fronteira água/álcool. Quanto maior for a quantidade de óleo+corante que se deita, maior ficará a bola flutuante. Repetir o procedimento para diferentes corantes de modo a observar o efeito visual.

Explicação

Ao deitar primeiro a água e depois o álcool, é possível observar que estes não se misturam, devido à diferença de densidades apesar de serem miscíveis. Sendo a água mais densa do que o álcool esta fica por baixo, e o álcool menos denso, por cima. O óleo é menos denso do que a água mas mais denso do que o álcool logo, este ficará entre os dois e conseqüentemente, assim ficarão as bolas flutuantes

Cuidados a ter

É necessário ter algum cuidado ao deitar o álcool depois da água. Nesta fase, é importante que o álcool seja deitado cuidadosamente no frasco para que a mistura entre este e a água seja minimizada.

Ao deitar a mistura óleo+corante, é necessário ter algum cuidado para não juntar demasiado as bolas. Caso esse cuidado não exista, ficar-se-á com uma grande camada de óleo, uma vez que estas têm alguma tendência a juntarem-se, podendo mesmo acabar com três camadas de líquidos: água, óleo e álcool.

É possível que o óleo e o corante se separem, obtendo-se um álcool ligeiramente corado.



Química Forense & Toxicologia

Sílvia Chaves

Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.



A *química forense*, que é aplicada pela polícia científica em investigação criminal, consiste na utilização de diversas técnicas de análise química e bioquímica, abrangendo áreas tão diversas como análise de drogas, toxicologia ou DNA/serologia. Um crime, ou uma prática ilegal, pode tanto envolver um assassinato, um envenenamento, um incêndio ou um roubo, como consistir na adulteração de produtos (alimentos, bebidas, medicamentos, combustíveis), em doping desportivo ou até em práticas de lesão ambiental. Os peritos criminais começam por recolher vestígios encontrados na cena do crime, tais como a arma do crime (balística), impressões digitais, pegadas, matérias orgânicas (sangue, esperma, urina, fezes, vômito) e matérias inorgânicas (lama, tinta, ferrugem, poeira, cinza, pólvora), que são depois conservados até à altura em que serão analisados no laboratório e em que as conclusões obtidas se traduzirão em decisões judiciais.

A *toxicologia* é uma das áreas em que a química forense actua, detectando a presença de uma substância química ou dos seus metabolitos em determinados locais do organismo, após exposição (aparelho gastrointestinal, aparelho respiratório, pele, via parentérica) a uma dada concentração de um agente tóxico durante um determinado intervalo de tempo.

Hoje em dia, um laboratório de química forense utiliza diversas técnicas instrumentais de análise (qualitativa e quantitativa), tais como cromatografia gasosa (GC), espectrometria de massa (MS), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectrometria de absorção/emissão atómica (AA/EA), espectroscopia com fonte de plasma induzido (ICP), microscopia electrónica (ME), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de ultravioleta/visível (UV-VIS) e electroforese. Sendo assim, a actividade de um químico forense está quase totalmente dependente da qualidade do equipamento utilizado e de técnicas avançadas de análise química. Contudo, ainda é usual recorrer a metodologias mais simples, como a revelação de impressões digitais, ou à química analítica clássica, utilizando testes simples de identificação de determinadas substâncias.



No presente módulo de experiências serão aplicados apenas testes acessíveis, como por exemplo adsorção de pós na revelação de impressões digitais recentes, ou análise qualitativa baseada em reacções colorimétricas, tais como a revelação de impressões digitais antigas com o teste da ninidrina, a detecção de cetonas na urina ou a identificação de agentes tóxicos (antimónio, nitrito) em fluidos biológicos sem recorrer, pois, ao equipamento sofisticado existente num laboratório de química forense.

As experiências envolvidas neste tópico são:

- Revelação de impressões digitais
- Presença de cetonas na urina
- Presença de antimónio num preparado gástrico
- Detecção de nitritos no sangue.

Revelação de impressões digitais

É comum existirem impressões digitais na cena do crime, produzidas pela polpa digital, palma das mãos ou planta dos pés, mas que normalmente são invisíveis a olho nu a não ser que a mão ou o pé que as produziu estivesse sujo de sangue ou tinta. A importância de descobrir impressões digitais reside no facto destas serem únicas e imutáveis para cada ser humano (salvo alterações devidas a agentes externos como cortes, queimaduras, doenças de pele), permitindo deste modo uma identificação de determinado indivíduo. Na realidade, elas encontram-se formadas desde o quarto mês de vida intra-uterina e os desenhos papilares só desaparecem com a decomposição do corpo, tendo mesmo sido descobertas impressões digitais claramente visíveis em múmias egípcias com mais de 5 000 anos [1]. A Papiloscopia, que inclui a Dactiloscopia (impressões digitais), a Quiroscopia (impressões palmares), a Podoscopia (impressões plantares), a Poroscopia (poros) e a Critascopia (arestas papilares), é a ciência que estuda as papilas dérmicas, permitindo identificar todas as pessoas do nosso planeta. Em particular, o sistema dactiloscópico proposto por Vucetich combina 38 tipos de impressões digitais divididas em 3 grupos (arcos, verticilos e presilhas - interna e externa), englobando fórmulas teóricas resultantes da permutação de letras e dos números dos 10 dedos.

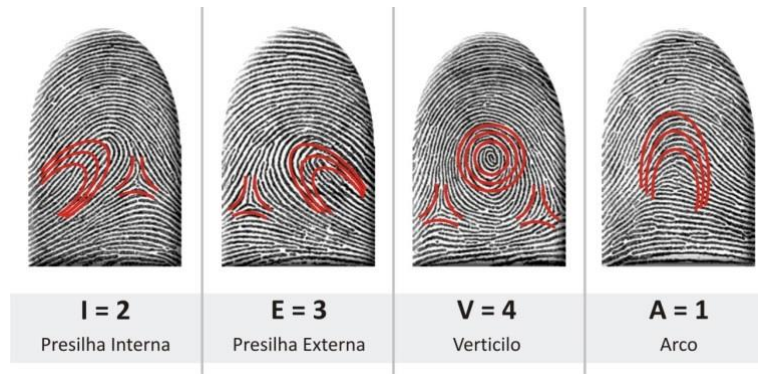


Fig. 1 – Sistema dactiloscópico de Juan Vucetich para classificação de impressões digitais.
<http://lukareissinger.blogspot.pt/2012/08/as-impressoes-digitais.html>

Há diversas técnicas para revelar impressões digitais, entre as quais iremos abordar a técnica dos pós e a da ninidrina.

A técnica dos pós é usada quando as impressões estão localizadas em superfícies lisas, não rugosas e não adsorventes, dependendo das características físicas e químicas do pó, do tipo de instrumento aplicador e da habilidade do operador. Quando a impressão digital é recente, a água é o principal componente do suor a que as partículas de pó aderem, mas, à medida que o tempo passa, torna-se mais importante a gordura existente no depósito deixado pela pele. Existem vários tipos de pós, brancos ou pretos, sendo a escolha de uma dada composição para o pó a utilizar dependente principalmente da cor da superfície (metal, vidro, espelho, papel, couro, porcelana) em que se encontra a impressão digital, mas também da humidade e da experiência do forense. Para suportes multicoloridos os reveladores mais eficientes são os pós avermelhados (óxido de cobre (II), carmim, safranina) podendo ainda, noutros casos, serem usados pós fluorescentes (antraceno (branco), rodamina-B (castanho), eosina (vermelho), fluoresceína (castanho)) e uma lâmpada de UV para iluminar a superfície de aplicação do pó.

Na experiência proposta, os alunos produzem uma impressão digital numa lâmina de vidro, após passar o dedo pela testa, e depois revelam-na utilizando o método de adsorção com um pó branco (dióxido de manganês e carbonato de magnésio) utilizando um suporte preto por trás da lâmina.



Fig. 2 – Revelação de uma impressão digital através do método de adsorção com um pó branco (esquerda) ou com um pó preto (direita).

Os componentes do suor podem também ser fixados selectivamente por diferentes reagentes químicos, de modo a revelar impressões digitais previamente invisíveis. Devido à actuação de diferentes tipos de glândulas (sudoríparas, sebáceas e apócrinas) há uma enorme variedade de compostos inorgânicos (cloretos, iões metálicos, amónia, sulfatos, fosfatos, água) e orgânicos (aminoácidos, ureia, ácido láctico, açúcares, creatinina, colina, ácidos gordos, hidrocarbonetos, álcoois) excretados no suor humano. Uma vez que a humidade e a gordura têm tendência a secar ao fim de 2 ou 3 dias, as impressões digitais mais antigas não podem ser reveladas pelo método dos pós mas é aconselhado, por exemplo, o método da ninidrina. Este produto reage com aminoácidos existentes no suor dando origem a um composto de cor vermelho-púrpura.

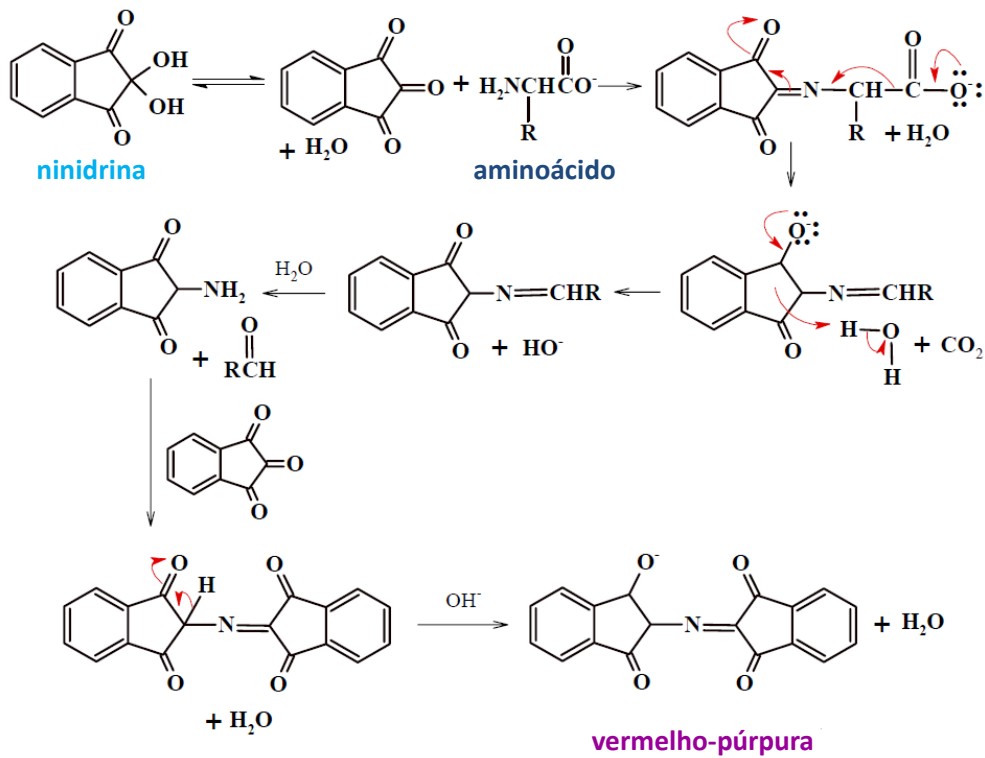


Fig. 3 – Método da ninidrina: esquema reaccional da reacção da ninidrina com um aminoácido [2] e revelação de uma impressão digital.

Presença de cetonas na urina

O exame de fluidos biológicos numa cena de crime pode ser de grande utilidade para a resolução de um crime. No caso da urina, a sua recolha e posterior análise poderá ajudar à identificação de várias



doenças renais e sistêmicas. A urina normal é constituída por 90-95% de água e 5-10% de constituintes inorgânicos (cloretos, sódio, potássio, cálcio, fosfatos, sulfatos, amónia) e orgânicos (ureia, ácido úrico, creatinina, ácido hipúrico).

Por exemplo, o aparecimento de cetonas na urina corresponde a uma não total oxidação das gorduras no organismo, normalmente atribuído a doentes diabéticos ou com doenças agudas/crónicas do fígado, mas também pode resultar de abstinência alimentar, de uma dieta demasiado rica em gorduras ou mesmo de excesso de exercício físico. A obtenção de um teste positivo numa amostra de urina recolhida no local do crime pode ajudar a identificar um suspeito através da consulta do seu historial clínico ou dos seus hábitos de vida.

O termo cetonas refere-se, na realidade, a três produtos intermediários do metabolismo dos ácidos gordos – acetona, ácido acetoacético e ácido beta-hidroxi-butírico (ver Fig. 4).

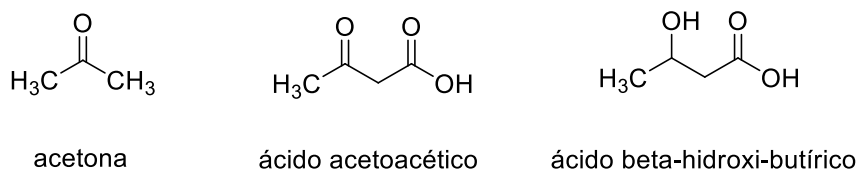
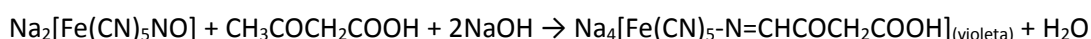


Fig. 4 – Produtos intermediários do metabolismo dos ácidos gordos.

O teste de Rothera, que não é válido para detectar o ácido beta-hidroxi-butírico mas somente os outros dois tipos de intermediários, consiste na reacção com nitroprussiato de sódio em meio básico e origina um complexo violeta.



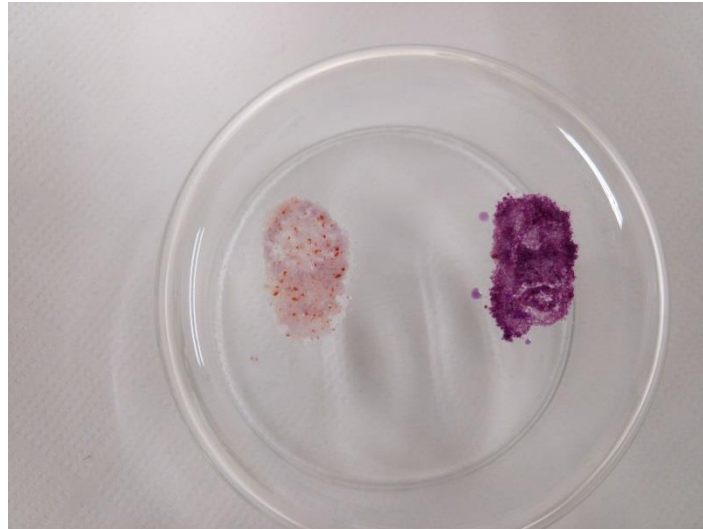


Fig. 5 – Aplicação do teste de Rothera a uma amostra de urina artificial na ausência (esquerda) e na presença (direita) de cetonas.

Presença de antimónio num preparado gástrico

O antimónio é um elemento tóxico a que um indivíduo pode estar exposto por via ocupacional (industrial), através de vapores e poeiras, ou através da ingestão de água ou alimentos contaminados. Uma exposição aguda a antimónio ou compostos antimoniais pode causar alterações gastrointestinais (vómitos ou diarreia), dificuldades respiratórias ou mesmo morte, enquanto exposições crónicas são responsáveis por alterações em parâmetros hematológicos [3]. Apesar do antimónio ser fracamente absorvido por via gastrointestinal, ao entrar na corrente sanguínea, onde coexiste nos eritrócitos e no plasma em função do seu estado de valência, pode provocar lesões hepáticas e pulmonares. O antimónio é transportado no sangue sem ser metabolizado, fixando-se a macromoléculas e reagindo de forma covalente com grupos fosfato e sulfidrilo.

Quando há suspeita de morte por envenenamento está-se dentro do domínio da toxicologia forense. A polícia científica pode começar por utilizar um teste qualitativo extremamente sensível e rápido como o teste de Reinsch, muito útil numa primeira fase de despiste da presença de metais tais como arsénio, antimónio, bismuto ou mercúrio presentes em urina, preparados gástricos ou resíduos provenientes da cena do crime. Neste teste, basta introduzir na amostra uma placa de cobre, acidificar e verificar a cor do depósito formado sobre o cobre (preto para arsénio, cor de prata para mercúrio, púrpura escuro para antimónio).

Na experiência aqui proposta verifica-se o aparecimento de um depósito de antimónio (cor roxa) sobre uma placa de cobre mergulhada num preparado gástrico artificial, através de uma reacção redox em meio ácido em que se dá a solubilização do cobre.

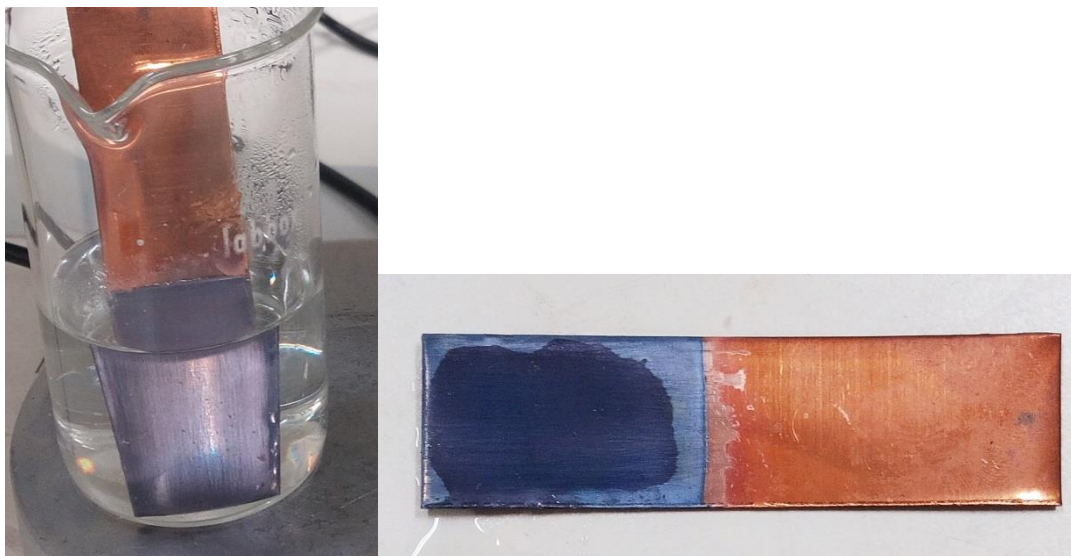
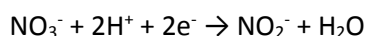


Figura 6 – Teste de Reinsch para despiste da presença de antimónio num preparado gástrico artificial.

Detecção de nitritos no sangue

O doseamento de nitritos em fluidos biológicos é também de enorme importância, encontrando-se dentro da área da toxicologia forense. Com efeito, a absorção de nitritos conduz à oxidação do ião ferroso da hemoglobina em ião férrico, originando a meta-hemoglobina que é menos eficiente na absorção e transferência de oxigénio para as células o que pode causar um risco grave para a saúde tanto de recém-nascidos (síndrome do bebé azul) como de adultos com alguma deficiência enzimática devido a hipoxia e anoxia tecidual. A quantidade de nitritos deve também ser controlada devido à possível formação de nitrosaminas e nitrosamidas (carcinogénicas/mutagénicas), através de reacção com aminas secundárias presentes no estômago dos mamíferos [4].

Quanto ao nitrato, também pode ser reduzido a nitrito através da reacção



por acção de algumas enzimas da saliva e facilitado pelas condições ácidas do estômago, bem como por enzimas produzidas por microrganismos (*micrococcus*) cuja proliferação é favorecida pelo manuseamento e processamento inadequado dos alimentos.

A detecção de nitritos versus nitratos é pois um assunto relevante, já que estes podem ser responsáveis por questões tão diversas como saúde pública e mesmo morte de indivíduos ou de gado (contaminação de águas e alimentos). Neste último caso, a intoxicação dos ruminantes ocorre por consumo de plantas com elevado conteúdo em nitratos resultante da utilização de fertilização com adubos nitrogenados ou matéria orgânica de origem animal, de rápido crescimento das plantas quando ocorrem chuvas após secas extensas ou de tratamento das pastagens com herbicidas [5].



Há diversos métodos colorimétricos que permitem identificar e quantificar o teor de nitritos em amostras mas no presente trabalho os nitritos numa amostra de sangue artificial são sinalizados através da sua reacção com difenilamina, em meio ácido, formando-se um composto de cor azul contendo 2 moléculas de difenilamina [6].

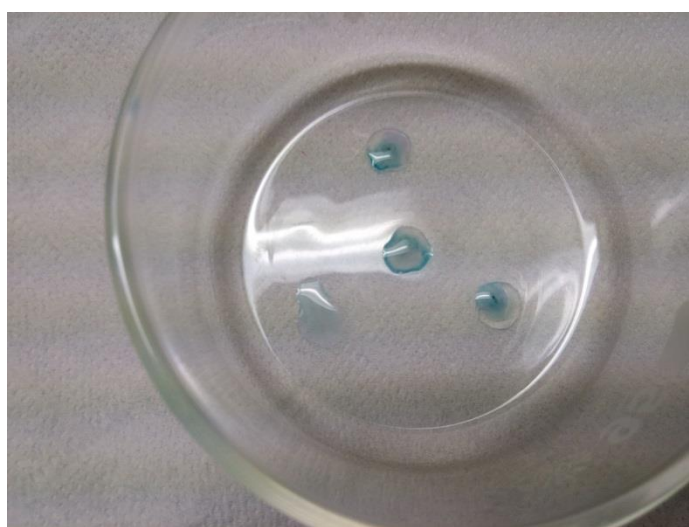
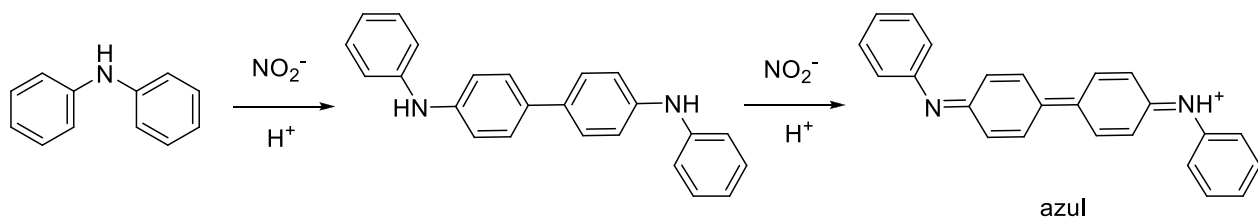


Fig.7 – Teste da presença de nitritos numa amostra de sangue artificial através do método da difenilamina em meio ácido.



Bibliografia

- [1] <http://investigacriminal.blogspot.pt/2011/05/dactiloscopia-arte-por-detras-das.html> (consultado em 13 de Janeiro de 2016).
- [2] E. Chemello, Ciência Forense: impressões digitais, Química Virtual, Dezembro 2006, http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2006dez_forense1.pdf (consultado em 14 de Janeiro de 2016).
- [3] Ana Maria Félix, Fichas Toxicológicas, Departamento de Saúde Pública e Planeamento, Administração Regional de Saúde do Centro.
- [4] A.B. Melo Filho, T.M.B. Biscontini, S.A.C. Andrade, Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 24 (2004) 390-392.
- [5] R.M.T. Medeiros, F. Riet-Correa, I.M. Tabosa, Z.A. Silva, R.C. Barbosa, A.V.M.S. Marques, F.R.B. Nogueira, Pesq. Vet. Bras. 23 (2003) 17-20.
- [6] M. Chamsaz, M.H. Arbab-Zavar, J. Akhondzadeh, Asian J. Chem. 21 (2009) 903-906.

Agradecimentos

Agradeço às Técnicas de Laboratório, Carla Carvalho e Ana Vicente, a sua colaboração e empenho na optimização das experiências deste módulo e na realização das fotografias que o documentam.

Engenharia Química sem Mistérios

Fátima Rosa,

Centro Cerena - Centro de Recursos Naturais e Ambiente, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Apesar da extraordinária evolução da cultura científica nos últimos anos, não é raro atribuir à magia a observação de fenómenos sem explicação aparente. A Engenharia Química dispõe de um leque de técnicas e ferramentas que nos ajudam a desvendar alguns aparentes “mistérios”, como veremos a seguir.

Fenómenos como o desaparecimento da coloração de uma mistura, o inchamento de material polimérico ou a explosão de espuma, são enigmas que iremos solucionar nas experiências que vamos explorar.

Filtração

A filtração é uma técnica de separação muito utilizada na purificação e separação de materiais em suspensão num fluido (líquido ou gás). Neste processo, o fluido - o filtrado- passa através dos poros de um filtro que retém as partículas sólidas, formando o denominado bolo. Este método de separação é muito utilizado na indústria, nos laboratórios e em aplicações domésticas como na preparação de um chá ou na aspiração de uma casa. Os filtros podem ser fabricados a partir de materiais tão diferentes como tecido de algodão, cerâmica porosa, areia, etc. Contudo, os mais utilizados são fabricados em papel.

Exemplos de filtrações:

Filtro de café



Filtro do ar condicionado que retém as partículas sólidas



Filtro de aspirador que retém as partículas sólidas



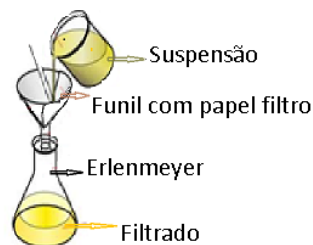
O processo de filtração pode ocorrer,

- 1 - de forma natural, método mais simples com recurso à gravidade,
- 2 - de forma forçada com aumento de pressão por recurso a ar comprimido na alimentação da suspensão ou
- 3 - por diminuição de pressão pela criação de vácuo na recolha do filtrado.

Filtração por gravidade

-Filtro de papel

Na filtração por gravidade o filtro de papel é dobrado ao meio ou pregueado e colocado no funil e este sobre um copo. Pela força da gravidade o filtrado passa pelos poros do filtro, enquanto o sólido fica retido no filtro como se pode verificar no esquema.



Este tipo de filtração é bastante lento.

-Filtro de areia

Além do filtro de papel, um **filtro** bastante eficiente que consegue filtrar líquidos com diferentes tamanhos de partículas é o chamado filtro de areia¹, que se constrói sobrepondo diversas camadas de solo constituído por partículas de dimensões decrescentes a partir do topo. São estas camadas de material granular que irão retendo as partículas à medida que a suspensão as atravessa. Este tipo de filtro é muito utilizado em estações de tratamento de água e esgoto, impedindo por exemplo a passagem de folhas, mosquitos e outros detritos.



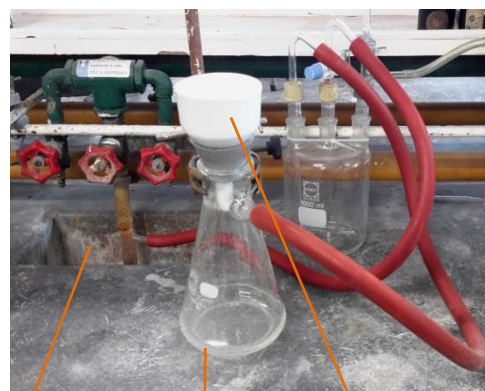
Figura 1– Filtro de areia

Filtração a vácuo

Neste tipo de filtração utiliza-se papel de filtro ajustado ao funil de Buchner² (funil de porcelana com fundo perfurado) Fig. 2. Este funil é acoplado a um kitasato (Fig. 3) com uma borracha que impede a entrada de ar. Através de uma mangueira liga-se o Kitasato a uma trompa de água que lhe retira o ar do interior, originando assim uma diminuição de pressão no seu interior (Figura 3). Assim, quando se introduz a suspensão pelo funil ela é submetida a uma sucção resultante da diferença de pressão, o filtrado passa para o Kitasato e o sólido fica sobre o papel de filtro praticamente seco. Este processo é bastante rápido.



Figura 2 – Filtro Buchner



Trompa de água

Kitasato

Filtro Buchner

Figura 3 – Filtração a vácuo

Estes métodos de separação por filtração convencional por vezes não são suficientemente eficazes e obrigam ao recurso a técnicas de separação mais potentes, como as membranas, de que são exemplo as membranas de ultrafiltração, actualmente utilizadas, entre outras aplicações, na separação de corantes hidrolisados.

Ultrafiltração

A filtração por membrana é uma das modernas tecnologias utilizadas para a clarificação, concentração e separação de componentes, dessalinização e purificação de uma grande variedade de bebidas. É também aplicada com o objectivo de melhorar a segurança alimentar de muitos produtos, pois reduz a contaminação microbiana e elimina substâncias indesejáveis, dispensando assim o recurso a tratamentos mais invasivos, nomeadamente térmicos.

Esta técnica utiliza uma barreira física sob a forma de membrana porosa ou filtro para separar as partículas num fluido, como pode ver-se na fig. 4. Estas partículas são separadas com base no seu tamanho e forma, utilizando o efeito da pressão e membranas especialmente desenhadas para o efeito, com poros de diferentes diâmetros.

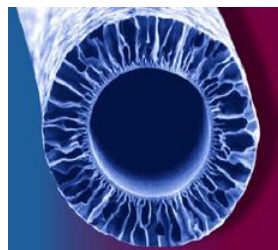


Figura 4 – Membrana de ultrafiltração

Embora haja diferentes métodos de filtração por membrana (osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração, em ordem crescente do diâmetro dos poros da membrana), todos eles visam a separação ou concentração de substâncias num líquido.

A ultrafiltração é um processo intermédio no que refere ao tamanho dos poros, retendo tipicamente moléculas com massa molar entre 500 e 500 000 Daltons.

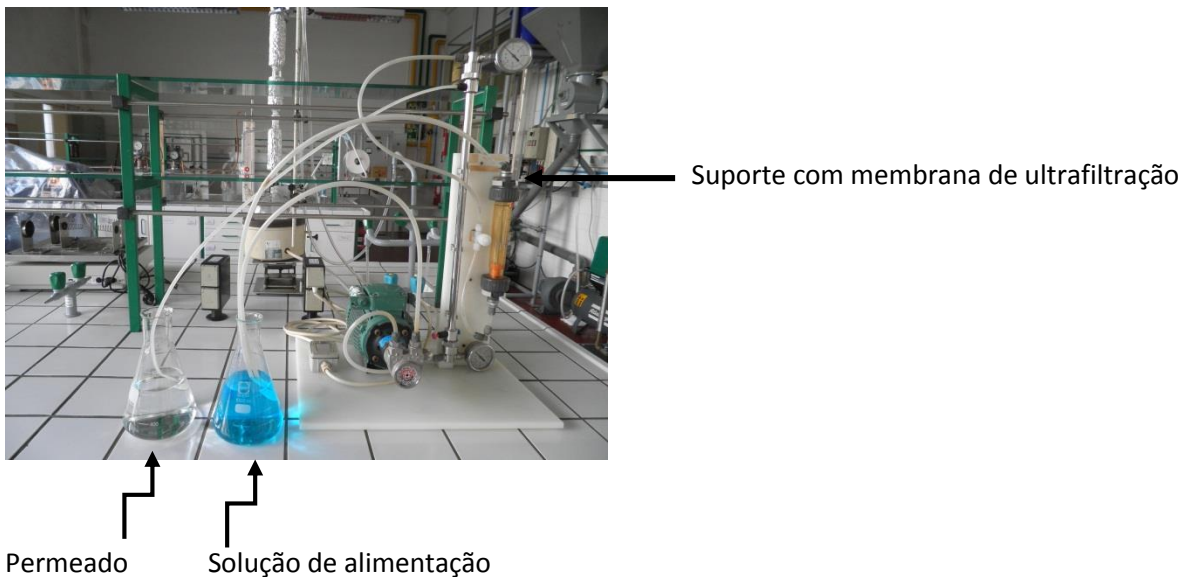
A ultrafiltração do leite representa a primeira verdadeira inovação na história da confecção do queijo, oferecendo vantagens consideráveis³. Durante o processo de fabrico de queijo, alguns dos nutrientes presentes no leite são perdidos no soro (hidratos de carbono, vitaminas solúveis e minerais). A ultrafiltração revelou-se um meio eficaz para recuperar estes subprodutos, que podem ser utilizados posteriormente para desenvolver outros produtos alimentares.

Também no tratamento de efluentes a aplicação da técnica de ultrafiltração tem sido amplamente utilizada, não só evitando contaminações de diversa ordem, nomeadamente ambientais, mas também

com o objectivo de recuperação de compostos presentes na corrente descarregada, para possível reutilização.

As águas residuais da indústria têxtil, dado o alto teor de corantes que normalmente apresentam, proporcionam um exemplo representativo. Muitos destes efluentes e seus subprodutos, para além da toxicidade para o Homem, podem também, sem o devido tratamento, ser altamente prejudiciais para a fauna e flora aquáticas. A eliminação ou diminuição destes impactos para níveis seguros, permitindo a reutilização da água, tornam estes processos de separação com membranas de grande utilidade.

Na ultrafiltração, a força que promove o transporte é a pressão que actua sobre a solução de alimentação, fazendo-a passar tangencialmente sobre a membrana de ultrafiltração. As macromoléculas são retidas enquanto o solvente passa livremente. A solução de alimentação dá origem a duas correntes, sendo uma designada por rejeitado, constituída pelos solutos que ficam retidos na membrana e outra, designada por permeado, que é constituída pelo solvente, como pode ver-se na foto seguinte de uma mini instalação piloto.



A Explosão de Espuma

Explosão é uma forma de combustão com formação de chama e estrondo. As substâncias que sofrem combustões explosivas, como a dinamite, ao explodir libertam grandes quantidades de gases e calor num curto período. Os gases expandem com o calor e se estiverem num espaço confinado a pressão aumenta até ao ponto de ruptura do recipiente e dá-se a explosão.

O hidrogénio é o elemento mais leve e tem o mais alto valor de energia por unidade de peso, o que implica que a energia de explosão deste gás é muito superior a qualquer outro combustível. Assim, para a mesma massa, as explosões com hidrogénio são as mais violentas.

É por esta razão que a NASA o utiliza nos seus projetos espaciais para a propulsão dos foguetes, pois estes requerem combustíveis com as características típicas do hidrogénio: baixo peso, compactação e grande capacidade de armazenamento de energia.

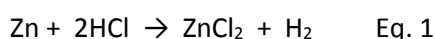
Alem disso é também quimicamente muito activo, sempre procurando outro elemento para se combinar. As misturas de hidrogénio e oxigénio são inflamáveis, até mesmo explosivas, dependendo da respectiva concentração.

Produção do Hidrogénio

Reacção Metal - ácido

O hidrogénio é conhecido desde há centenas de anos como um gás que se obtém quando se colocam em contacto ácidos diluídos como o clorídrico ou o sulfúrico, com metais como o zinco ou o ferro. Em 1784 Henry Cavendish, fez explodir misturas de hidrogénio com o ar com faíscas eléctricas e percebeu que obtinha um produto que parecia água. Estes resultados foram posteriormente explicados por Antoine Lavoisier que deu ao gás o nome de hidrogénio, caindo por terra a teoria de que a água seria formada apenas por um elemento.

Na figura seguinte (fig.5), ao adicionar ácido clorídrico ao balão contendo aparas de zinco, observa-se a efervescência causada pela grande liberação de bolhas, formadas por hidrogénio gasoso, H₂. Isto ocorre porque o zinco, sendo um metal mais reactivo do que o hidrogénio, é capaz de deslocá-lo do ácido e ocupar o seu lugar, formando um sal, o sulfato de zinco (ZnSO₄), no qual o metal é o catião. Assim, o zinco é oxidado, sendo o agente redutor, enquanto o hidrogénio é reduzido, sendo o agente oxidante. A reacção pode ser representada pela equação:



Observa-se que em (Eq. 1) zinco metálico reage quimicamente com ácido clorídrico, produzindo cloreto de zinco e liberando gás hidrogénio.

Como o hidrogénio é muito pouco solúvel em água, ele pode ser recolhido num copo com água e detergente.

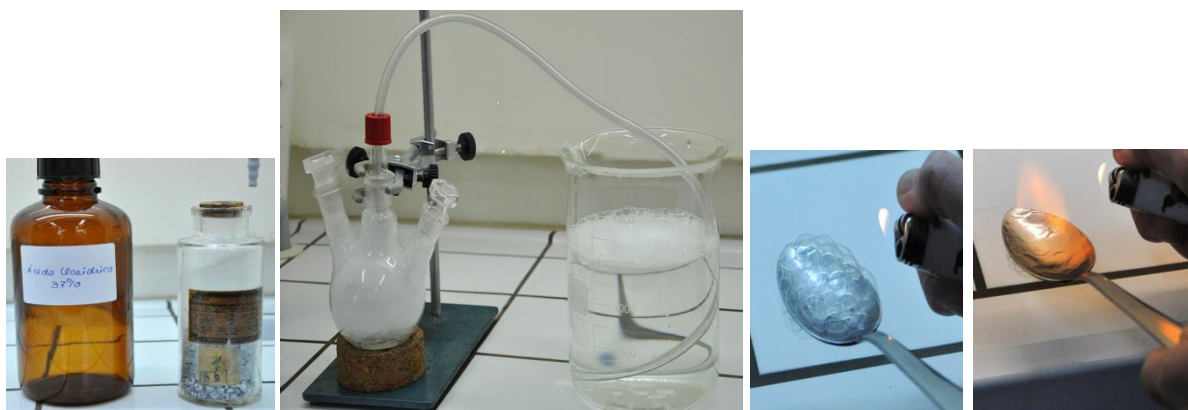


Figura 5 – Reacção produção de hidrogénio e sua combustão

O hidrogénio foi identificado devido ao pequeno estalido que ocorreu quando uma pequena chama foi aproximada da espuma retirada do copo de recolha. A libertação do hidrogénio é comprovada através da sua combustão.

Polímeros Superabsorventes

Os polímeros são materiais macromoleculares de grande importância socio-económica, cuja crescente utilização se deve essencialmente à grande diversidade de propriedades e aplicações. Na sua composição podem entrar uma ou várias unidades químicas, os monómeros.

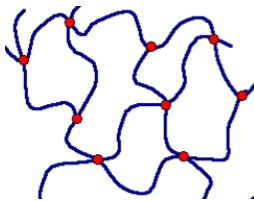
Os polímeros que apresentam uma grande capacidade de absorção – polímeros hidrofílicos capazes de absorver grandes quantidades de fluidos por alojamento entre as moléculas- são conhecidos como polímeros superabsorventes. Cada grama de polímero pode absorver cerca de 100 a 1000 vezes o seu peso em água. Esta capacidade depende da estrutura da rede dos polímeros, que por sua vez é resultado dos monómeros utilizados e do processo de produção⁴.

Os superabsorventes têm sido habitualmente produzidos pela polimerização de ácido acrílico $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, ésteres acrílicos, acrilamida $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ e outros monómeros insaturados pela técnica de polimerização radicalar.

No seu estado seco as longas cadeias de polímero são enroladas



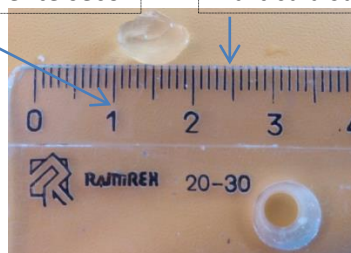
Quando absorvem líquido elas desenrolam e a rede expande. O líquido é então armazenado nos espaços da rede molecular e o material forma um gel.



É interessante verificar que, dada a sua pequena dimensão, medir uma pequena partícula de polímero seco com uma régua é muito difícil. Só depois de se adicionar água se consegue, consequência da sua grande capacidade de absorção.

Partícula de superabsorvente seco

Partícula superabsorvente inchado



Várias aplicações têm-se revelado de particular interesse, sendo que uma parte significativa do actual mercado se relaciona com produtos de cuidados higiénicos, nomeadamente fraldas. Usam-se também em áreas tão diversas como a agricultura, medicina, em processos de separação de soluções diluídas de materiais orgânicos ou biológicos, como por exemplo para remover a água do soro do queijo, etc. Aplicam-se também em combustíveis para remover a água como contaminante e no tratamento de efluentes.

Por exemplo nas fraldas, a utilização de partículas de material superabsovente permite simultaneamente diminuir a quantidade de algodão a utilizar, uma vantagem económica, e reduzir a espessura da fralda, aumentando o bem-estar do utilizador.

Pesar uma fralda seca e uma certa quantidade de polímero antes e depois de os termos introduzido numa tina de água, permite-nos estimar o sucesso da aplicação destes materiais em termos de capacidade de absorção, como se observa na Figura.



Na Agricultura, permite uma melhoria das condições ecológicas em áreas desertificadas ou em vias de desertificação, diminuição dos efeitos de seca por aumento da retenção de água à superfície dos solos, ficando mais disponível para a planta, permitindo assim um melhor desenvolvimento das culturas.

Bibliografia

- 1 – <https://cogitamundo.wordpress.com/tag/filtro-ecologico/> (acedido em 18 de Janeiro de 2016)
- 2 – <http://www.prof2000.pt/users/ajlopes/af08/Gabriel/funilbucner.jpg> (acedido em 18 de Janeiro de 2016)
- 3 – Minhalma, M., and Norberta de Pinho, M. Flocculation/Flotation/Ultrafiltration Integrated Process for the Treatment of Cork Processing Wastewaters. *Environmental Science and Technology* 35, 4916-4921, 2001
- 4 – F. Rosa, J. Bordado, M. Casquilho, J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys. 42, 505–514, 2004

Agradecimento

Agradeço à técnica do Laboratório de Tecnologia, Eng^a Isabel Leiria, a preciosa colaboração e empenho na preparação e montagem dos trabalhos.

ISTo é química orgânica

Dulce Elisabete Bornes Teixeira Pereira Simão

Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

A Química Orgânica é a química dos compostos de carbono e é a base de toda a vida na terra. O átomo de carbono tem uma extraordinária capacidade de constituir cadeias mais ou menos longas e de simultaneamente estabelecer ligações com vários elementos, como o oxigénio, o enxofre, o azoto, o fósforo e os halogénios, entre outros dando origem a milhões de compostos. Os compostos orgânicos podem ser obtidos a partir de produtos naturais por extração, ou a partir de outros produtos químicos por reação, conhecida como síntese orgânica. Deste modo podem obter-se novas moléculas, úteis no desenvolvimento de novos materiais, fármacos e outras biologicamente activas. Muitos destes compostos podem apresentar aroma agradável, cores intensas ou emitirem luz e devido a essas propriedades têm aplicações específicas no nosso dia-a-dia. Nas seguintes experiências mostra-se como se isolam compostos orgânicos de produtos naturais e como se obtêm por transformação (reações), ilustrando alguns dos procedimentos habituais num laboratório de química orgânica. Mostram-se ainda os fenómenos de fluorescência e quimiluminescência com demonstração de várias aplicações no nosso quotidiano.

Isolamento do óleo essencial do alecrim

O alecrim (*Rosmarinus officinalis*) é um arbusto com folhas pequenas e flores azuis¹ e tem um aroma forte e agradável (Figura 1).



Figura 1 – Alecrim (*Rosmarinus officinalis*)

Remonta há muitos anos o uso medicinal e terapêutico desta planta. Além do uso das folhas e flores, também o óleo essencial do alecrim é amplamente utilizado na indústria alimentar, farmacêutica, cosmética, perfumaria e aromaterapia² (Figura 2).



Figura 2 – Utilização do alecrim como aromatizante.

Na gastronomia é empregue na confecção de pratos de carne e peixe mas também pode ser encontrado em infusões, mel e bolos³ (Figura 3).

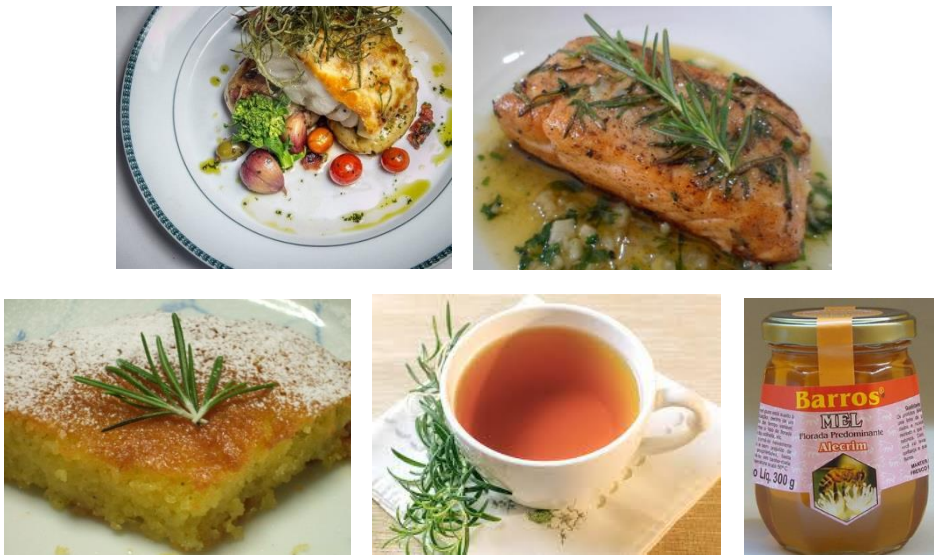
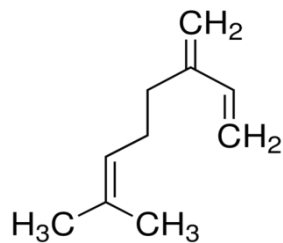
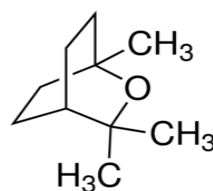


Figura 3 – Utilização do alecrim na gastronomia.

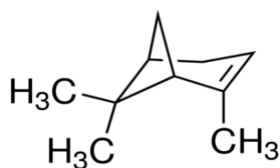
Na indústria o óleo de alecrim é obtido através de destilação por arrastamento de vapor⁴. São necessários cerca de 77 Kg de alecrim para produzir perto de meio litro de óleo essencial. Este óleo contém dezenas de compostos orgânicos que podem ser identificados por cromatografia gasosa, mas os principais responsáveis pelo aroma do alecrim de origem portuguesa, presentes em maior percentagem são: o mirceno, 35% (um alceno), o eucaliptol, 13% (um éter), o α -pineno 12% (um alceno) e a cânfora 9% (uma cetona). São igualmente detectados mais de 20 compostos em menores percentagens⁵. (Figura 4).



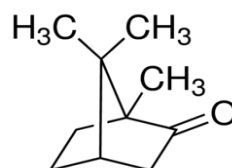
Mirceno



Eucaliptol (1,8-cineol)



α -pineno



Cânfora (borneol)

Figura 4 – Estruturas químicas de alguns dos compostos orgânicos presentes no alecrim.

Os teores destes e de outros compostos variam consoante o país de origem, originando pequenas diferenças nos seus aromas. Além dos compostos responsáveis pelo aroma, esta planta contém ainda outros revelaram forte atividade antioxidante^{6,7}.

Nesta experiência, mostramos como podemos obter o óleo essencial de alecrim. Como já foi referido, a técnica mais utilizada para isolar estes compostos é a chamada destilação por arrastamento de vapor. Neste tipo de destilação produz-se vapor de água numa caldeira que depois é introduzido na montagem (Figura 5). Esta destilação só pode ser realizada quando os componentes que queremos isolar não são solúveis em água, neste caso os 4 compostos orgânicos referidos anteriormente e outros compostos em menor quantidade (óleo essencial).



Figura 5 - Destilação por arrastamento de vapor das folhas de alecrim.

O destilado (água e óleo essencial) é passado para uma ampola de decantação. Como a quantidade destes compostos existente na planta é relativamente pequena (1-2%), procede-se a uma extração líquido-líquido desta fase aquosa, adicionando um solvente orgânico (diclorometano) (Figura 6). Através de decantação separam-se os dois líquidos imiscíveis e com diferentes densidades.

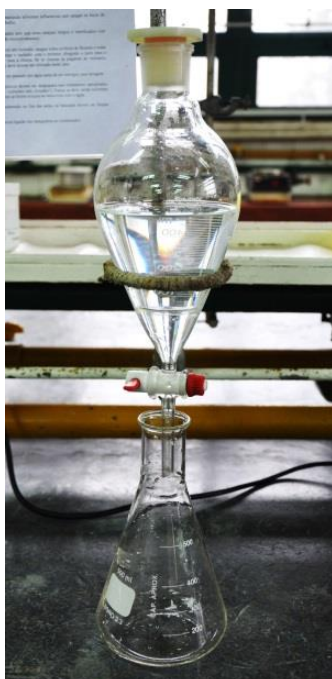


Figura 6 - Extração líquido-líquido com separação do óleo de alecrim em diclorometano (fase orgânica) da fase aquosa.

Para obter o óleo essencial de alecrim é ainda necessário separar o solvente por destilação a baixa pressão, recorrendo a um rotavapor ou evaporador rotativo (Figura 7).



Figura 7 – Destilação do diclorometano num rotavapor

O solvente é evaporado e condensa no refrigerante, sendo recolhido num balão. A baixa pressão diminui o ponto de ebulição e aumenta a rapidez de destilação. No final desta destilação obtém-se o óleo essencial de alecrim constituído principalmente por mirceno, mas também eucaliptol, α -pineno e cânfora bem como vestígios de outros compostos.

Bibliografia

- 1 - <https://pt.wikipedia.org/wiki/Alecrim>, acedido em 12 Jan 2016.
- 2 - <http://www.fotosantesedepois.com/alecrim/>, acedido em 12 Jan 2016.
- 3 - <http://www.aromaticasvivas.com/pt/culinaria-saudavel/receitas-gourmet-aromaticas/cozinhar-alecrim.aspx>
- 4 - <http://cbv.fc.ul.pt/PAM/pdfsLivro/JoaoLourenco.pdf>, acedido em 12 Jan 2016.
- 5 - E. Mateus, C. Lopes, T. Nogueira, J. Lourenço e M.J. Marcelo Curto, *Silva Lusitana* 14, 203, 2006.
- 6 - M. Al-Sereitia, K. Abu-Amerb e P. Sena, *Indian Journal of Experimental Biology*, 37, 124, 1999.
- 7 - R. Inatani, N. Nakatani e H. Fuwa, *Agricultural and Biological Chemistry*, 47, 521, 1983.

Extração do beta-caroteno da cenoura

O beta-caroteno faz parte de uma família de compostos orgânicos conhecida como carotenóides e é responsável por exemplo pela cor laranja das cenouras ou da abóbora. Pode ainda ser encontrada em muitos outros vegetais como a batata-doce e mesmo em legumes verdes como os espinafres, couves

ou bróculos. Também está presente em diversas frutas como manga, damasco e melão e mesmo em produtos de origem animal como a gema de ovo¹ (Figura 8).



Figura 8 – Fontes naturais de beta-caroteno

Este composto é muito utilizado na indústria uma vez que é utilizado como corante alimentar (E160a). É este composto por exemplo, que dá a característica cor amarela à margarina mas também é adicionado a queijos, iogurtes, gelados, sumos de fruta e “snacks” (Figura 9). Na indústria farmacêutica é também utilizado no revestimento de comprimidos²⁻⁴.



Figura 9 – Aplicação do beta-caroteno como corante alimentar (E160a)

O beta-caroteno (Figura 10) é um hidrocarboneto que apresenta atividade antioxidante e é considerado um agente anticancerígeno ajudando a prevenir o cancro e outras doenças. Depois de ingerido, o beta-caroteno é convertido no nosso corpo em vitamina A e por essa razão é conhecido como precursor da vitamina A ou provitamina A⁵.



Figura 12 - Destilação do etanol num rotavapor

Bibliografia

- 1 - <http://www.healthaliciousness.com/articles/natural-food-sources-of-beta-carotene.php>, acedido em 12 Jan 2016.
- 2 - <http://www.food-info.net/uk/e/e160a.htm> acedido em 12 Jan 2016.
- 3 - <http://euroimpex.infocompany.biz/eng/products/731/0/212760/> acedido em 12 Jan 2016.
- 4 - <https://www.pinterest.com/chromatechinc/food-dyes-beverage-dyes/> acedido em 12 Jan 2016.
- 5 - http://www.chm.bris.ac.uk/motm/carotene/beta-carotene_vita.html acedido em 12 Jan 2016.
- 6 - <http://kau.diva-portal.org/smash/get/diva2:506614/FULLTEXT01.pdf> acedido em 12 Jan 2016.
- 7 - <http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/01951.pdf> acedido em 12 Jan 2016.
- 8 - <http://jocpr.com/vol6-iss4-2014/JCPR-2014-6-4-594-598.pdf> acedido em 12 Jan 2016.

Preparação do trans-9-(2-feniletinil) antraceno (composto fluorescente)

Para obter um composto orgânico através de uma transformação química é necessário pôr em contacto 2 ou mais reagentes em certas condições, chamadas condições reacionais. A figura 13 exemplifica duas montagens típicas para fazer reações:



a)

b)

Figura 13 a) – Montagem para reação na ausência de humidade e com agitação magnética.

13 b) – Montagem para reação na ausência de oxigénio e com agitação mecânica.

O *trans*-9-(2-feniletinil)antraceno é um composto orgânico que pertence à classe dos alcenos. Apresenta-se na forma de cristais amarelo dourado e é fluorescente e quimiluminescente como poderão ver na última experiência. A figura 14 mostra a fluorescência de uma solução do composto dissolvido em etanol.



Figura 14 – Fluorescência do *trans*-9-(2-feniletinil)antraceno dissolvido em etanol sob a lâmpada de UV.

Para preparar este composto, faz-se reagir um aldeído, o 9-antraldeído e um sal de fosfônio, o cloreto de benziltrifenilfosfônio na presença de uma base, o hidróxido de sódio (Figura 15). O solvente utilizado é diclorometano.

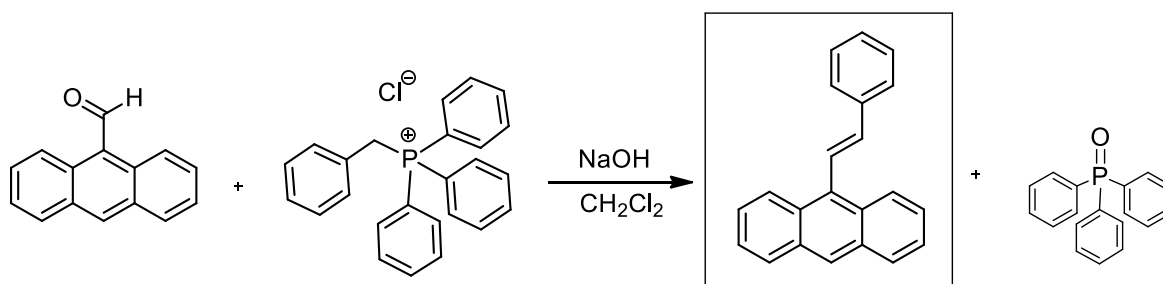


Figura 15 – Esquema reacional da formação do *trans*-9-(2-feniletinil)antraceno.

Uma solução aquosa de hidróxido de sódio é adicionada gota a gota, através de uma ampola de carga com igualizador de pressão e com agitação magnética, aos restantes reagentes e solvente (Figura 16).



Figura 16 – Montagem para a reacção de formação do *trans*-9-(2-feniletinil)antraceno.

Depois de extraído numa ampola de decantação e removido parte do solvente num rotavapor, o produto é isolado por filtração a vácuo depois de arrefecido em gelo (Figura 17).



Figura 17 – Isolamento do produto por filtração a vácuo.

Bibliografia

- 1 - D. Simão, "100 experiências de química orgânica", ISTPress, Exp. 92, 199, 2011.
- 2 - Silversmith, E. F., *J. Chem Ed.*, **7**, 645, 1986.
- 3 - <http://www.scienceinschool.org/2011/issue19/chemiluminescence>, acessado em 12 Jan 2016.
- 4 - A. G. Hadd, D. W. Lehmpuhl, L. R. Kuck and Galen P. Mell, *J. Chem. Educ.*, **76**, 1237, 1999.

Quimiluminescência

Já todos ouviram falar de “glow party”. É uma festa cheia de luz e cor, onde se utilizam muitos produtos fluorescentes e luminosos. Muitos dos artigos usados nestas festas, consistem em pequenos tubos de plástico que se podem apresentar como pulseiras, colares, que se dobram até partir e ficam luminosos durante bastantes horas¹ (Figura 18).



Figura 18 – “Glow Party”

Quando surgiram os primeiros produtos deste género, nos anos 70, os chamados “glow sticks” ou “cyalume” tinham como principal função servir de luz de emergência. Hoje em dia são utilizados nas mais variadas situações uma vez que são à prova de água, toleram altas pressões, não necessitam de baterias ou pilhas, não geram calor e são muito baratos. São por isso muito utilizados pelas forças militares, campismo, mergulho, pesca, etc (Figura 19).



Figura 19 – Aplicações práticas dos “Glow sticks”

A luz emitida por estes produtos está relacionada com o fenómeno da quimiluminescência, ou seja com a emissão de luz devido a uma reação química².

Quando se juntam determinados reagentes, uma das moléculas, (ativador - ACT), é eletronicamente excitada devido à reação, regressando depois ao seu estado fundamental emitindo nessa altura luz fluorescente. Nos “glow sticks”, os reagentes estão em 2 compartimentos separados. No momento em que se dobra, quebra-se um dos compartimentos, originando a reação com a consequente emissão de luz que dura várias horas (Figura 20).

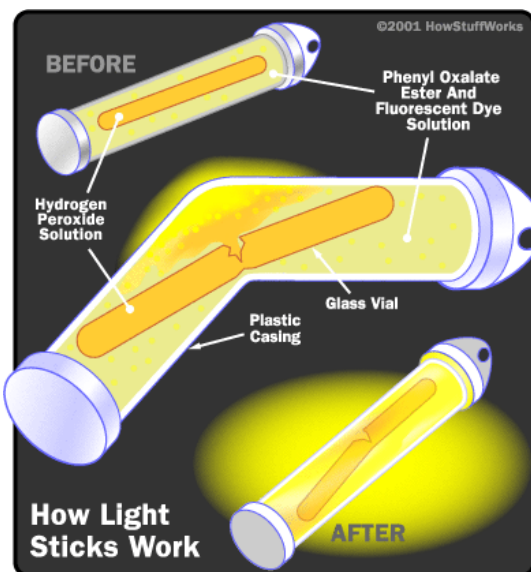


Figura 20 – Como funciona um “Glow stick”

<http://science.howstuffworks.com/innovation/everyday-innovations/light-stick2.htm>

Nesta experiência vamos mostrar este fenómeno da quimiluminescência, fazendo reagir o oxalato de 2,4,6-triclorofenilo (um éster) e a água oxigenada (peróxido de hidrogénio), formando um peróxido cíclico que interage com o ativador (ACT) ficando no seu estado eletronicamente excitado, o qual emite luz fluorescente ao voltar ao estado fundamental (Figura 21). Verifica-se também a libertação de dióxido de carbono³.

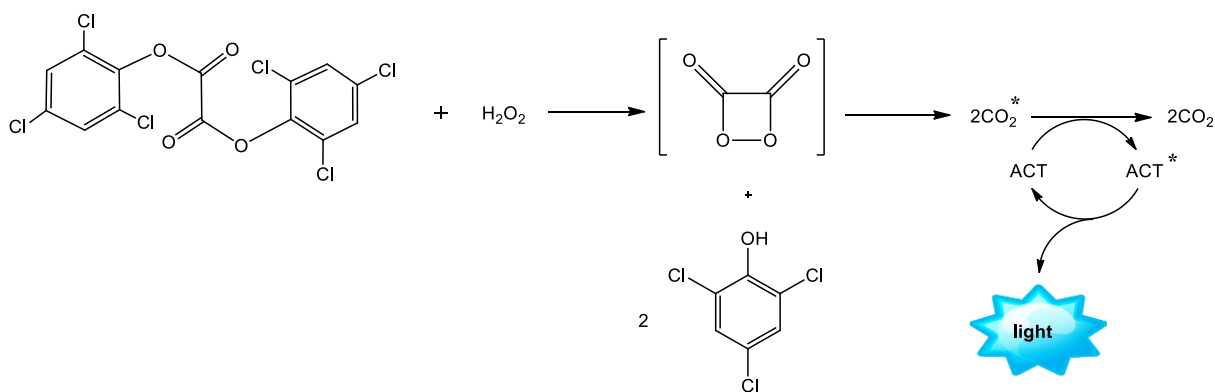


Figura 21 – Reação de quimiluminescência com um ativador (ACT)

A cor emitida dependerá do ativador utilizado⁴. Por exemplo com a rodamina a luz emitida é vermelha, com o trans-9-(2-feniletetil)antraceno⁵ é azul, com a eosina é laranja e com o rubreno é amarela (Figura 22).

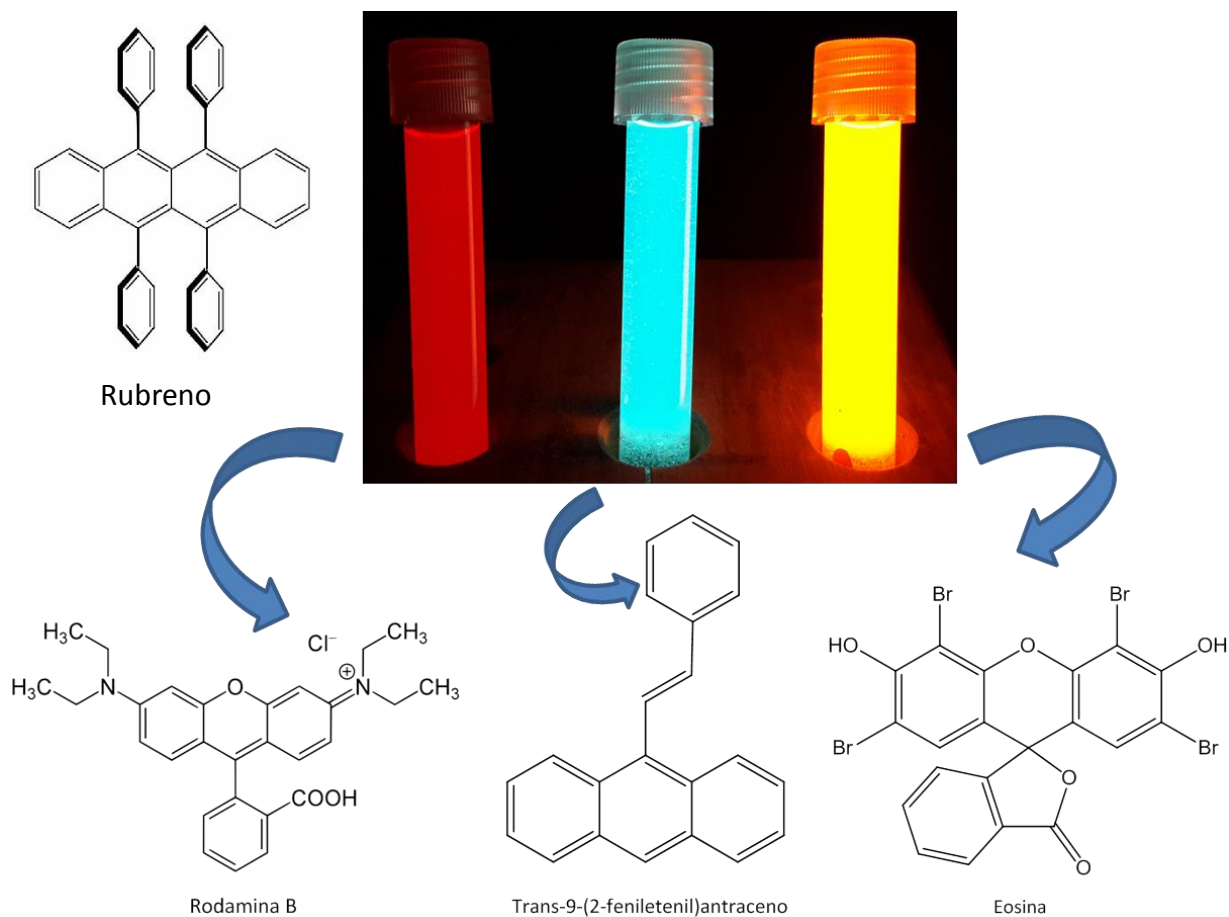


Figura 22 – Reações de quimiluminescência com vários ativadores.

Como aplicação prática deste fenómeno, vamos mostrar como se ativam os “glow sticks” (Figura 23).



Figura 23 – Ativação de um “Glow stick”.

Sob a lâmpada de ultra violeta

Existem compostos orgânicos que são fluorescentes quando observados sob uma lâmpada de ultra violeta como por exemplo, o quinino existente na água tônica, a fluoresceína (Figura 24) muito utilizada para detecção de águas subterrâneas, exames oftalmológicos (angiogramas) e como marcador biológico, como por exemplo em química forense.



Figura 24 – Água tônica, solução de eosina e de fluoresceína sob luz ultra violeta.

Existem também compostos fluorescentes em notas, cartas de condução e outro tipo de documentos (Figura 25). Este tipo de análise é de igual modo usado em investigação criminal para verificação da validade de papel-moeda e de diversos documentos.

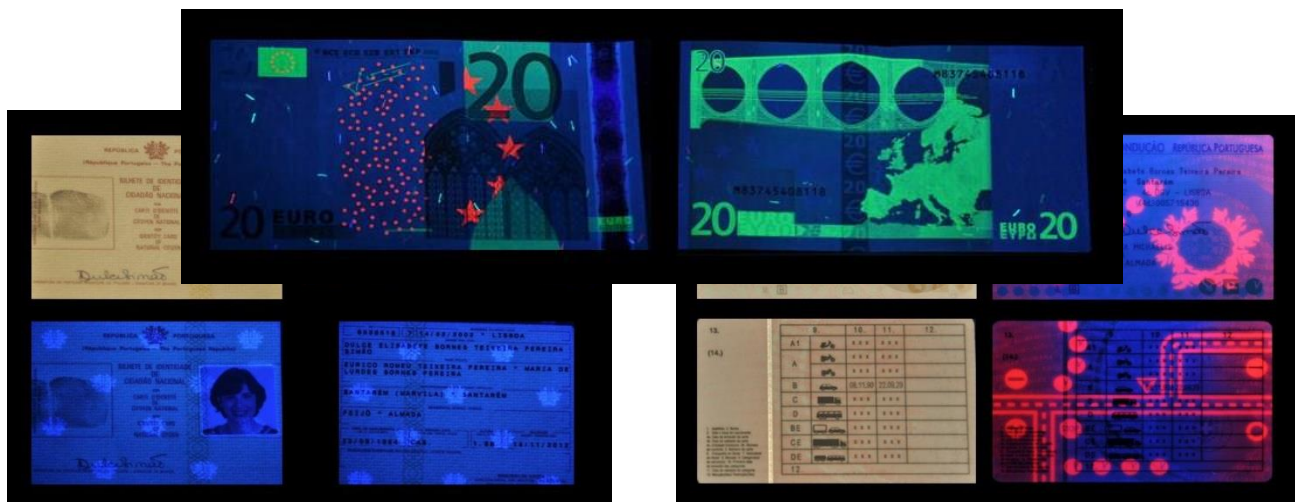


Figura 25 – Vários documentos e notas sob luz natural e sob luz ultra violeta.

Bibliografia

- 1 – <http://www.glow.pt/> (consultado em 18 de Jan 2015)
- 2 - R. Albertin et al, *Química Nova*, 21, **1998**, 772.
- 3 - F. McCapra, *Methods Enzymol.*, **2000**, 305, 633 – 659.
- 4 – <http://www.youtube.com/watch?v=tltOOpyJP5k> (consultado em 18 Jan 2015)
- 5 - D. Simão, “100 experiências de química orgânica”, **2011**, ISTPress, Exp.48, pág. 199.

Neve instantânea fluorescente

Um polímero é uma grande molécula (macromolécula) formada a partir de moléculas mais pequenas, que se ligam entre si (monómeros) através de uma reacção química (reacção de polimerização). Os polímeros são dos materiais mais usados no nosso dia-a-dia. Os mais conhecidos são os denominados plásticos como por exemplo os sacos, objectos, etc, mas também são utilizados no vestuário e como revestimento. Uma das muitas características que os polímeros podem apresentar é a de ser superabsorvente. O poliacrilato de sódio é um polímero orgânico obtido a partir do ácido acrílico (Figura 26) e consegue absorver grandes quantidades de água podendo o seu volume aumentar até mil vezes^{1,2}. Por esta razão é muito utilizado no fabrico de fraldas.

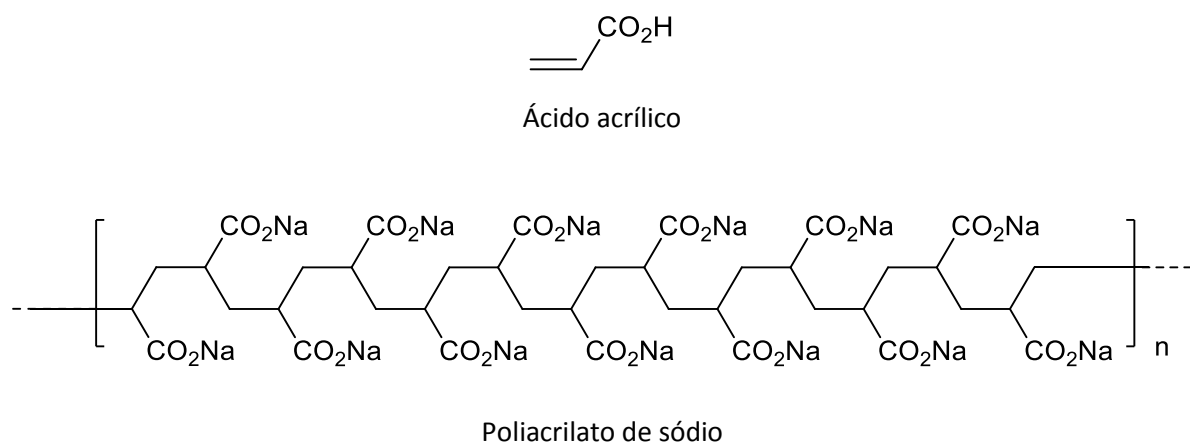


Figura 26 – Estrutura química do ácido acrílico e do poliacrilato de sódio.

Quando se adiciona água directamente ao polímero os catiões de sódio são removidos deixando livres as cargas negativas nos átomos de oxigénio. Estas cargas repelem-se provocando um estiramento da cadeia e um aumento de volume (Figura 27)³. Este polímero fica agora com uma consistência e aspecto semelhante à neve e por isso esta experiência se chama “neve instantânea”⁴.

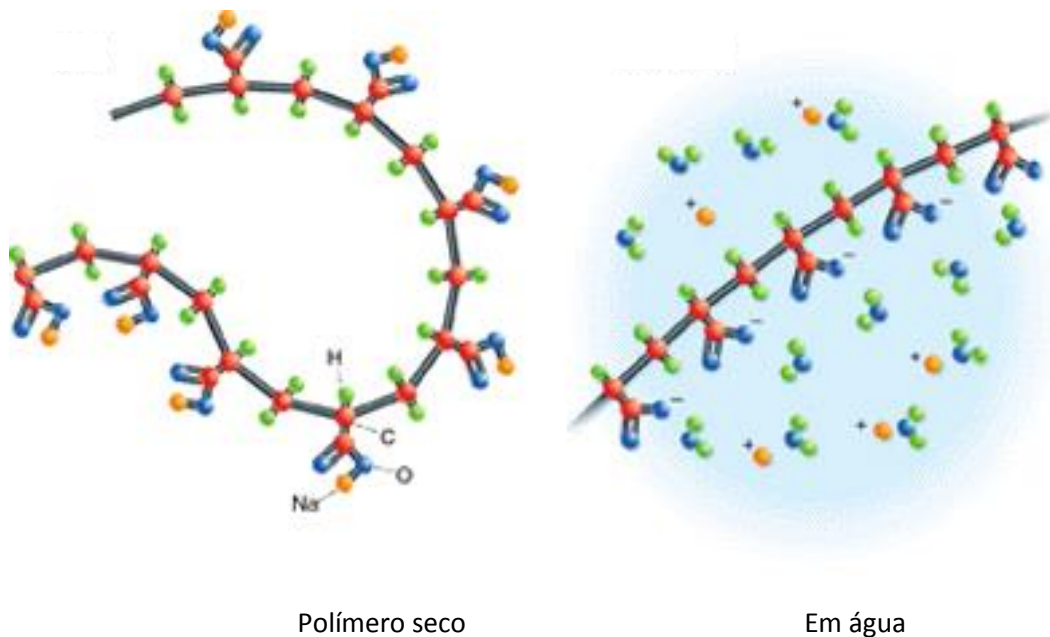


Figura 27 – Poliacrilato de sódio seco e depois de absorver água³.

Devido a este facto, este polímero é vendido como neve artificial principalmente durante a época natalícia (Figura 28). O polímero volta à forma original depois de evaporada a água.



Figura 28 – Utilização do poliacrilato de sódio como neve artificial.

Nesta experiência vamos adicionar água com um pouco de fluoresceína ao poliacrilato de sódio e verificar esta propriedade de superabsorção. Deste modo obtemos uma “neve” instantânea fluorescente perfeitamente visível debaixo de uma lâmpada de UV⁵ (Figura 29).



Figura 29 – Neve artificial fluorescente⁵.

Bibliografia

- 1 – http://www.m2polymer.com/html/history_of_superabsorbents.html
- 2 – <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.pt/2013/01/polimeros-super-absorbentes.html>
- 3– <https://sciencevogel.wikispaces.com/Make+a+Polymer>
- 4 – <http://snowinseconds.com/pages/faq>
- 5 – <https://www.youtube.com/watch?v=s8dctujbP2s>

Agradecimentos

Agradeço à Técnica de laboratório, Carla Salvador e aos alunos de Engenharia Química, Biológica a preciosa colaboração e empenho, na procura de novos trabalhos, na sua realização e optimização.

Materiais Inteligentes*

Ligas com memória de forma

Alberto Ferro^a e Amélia Almeida^b

^a CeFEMA - Centro de Física e Engenharia de Materiais Avançados, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

^b CeFEMA - Centro de Física e Engenharia de Materiais Avançados, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Quando se aumenta a temperatura de um material sólido este passa sucessivamente do estado sólido, ao líquido e ao gasoso*. Em condições de equilíbrio, estas transformações de fase (ou estado) ocorrem a temperatura constante, no caso de elementos puros e de certas ligas ou misturas[†]. No caso geral das ligas e misturas estas transformações ocorrem em intervalos de temperatura.

Os metais, no estado sólido, são em geral, cristalinos e podem ser constituídos por uma ou mais fases cristalinas[‡]. No estado sólido podem também ocorrer transformações de fase correspondentes à substituição de uma ou mais fases por outra ou outras.

As ligas com memória de forma que vamos experimentar são as chamadas NITINOL. Estas ligas com ~50%at Ni-50%at Ti foram descobertas no N.O.L (*Naval Ordnance Laboratory*) nos USA em 1962. Contudo, o efeito de memória de forma já era conhecido anteriormente em ligas Au-Cd (1932) e Cu-Zn (1950).

As ligas com memória de formam baseiam-se em soluções sólidas ordenadas que apresentam duas fases sólidas distintas, uma a alta temperatura (austenite) e outra a baixa temperatura (martensite) que se transformam reversivelmente uma na outra por efeito da temperatura.

Contrariamente ao senso comum, a fase de baixa temperatura é dúctil, podendo ser facilmente deformada, enquanto a fase de alta temperatura é muito mais rígida, sendo muito difícil deformá-la de forma permanente

*Texto já publicado no livro “Laboratórios Abertos 2015”.

* Considerando que o material não se decompõe.

[†] Ligas ou misturas são materiais constituídos, à escala atómica, por dois ou mais elementos químicos. A designação liga é geralmente reservada para o caso dos materiais metálicos.

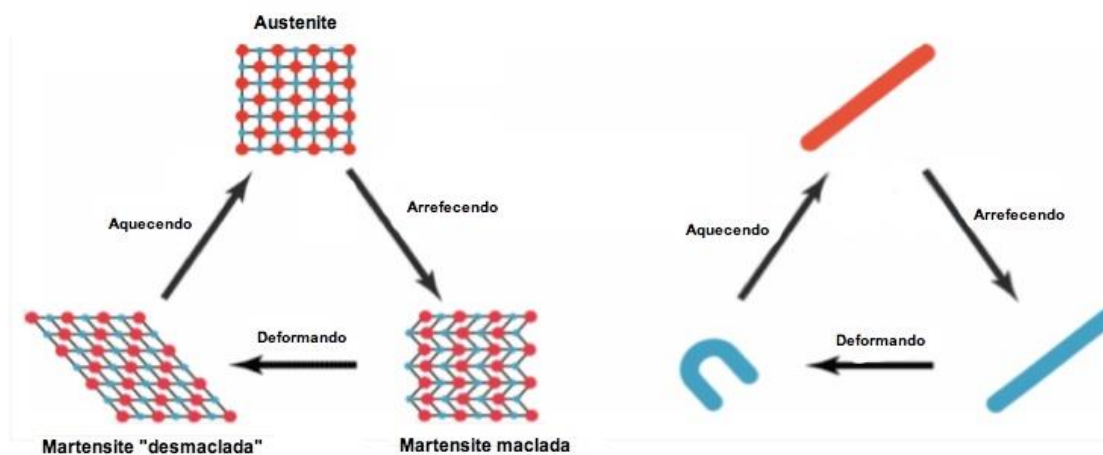
[‡] Uma fase sólida cristalina é idealmente uma região com uma única estrutura cristalina e composição química.

Nas ligas NITINOL, a temperatura a que esta transformação ocorre pode ser controlada através de pequenas variações da composição química. No nosso caso a liga tem 55,3%at. Ni e a sua temperatura de transformação é $\sim 50^{\circ}\text{C}$. Numa liga com 56%at. Ni a temperatura de transformação é -14°C .

Mas afinal o que é o efeito de memória de forma?

Primeiro deforma-se a liga no estado martensítico, abaixo da sua temperatura de transformação. Depois, se se aquecer esta liga acima da temperatura de transformação (por exemplo com um secador de cabelo), ela transformar-se-á em austenite. À medida que se transforma, vai adoptando a forma inicial que tinha antes de ter sido deformada: adquire literalmente a mesma forma! Ao arrefecer de novo, para voltar ao estado martensítico, não ocorre mais nenhuma mudança de forma^{††}. Este processo pode repetir-se vezes sem conta.

Nestas ligas muito especiais, o processo de deformação plástica no estado martensítico e a transformação de fase **austenite** \leftrightarrow **martensite** usam o mesmo mecanismo físico a que se dá o nome de maclagem.



^{††} É ainda possível "treinar" estas ligas de modo que tenham uma forma no estado martensítico, a baixa temperatura, e outra no estado austenítico, acima da temperatura de transformação. A este efeito chama-se Efeito de Dupla de Memória de Forma.



Apesar de terem sido, durante algumas décadas, não mais do que uma curiosidade laboratorial, as ligas com memória de forma são hoje incontornáveis no campo dos biomateriais para aplicações em medicina e ortodontia. Estas ligas são consideradas **materiais inteligentes** pois podem ser "treinadas" para adquirir uma determinada forma inicial que pode ser recuperada após deformação do material. Estes materiais encontram também aplicação crescente como dispositivos termomecânicos para aplicações especiais ou de uso doméstico como sejam as torneiras de temperatura constante.

Borracha: quente ou fria?

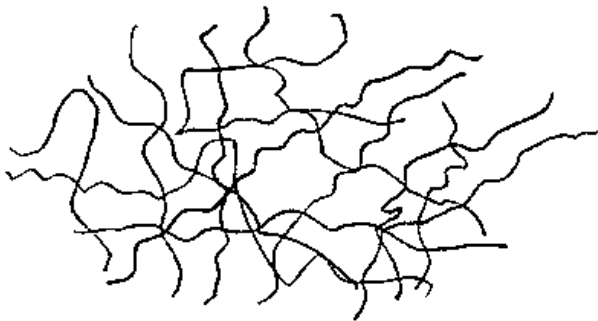
Amélia Almeida

CeFEMA - Centro de Física e Engenharia de Materiais Avançados, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

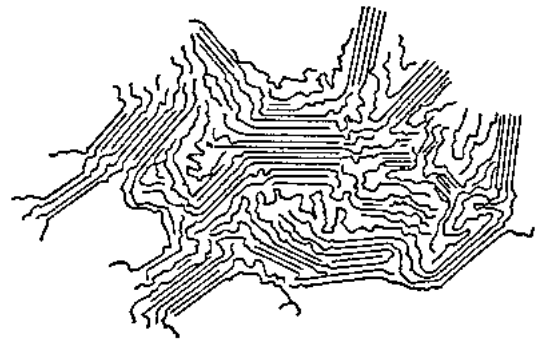
O que é a borracha?

A borracha é um material polimérico, i.e. constituído por moléculas de compostos de carbono, ligados por ligações covalentes (fortes) formando longas cadeias que se encontram ligadas entre si por ligações secundárias (fracas). Por este motivo, as borrachas são muito flexíveis à temperatura ambiente, apresentando enorme elasticidade (podem ser extensamente deformadas sem se danificar, pois a deformação é recuperada logo que a força deixa de ser exercida: comportam-se como um *elástico*).

A nível de estrutura, a borracha (como os outros polímeros) pode assemelhar-se a um prato de esparguete (onde cada fio de esparguete corresponde a uma cadeia molecular) cujas cadeias se encontram emaranhadas e desordenadas. Diz-se, assim, que se trata de um *material amorfo* (desorganizado, sem ordem) por oposição a um *material cristalino* em que os seus constituintes (moléculas, átomos ou iões) se encontram organizados de forma regular.



Modelo de estrutura de polímero amorfo (desordenado).



Modelo de estrutura de polímero com zonas parcialmente cristalinas (ordenadas).

Fonte: http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-Shrinkage_in_plastics.html

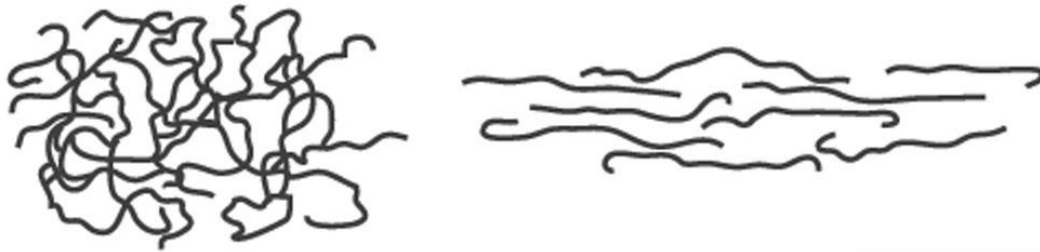
Quando se aquece a borracha sob tensão...

Quando a borracha é aquecida, ela apresenta um comportamento diferente da maioria dos outros materiais. A maioria dos materiais expande-se quando aquecida. Por exemplo, um fio metálico de cobre aumenta de comprimento quando a sua temperatura aumenta. O aumento de temperatura causa um aumento na vibração dos átomos ou moléculas e um maior afastamento das suas posições normais, que se traduz num aumento de volume. Essa dilatação (expansão) dos metais verificada por

aumento da temperatura é o princípio de funcionamento dos termómetros, dos termóstatos bimetálicos etc.

No entanto, mesmo num metal, é também possível que o seu aquecimento cause contração (diminuição de volume). Se o aumento de temperatura for suficiente para causar uma mudança na forma de organização dos átomos ou moléculas (estrutura cristalina), pode ocorrer dilatação ou contração do material, dependendo do volume ocupado em cada uma das formas organizadas.

A borracha é um polímero constituído por longas cadeias de moléculas entrelaçadas (é um elastómero de cadeia longa) que tendem a alinhar-se quando a borracha é colocada sob tensão. Quando a borracha é aquecida, as regiões centrais das cadeias individuais vibram mais intensamente, puxando as cadeias adjacentes e causam a contração da borracha.



As longas cadeias moleculares na borracha não esticada e esticada (sob tensão)

Fonte: <http://revisionworld.co.uk/a2-level-level-revision/physics/force-motion/solid-materials/rubber>

Quando se arrefece a borracha...

A borracha e outros polímeros apresentam uma propriedade designada "**Temperatura de Transição Vítre**" (T_g), que é a temperatura abaixo da qual o material apresenta comportamento rígido e frágil (como um vidro) e acima da qual se comporta como um material flexível e dúctil.

À temperatura ambiente as borrachas apresentam um comportamento flexível, sendo facilmente deformadas sem se danificar, pois estão acima da sua T_g . Quando aplicamos uma tensão as cadeias poliméricas alinham-se e podem até deslizar facilmente umas sobre as outras. Quando mergulhamos a borracha em azoto líquido (cuja temperatura de ebulição é cerca de -190°C) esta fica a uma temperatura muito baixa, inferior à sua T_g , e passa a comportar-se como um material rígido. Quando a borracha rígida é submetida a um esforço de impacto, por exemplo, não se consegue deformar, pois as cadeias moleculares têm mobilidade muito reduzida a essa temperatura e não deslizam umas sobre as outras, e fractura.

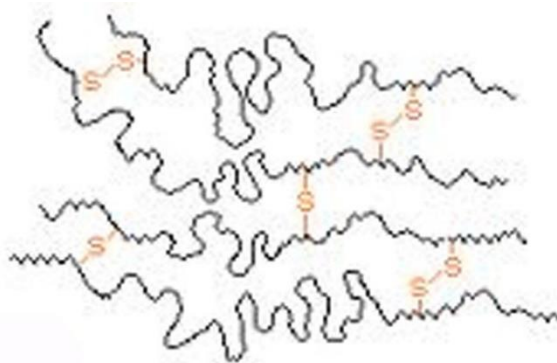


Estes comportamentos da borracha em função da temperatura podem ser utilizados em diversas aplicações industriais. Uma das aplicações mais conhecidas que tira partido da fragilidade da borracha a baixa temperatura é a reciclagem de pneus.

Aplicação industrial - Reciclagem de pneus (Valorização energética)

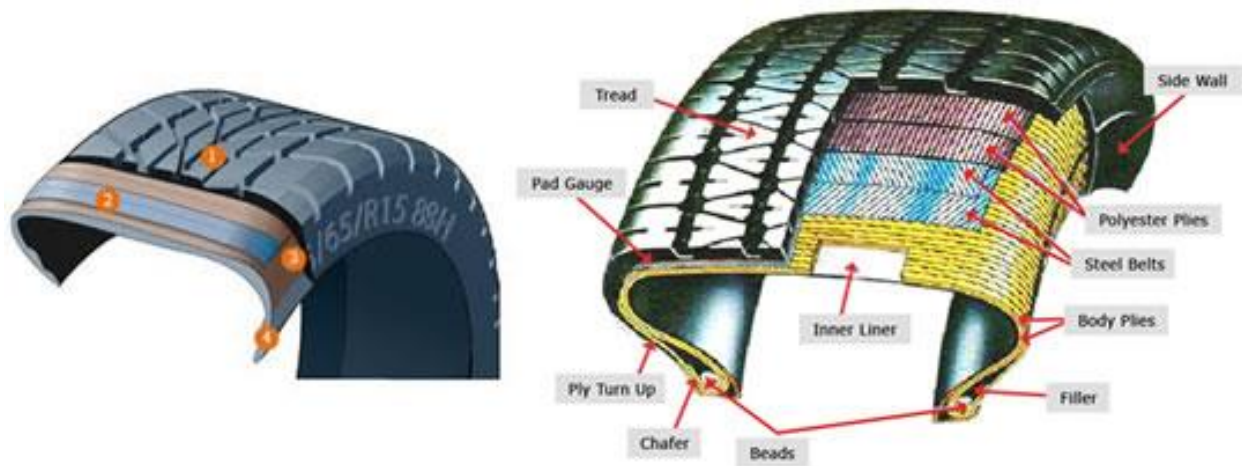
(Fonte: <http://www.valorpneu.pt/Reciclagem>)

Os pneus são constituídos por borracha vulcanizada (endurecida com enxofre), tecido (poliéster, nylon, etc.) e aço. Os recicladores utilizam pneus usados como matéria-prima, que processam de modo obterem como produtos finais: tecido, aço e granulado de borracha com diferentes granulometrias, os quais são vendidos para diversas aplicações.



Estrutura da borracha vulcanizada com enxofre.

Fonte: <http://www.tunisia-sat.com/vb/showthread.php?t=2238933>



Estrutura e materiais constituintes de um pneu.
 Fonte: http://www.biotyre.com/en/industries_rubber-tyre.php

Os processos utilizados na reciclagem de pneus consistem na trituração/moagem para separação dos materiais constituintes dos pneus e pode ser efectuada por:

- **processo mecânico** – que consiste na trituração mecânica dos pneus. A borracha é fragmentada numa série de trituradoras e moinhos, sendo o aço retirado por separação magnética e o tecido separado por diferença de densidade. No final do processo, o granulado de borracha é crivado e dividido em várias gamas, consoante a sua granulometria.
- **processo criogénico** – em que é utilizado azoto líquido para fragilizar a borracha à temperatura aproximada de -160°C , num túnel criogénico, o que permite a fragmentação da borracha e a produção de granulado de borracha fino. Os pneus são submetidos a uma trituração mecânica prévia sendo, em seguida, os seus fragmentos transportados para o túnel criogénico, onde a temperatura de entrada do azoto é de aproximadamente -192°C e a temperatura de saída da borracha é cerca de -80°C . Após a passagem pelo túnel criogénico e pelos martelos pneumáticos, o aço e o tecido são separados da borracha por separação magnética e por aspiração, respectivamente.

Os produtos obtidos na reciclagem dos pneus são aço, tecido e granulado de borracha, que são depois utilizados como matéria-prima no fabrico de outros produtos. O aço é vendido a empresas de processamento de metais (reciclagem); o tecido (até há pouco tempo depositado em aterro) é atualmente passível de valorização energética; o granulado de borracha é usado, por exemplo, no fabrico de pavimentos desportivos, nomeadamente para campos de futebol, pistas de *tartan*, recintos

desportivos diversos e parques infantis. Os granulados mais finos podem ser incorporados no fabrico de asfalto (BMB – Betume Modificado com Borracha) para construção ou reparação de estradas.

Mais informações:

<http://www.valorpneu.pt/Reciclagem>

www.recipav.pt/artigo.php?id=5&sid=12

www.recipav.pt/artigo.php?id=5&sid=13

www.biosafe.pt

www.recipneu.com

Metais em Transição: Pescadinha de Rabo na Boca

Estudo genérico de metais de transição 3d

Ana Knittel^a, Cristina Gomes de Azevedo^b, Filipa Marques^c, Marta Coelho^d

^a Aluna do Mestrado Integrado em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

^b Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

^c Aluna do Mestrado Integrado em Engenharia Biológica, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

^d Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

A Química, como muitas outras áreas das ciências está dividida em várias partes. De uma forma muito simplista há químicos que se dedicam ao estudo da química orgânica - em que grande parte focam-se em moléculas com uma estrutura “base” de elementos como o Carbono, Azoto, Oxigénio, Hidrogénio; outros dedicam-se ao estudo da química inorgânica - em que os metais, ocupam um local de destaque. Neste conjunto de experiências vamos focar-nos na química inorgânica e mais especificamente nos metais de transição. Estes metais têm a característica comum de apresentarem uma tendência muito grande para formar complexos. Todos estes termos (metais de transição, complexos e outros mais adiante) serão explicados mais à frente, de uma forma simplista.

Toda a matéria é formada por átomos. A palavra átomo por si só já demonstra esta sua característica (uma vez que durante muitas décadas acreditou-se que não haveria partícula mais pequena); assim sendo, “átomo” é uma palavra de origem grega que significa “indivisível”.

No entanto, à medida que o conhecimento científico se foi desenvolvendo, percebeu-se que os átomos são formados por partículas subatómicas - o neutrão (carga neutra), o próton (carga positiva) e o eletrão (carga negativa).

As teorias da estrutura do átomo têm vindo a evoluir desde o final do século XVIII até ao presente. Assim o átomo é constituído por um núcleo - onde se encontram os neutrões e os prótons - à volta do qual “habitam” os eletrões. Os eletrões são partículas muitíssimo pequenas e de massa reduzida. Assim sendo a massa do átomo está maioritariamente concentrada no seu núcleo.

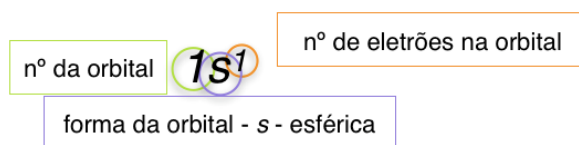
De um modo muito simplista podemos imaginar a disposição dos eletrões à volta do núcleo tal qual como as partes de uma cebola - *fig. 1*.



Fig. 2 - Cebola e a sua estrutura em camadas

Numa linguagem científica, o número de eletrões à volta do núcleo, assim como a sua disposição é designada por *configuração eletrónica* do átomo e é característica de cada elemento - cada camada da cebola será então designada por *orbital*.

Por exemplo vamos começar pela estrutura de um átomo de hidrogénio. O hidrogénio, o primeiro e mais pequeno elemento da tabela periódica possui apenas um eletrão numa camada (mais perto do núcleo), designada por *1s*. Existindo apenas um eletrão a configuração eletrónica do átomo de hidrogénio é $1s^1$.



Ao observar uma tabela periódica - *fig. 2*, está bem patente que a partir deste elemento as configurações eletrónicas dos átomos seguintes são bem mais complicadas.

Na verdade, à medida que avançamos na tabela periódica os elementos químicos apresentam uma estrutura cada vez mais complexa. O hidrogénio, como já foi dito têm uma configuração $1s^1$.

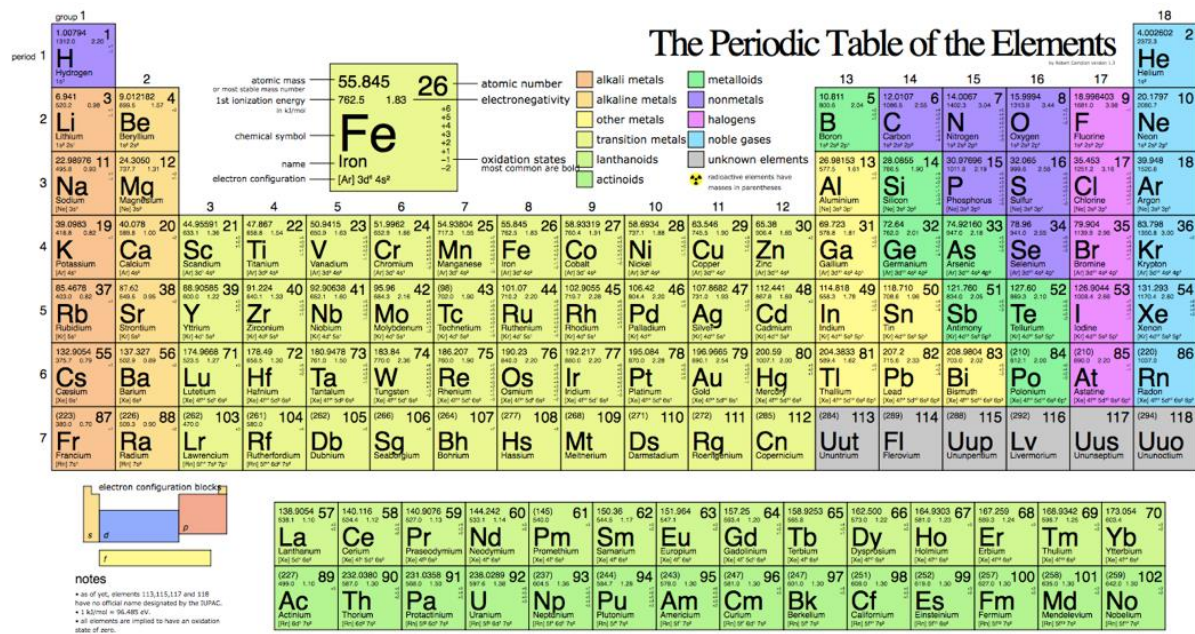


Fig. 2 - Tabela periódica

Os elementos apresentam não só um número crescente de elétrons (à medida que aumenta o número atômico, ao longo da tabela periódica), mas também formas diferentes de disposição dos elétrons - diferentes tipos de orbitais (*s*, *p*, *d*, *f*, ...).

Dizem-se elementos de transição os elementos da tabela periódica que pertencem a períodos em que as orbitais *d* e *f* são progressivamente preenchidas. Há cerca de 50 elementos de transição, todos eles possuindo propriedades fascinantes e diversificadas que resultam de uma característica particular destes metais - preenchimento incompleto das orbitais *d*.

Os protagonistas dos nossos trabalhos experimentais vão ser alguns dos metais de transição do 3º período, cuja camada incompleta é a *3d* (ou seja, nesta orbital ainda “caberiam” mais elétrons do que aqueles que estão presentes, até um máximo de 10).

Podemos então dizer que vamos fazer um estudo genérico da química de elementos de transição *3d*.

Os metais de transição formam compostos químicos designados por *complexos* ou *compostos de coordenação*. Pode definir-se complexo ou composto de coordenação como um agregado, mais ou menos estável, quando um átomo de um metal ou um ião metálico se liga quimicamente - *coordena* – a um grupo de moléculas neutras ou iões (mono ou poli atômicos) sendo o número de ligações simples e independentes estabelecidas - *número de coordenação*.

O átomo do metal ou o ião metálico designa-se por *elemento central* e as moléculas ou iões que a ele se coordenam designam-se por *ligandos*.

Se relembrarmos o conceito de ácido e base de Lewis, podemos dizer que o elemento central é um *ácido de Lewis* e que os ligandos são *bases de Lewis*. Embora os compostos de coordenação sejam

particularmente importantes para os elementos metálicos, em particular para os metais de transição, também existem compostos de coordenação para alguns elementos representativos.

Após esta introdução, vamos concretizar as experiências propostas.

Vamos estudar alguns aspetos da reatividade dos seguintes metais de transição: crómio, ferro, cobalto, níquel e cobre; mais concretamente os metais nos seguintes estados de oxidação: $Cr(III)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, - fig. 3, - preparados a partir de soluções aquosas de $CrCl_3$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ e $CuSO_4$.

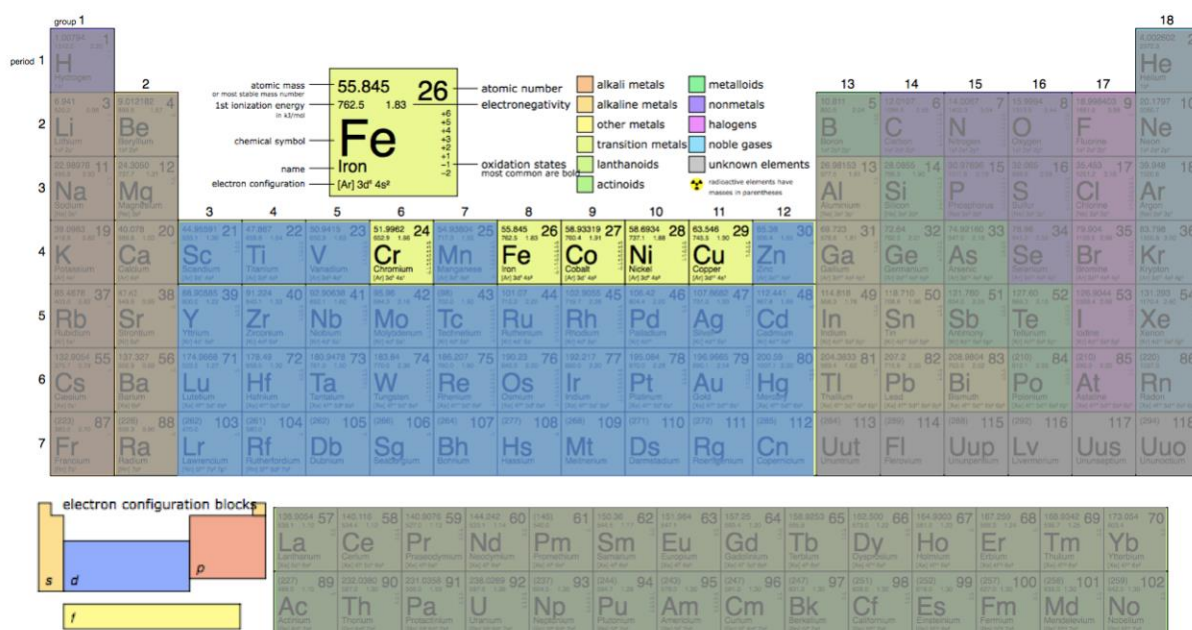


Fig. 3 - Tabela periodica com os metais de transição estudados (a verde), e a azul todos os metais de transição.

O nosso estudo genérico de elementos de transição $3d$ consiste, por adição a soluções aquosas dos mesmos (fig.4) de variados reagentes, na formação de hidróxidos ou complexos, observáveis, no primeiro caso, pela formação de precipitados e na sua posterior e eventual dissolução, e no segundo, pela mudança de cor.



Fig. 4 - Soluções aquosas de $Cr(III)$, $Fe(III)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ e $Cu(II)$, que correspondem aos respectivos aquocomplexos

Adição de $NaOH$ ou NH_3

Por adição de $NaOH$ (aq) a formação de um precipitado é indicativo da formação do respetivo hidróxido. A sua posterior dissolução por adição de excesso de adição de $NaOH$ reflete o comportamento *anfotérico* do hidróxido.

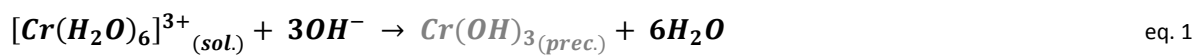
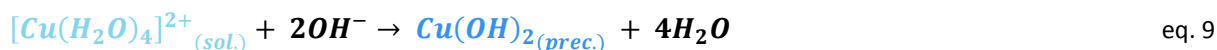
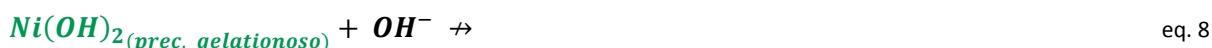
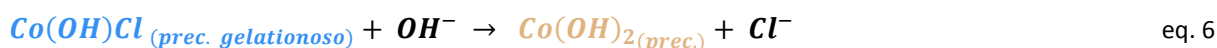


Fig. 5 - Precipitado cinzento de $Cr(OH)_3$ e solução verde escura de $[Cr(OH)_4]^-$



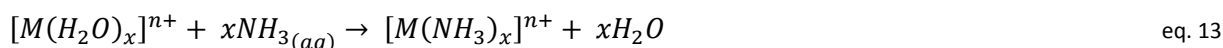
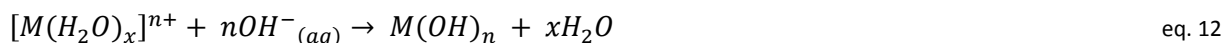


Fig. 6 - Precipitado cor de ferrugem de $Fe(OH)_3$

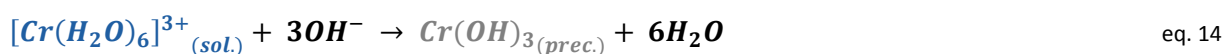


Assim se conclui que apenas o $Cr(III)$ apresenta um comportamento *anfotérico*.

Por adição de NH_3 , poder-se-á formar o respetivo hidróxido - eq.11 e 12 ou o aminocomplexo - eq. 13



De acordo com o comportamento definido pelas eq. 11 e 12, para o ferro e o crómio verifica-se a formação do respetivo hidróxido e a não formação do aminocomplexo.



Para o cobalto o comportamento em NH_3 é análogo ao que se verifica em $NaOH$ (eq. 11 e 12), pelo que não se verifica a formação de aminocomplexo de cobalto (ver equação 5).



Em excesso há a formação de um novo composto no caso do cobalto $Co(OH)_2$ (ver equação 6).



No caso do níquel e do cobre verifica-se a formação do aminocomplexo, embora apenas quando em excesso de NH_3 - $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ e $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.



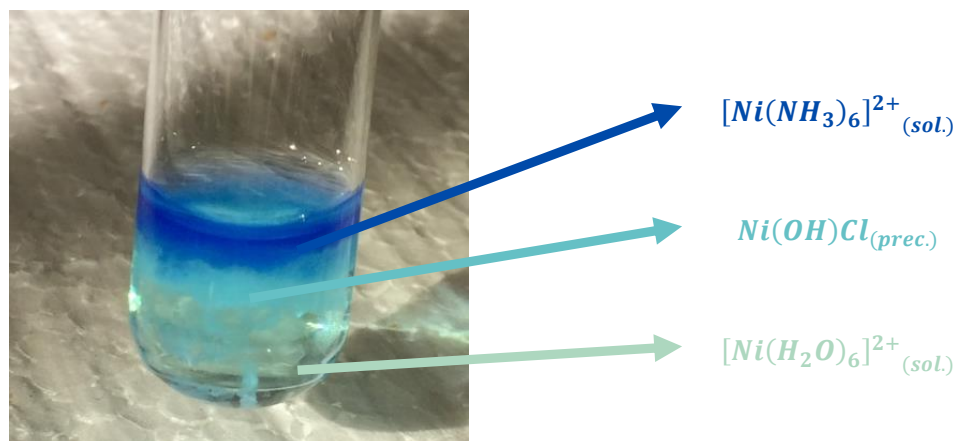
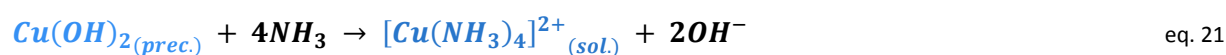
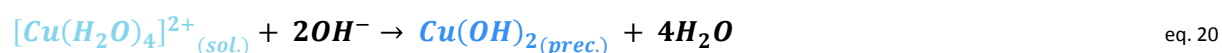


Fig. 7 - Coexistência das três espécies de níquel II, obtida por adição de NH_3 .



Desta forma assim se conclui que apenas o $Co(II)$, $Ni(II)$ e o $Cu(II)$ formam aminocomplexos.



Fig. 8 - Adição de NH_3 aos aquocomplexos de $Cr(III)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ e $Cu(II)$.

Reações com os Ligandos NCS^- , $C_2O_4^{2-}$ E $EDTA$

O ligando tiocianato - NCS^- - coordena-se pelo átomo de enxofre e é *monodentado*. O ligando oxalato - $C_2O_4^{2-}$ - coordena-se pelos átomos de oxigénio e é *bidentado*. O ligando $EDTA$ - ácido etilendiaminotetraacético - pode coordenar-se pelos dois átomos de azoto, e quando desprotonado, coordenar-se pelos quatro átomos de oxigénio, sendo por isso potencialmente hexadentado.

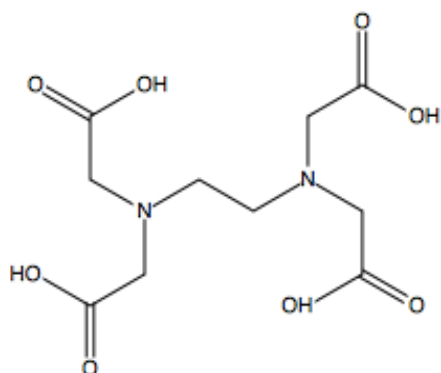
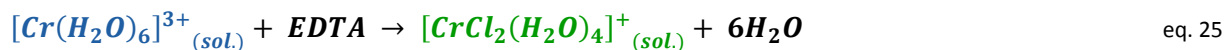
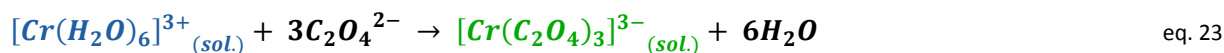


Fig. 9 - Estrutura do EDTA com os 4 átomos de Hidrogénio passíveis de serem desprotonados

Se a desprotonação não for total significa que em solução poder-se-ão ter complexos com estequiometria diferente de 1:1.

Reações com $Cr(III)$



O íão cloreto existe em solução a partir do reagente inicial ($CrCl_3$). Não foi corretamente expresso na equação anterior de modo a enfatizar a transformação química que ocorre.

Reações com $Fe(III)$

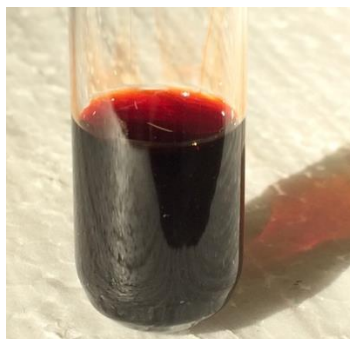
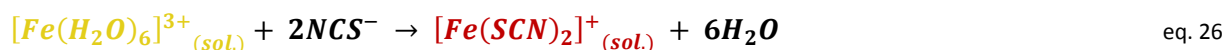


Fig. 10 - Solução vermelho-sangue correspondente à espécie $[Fe(SCN)_2]^+$

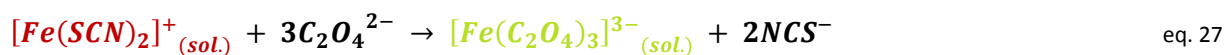
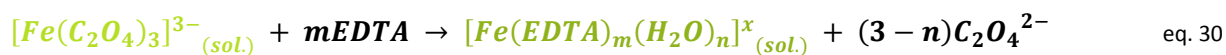
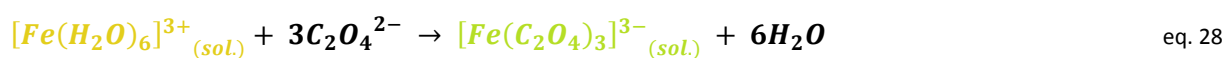




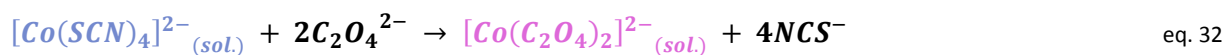
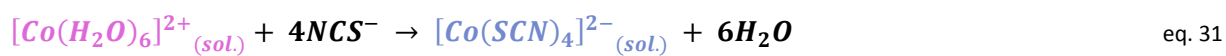
Fig. 11 - Solução do complexo $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$

Logo o ligando oxalato substitui o ligando tiocianato.



Com *EDTA*, o *Fe(III)* forma complexos de estequiometria mista quer por adição ao aquocomplexo quer por adição ao complexo com oxalato.

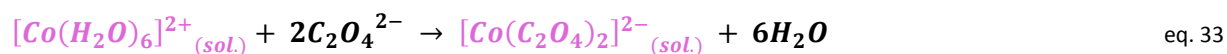
Reações com *Co(II)*

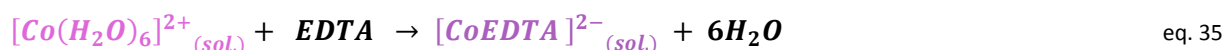


Logo o ligando oxalato substitui o ligando tiocianato.



Fig. 12 - A solução cor de rosa corresponde ao complexo de oxalato, formado por adição deste ligando à solução azul/arroxeadada do complexo com tiocianato.





Com *EDTA*, o *Co(II)* forma complexos de estequiometria 1:1 se a reação for feita a partir do aquocomplexo. Tal como para o *Fe(III)*, o *Co(II)* forma complexos de estequiometria mista por adição ao complexo com oxalato.

Reações com *Ni(II)*

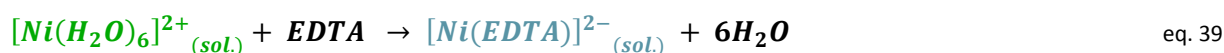
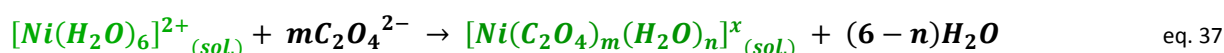
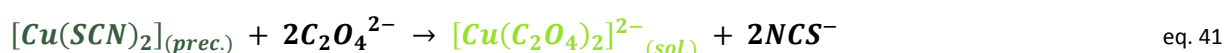
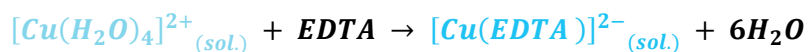


Fig. 13 - Aquocomplexo de níquel - verde - após adição de *EDTA* com a consequente formação de $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$

Com *EDTA*, o *Ni(II)* forma complexos de estequeometria mista por adição ao complexo de oxalato. Quando se parte do aquocomplexo o *EDTA*, substitui todos os ligandos *H₂O*, formando um complexo de estequeometria 1:1.

Reações com *Cu(II)*





eq. 45

O Cu(II) forma complexos, a partir do aquocomplexo, com todos os ligandos adicionados.

Ainda assim o ligando oxalato substitui o ligando tiocianato e o EDTA substitui o ligando oxalato.

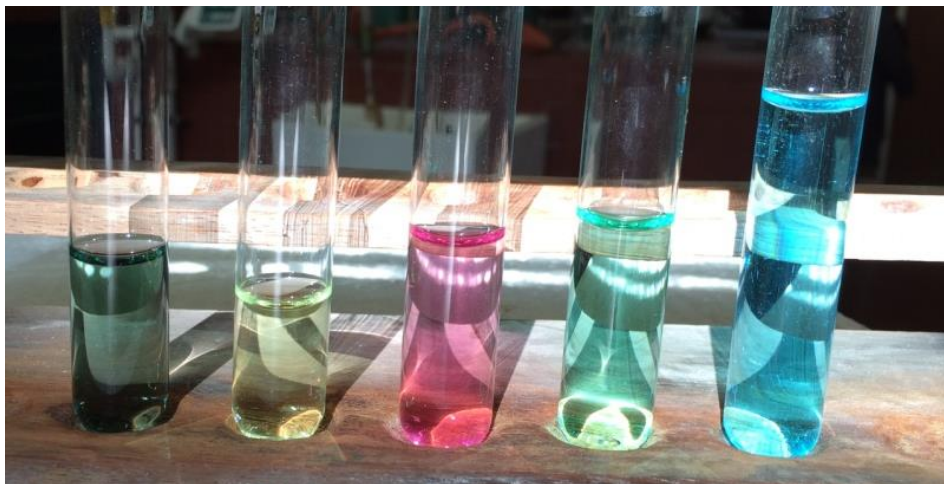


Fig. 14 - Reações dos aquocomplexos de Cr(III) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) e Cu(II) com o ligando oxalato.



Fig. 15 - Adição do ligando oxalato após a sucessiva adição, aos aquocomplexos de Cr(III) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) e Cu(II) , de NCS^-

A química dos metais de transição é na realidade muito abundante e variada, sendo as reações atrás descritas uma pequena amostra da sua riqueza. Acresce o facto de ser uma química muito colorida, o que a torna ainda mais apelativa.

Referências

Ligação Química, A. Romão Dias, 1ª edição, 2006, ISTPress

Química, R. Chang, 5ª edição, 1995, McGraw-Hill

Química Inorgânica I, 1986/87, Associação de Estudantes IST

<http://www.boiseweekly.com/boise/four-new-elements-added-to-the-periodic-table/Content?oid=3687791>[consultado em 20 jan 2016]

Briggs-Rauscher: Pescadinha de Rabo na Boca

Imaginem como seria criarem algo tão fantástico que ninguém acreditasse que fosse verdade... Foi quase assim que começou a história desta reação.

Quando o químico russo Boris Belousov, em 1958 descobriu uma reação que era diferente de todas as outras e difícil de ser compreendida com os conhecimentos da época, não houve muitas pessoas interessadas, e caiu quase em esquecimento. Talvez por pensarem que, ou Belousov as estava a enganar, ou então que não era químico mas sim mágico. Desta forma a reação Belousov-Zhabotinsky só foi compreendida em 1964 pelo químico Anatoly Zhabotinsky. Em 1972, dois professores americanos (Thomas Briggs e Warren Rauscher) decidiram trocar um dos reagentes nesta estranha reação e descobriram a Briggs-Rauscher.

Mas afinal o que tem de tão curioso esta reação?

Bem, esta começa com a preparação de três soluções diferentes, incolores. Uma de iodato de potássio - KIO_3 - e ácido sulfúrico - H_2SO_4 ; outra de amido, ácido malónico - $C_3H_4O_4$ - e sulfato de manganês II - $MnSO_4$; e por último uma de peróxido de hidrogénio - H_2O_2 .



Fig. 16 - Adição da solução de peróxido de hidrogénio às de iodato de potássio e de permanganato de manganês II

Ao juntar estas três soluções num copo, a reação começa logo a dar-se e assiste-se à mudança de cor para amarelo. Logo a seguir vemos uma mancha azul escura que se espalha por toda a solução.



Fig. 17 - Mudanças de cor num ciclo da reação Briggs-Rauscher

É de fato engraçado ver uma reação a passar por três cores diferentes, mas isto é algo que alguém que saiba um bocadinho de química conhece bem... O que era verdadeiramente intrigante na Briggs-Rauscher é que não pára no azul! Volta a incolor, depois a amarelo... azul... incolor... amarelo... azul... sempre assim até acabar com uma cor roxa.

Saber mais:

Haverá química por detrás desta reação ou por vezes os químicos têm mesmo de acreditar nas artes mágicas?

Na verdade, quer na escola ou na universidade, quer na nossa experiência de trabalho laboratorial aprendemos que as reações seguem sempre numa direção. Essa direção será definida por uma série de condições, sendo que por vezes, modificando essas condições podemos alterar o sentido da reação. Ora o que é intrigante na Briggs-Rauscher, é a sua evolução, que sem qualquer alteração do meio, não se dá apenas num sentido, isto é, uma vez “terminada” volta espontaneamente (sem qualquer intervenção exterior) ao seu aspecto inicial, repetidamente.



Fig. 18 - início da formação do complexo amido e o ião triiodeto - cor azul

Como já explicámos, estas reações funcionam como ciclos, em que passam várias vezes pelo mesmo ponto (por exemplo o ponto inicial, com estado/aspecto a cor amarela), mas ao fim de um certo tempo já perderam tanta energia que acabam por parar. Assim facilmente se compreende o nome atribuído ao pequeno conjunto onde a Briggs-Rauscher se insere – Reações Oscilantes – Estas são reações em que a concentração de reagentes e

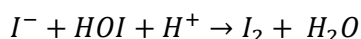
produtos variam ao longo do tempo de forma periódica ou quase periódica.

Consoante os reagentes que se usam, as reações oscilantes podem apresentar variações visíveis diretamente (como é o caso desta e da descoberta por Belousov e Zhabotinsky) ou então visíveis apenas quando controladas com determinado tipo de instrumentação, como medidores de pH.

As variações de cor na Briggs-Rauscher podem ser traduzidas da seguinte forma:

- Amarelo

Em reações que envolvam a oxidação do ião iodeto - I^- , é frequente o aparecimento desta cor, característica do iodo - I_2 (na realidade a espécie existente em solução é - I_3^-).



eq. 46

- Azul

Deve-se à formação de um complexo entre o iodo - I_2 - e o amido.



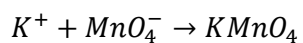
Fig. 19 - início da formação do complexo amido e o ião triiodeto - cor azul

- Incolor

A solução incolor persiste enquanto não há iodo em concentração suficientemente elevada para a sua cor ser notada nem para formar o complexo com o amido.

- Roxo

A cor roxa deve-se à formação de permanganato de potássio.



eq. 47



Fig. 20 - Fim da reação de oscilação - formação de permanganato de potássio

Curiosidades:

O verdadeiro mecanismo desta reação é bastante complexo, pois alterna entre dois processos distintos, tendo implicação direta na quantidade de cada produto formado.

Este mecanismo foi estudado por matemáticos que demonstraram uma correlação entre este tipo de oscilação e algumas variações em sistemas biológicos, nomeadamente nas variações populacionais entre presa/predador.

Referências:

http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-briggs-d.htm [*consultado em 15.Dez.2012*]

<http://pdfdownload.com/pdf/oscillating-chemical-reactions-inside-mines-15135502.html>
[*consultado em 6.Jan.2013*]

*Materiais divertidos**

Eu sou a "Pasta Maluca"

Alberto Ferro¹, Amélia Almeida²

¹ CeFEMA - Centro de Física e Engenharia de Materiais Avançados, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

² CeFEMA - Centro de Física e Engenharia de Materiais Avançados, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

EU SOU A “PASTA MALUCA”

SOU MOLE OU SOU DURA, ALGUÉM ME AJUDA?

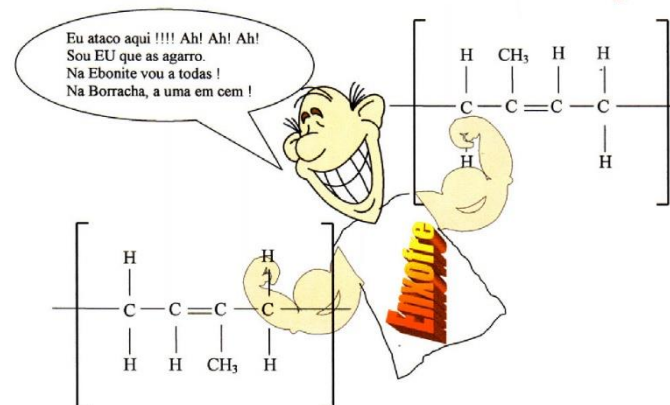
*" Lá vem a 'Pasta Maluca'
que tem muito que contar
Ouvi agora senhores
esta história de pascar... "*



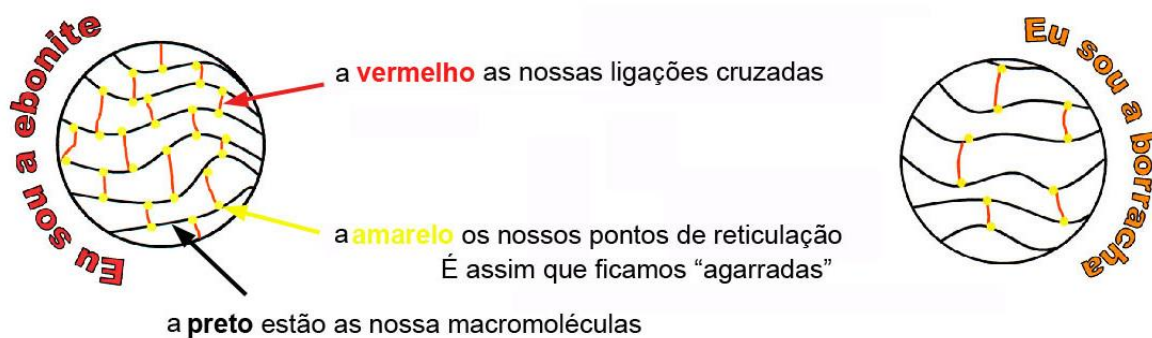
*Texto já publicado no livro “Laboratórios Abertos Júnior 2015”.

Eu sou a **Ebonite**, sou uma borracha supervulcanizada. As minhas macromoléculas estão presas umas às outras por átomos de enxofre, e eles são muitos, muitos. A minha estrutura é muito rígida, mesmo muito rígida.

O Mistério da Vulcanização



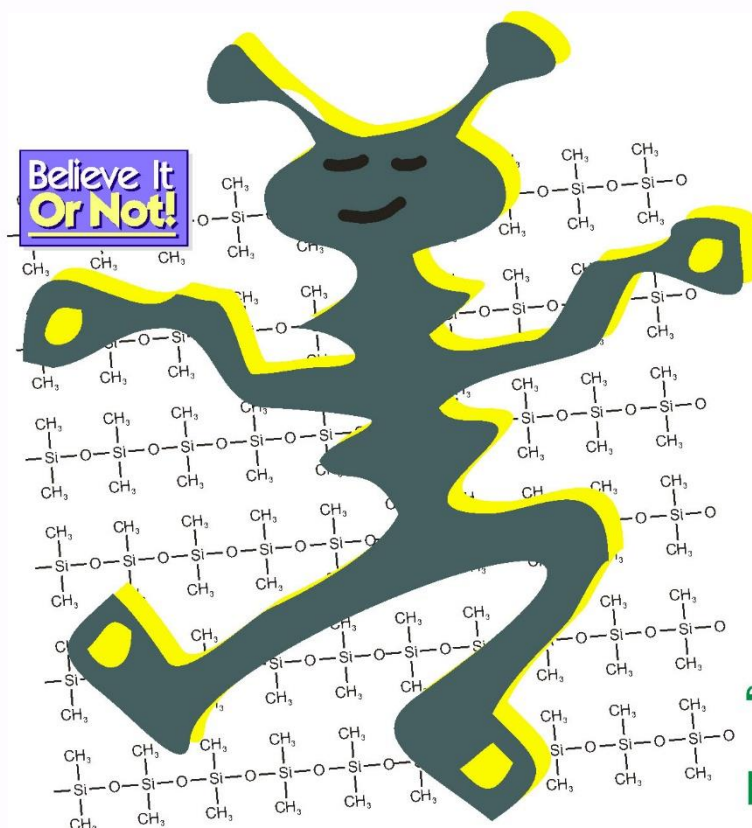
Eu sou a **Borracha**, sou também vulcanizada, mas as minhas macromoléculas estão presas umas às outras por apenas alguns átomos de enxofre. A minha estrutura é elástica e eu gosto de saltar e de me esticar.



Eu sou a **Pasta Maluca**, sou o poldimetilsiloxano. Podia ser outra coisa, desde que não fosse demasiado grande e as minhas cadeias fossem bastante livres e lineares. Sou muito sensível à velocidade de deformação, por isso me chamam Maluca. Vê como eu me estico como pastilha elástica, salto como uma bola ou me parto com vidro.



Eu sou a **Plasticina** e, em tempos, já todos brincaram comigo. Sou plástica como a massa tenra e sou bastante diferente dos meus vizinhos de cima. Sou uma espécie de líquido. Sou uma suspensão de partículas minerais muito finas numa borracha líquida. A mim já me conheces mas talvez não saibas o que me acontece se me puseres ao Sol... ai estes ultravioletas ... este buraco de ozono.



"Pasta Maluca"
 $n=6 \times 10^3$

Espuma de poliuretano

Amélia Almeida

CeFEMA - Centro de Física e Engenharia de Materiais Avançados, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Material:

- poliol
- isocianato
- 2 colheres de medição
- copo de papel ou plástico descartável
- pauzinho ou vareta de vidro
- luvas de proteção
- corante (opcional)

Como fazer:

- Use as luvas para esta preparação
- Medir uma colher de poliol e verter para o copo
- Medir na outra colher o isocianato adicionar ao mesmo copo
- Com o pauzinho ou vareta mexer os dois reagentes vigorosamente durante cerca de 30 s até ficar uma mistura clara
- Deixar o copo em cima da bancada e esperar alguns minutos.

O que acontece?

A mistura começa a subir no copo e, ao fim de alguns minutos, fica sólida e rígida. Se colocar a mão na parte lateral do copo enquanto a mistura "cresce" verifica-se que este está quente.

Se adicionar umas gotas de corante à mistura dos dois reagentes obtém-se uma espuma colorida.



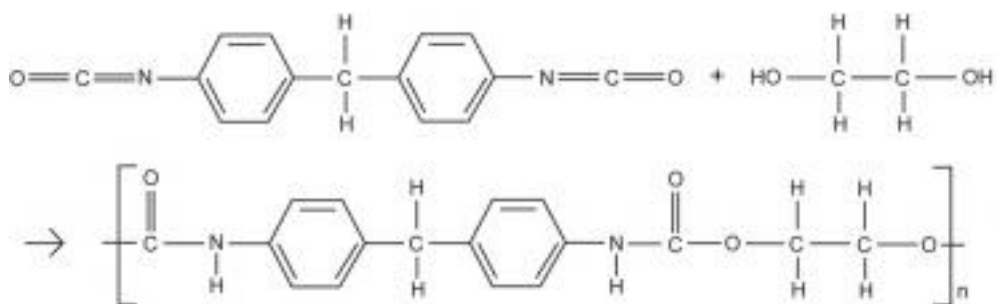
Porquê?

A espuma de poliuretano é produzida misturando dois tipos de monómeros: um polioli (etileno glicol) e um isocianato.

Quando misturados estes dois monómeros reagem (polimerizam) e formam um polímero, o poliuretano.

Durante a reação liberta-se calor (reação exotérmica) e bolhas de gás (CO₂) que originam a espuma. A maior parte das "bolhas" da espuma (células) permanece fechada e o gás que é liberado na reação, fica preso nestas bolhas, conferindo ao poliuretano uma estrutura rígida e leve.

Podem obter-se espumas flexíveis por adição de umas gotas de água à mistura de reagentes na fase de polimerização.



Exemplo da reação entre um diisocianato e um etileno glicol (polioli).

Como durante a reação de polimerização os reagentes ainda estão na fase líquida, o poliuretano adapta-se à superfície do recipiente em que está contido e pode, assim, ser moldado em formas diversas.

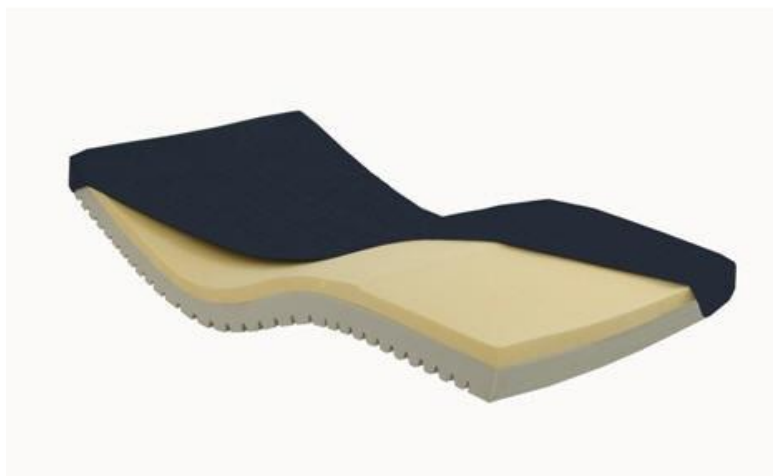
Aplicações

O poliuretano é amplamente usado para fabricar vários tipos de produtos como colas, vernizes, espumas rígidas e flexíveis, selantes, fibras, vedações, tapetes, tintas, patins do tipo “roller blading”, pneus rígidos, etc.

Estas espumas apresentam uma densidade muito baixa e baixa condutividade térmica e são muito utilizadas em isolamento térmico e acústico, enchimento de paredes em frigoríficos e na construção civil, fabrico de colchões e estofos, mobiliário, pranchas, solas de sapatos, volantes de automóvel, etc.



Fonte: <http://www.mundoeducacao.com/quimica/poliuretano-casas-pobres.htm>



Fonte: <http://www.medicalexpo.es>



Fonte: <http://radardecoracao.com.br>



Fonte: <http://green.autoblog.com/2010/06/24/2011-ford-explorer-gets-soy-foam-seats-and-25-better-fuel-effic/>



Fonte: <http://www.poliuretanos.net/Empresas/Basf.htm>



Fonte: http://calcadodesportivo.com/images627/nike_shox.gif

Explosão de cores

Amélia Almeida

CeFEMA - Centro de Física e Engenharia de Materiais Avançados, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Material:

- Prato fundo
- Leite gordo
- Corantes alimentares de várias cores

- Detergente líquido
- Palitos

Como fazer:

- Colocar o leite no prato
- Colocar algumas gotas de corante sobre o leite sem misturar as várias cores



- Molhar a ponta do palito com um bocadinho de detergente
- Colocar o palito no meio de uma das manchas de corante



O corante explode!!!

- Colocar o palito no meio de outra mancha de corante

O corante explode novamente!!!

- “Passear” o palito pelas várias cores e ver que elas se misturam formando ondas.

Parece uma pintura!!!



Porquê?

O leite é essencialmente constituído por água mas também por proteínas e gorduras.

Quando colocamos os corantes na superfície do leite, eles não se misturam - cada corante forma uma mancha separada da outra.

No momento em que colocamos a ponta do palito com detergente dentro das manchas elas parecem explodir!

Isto acontece porque o detergente quebra as forças entre as proteínas e as gorduras e enfraquece a tensão superficial, fazendo as gorduras movimentar-se.

A tensão superficial acontece porque as moléculas de leite na superfície sofrem uma grande atração entre elas. No interior do líquido, todas as moléculas do leite sofrem essas mesmas forças de atração, mas em todas as direções. As moléculas de leite na superfície sofrem a atracção apenas das moléculas na horizontal e das outras que estão abaixo, já que em cima existe apenas ar.

Como o número de moléculas que se atraem é menor, existe uma "compensação": uma força de atracção maior acontece na superfície, formando quase uma "pele" à superfície do leite.

É a chamada **TENSÃO SUPERFICIAL**. O detergente consegue **ROMPER** a tensão superficial e as cores parecem explodir! Quando se movimenta o palito, as cores misturam-se formando padrões incríveis.

Equipa

Coordenação

Maria Amélia Lemos
Cristina Gomes de Azevedo
Dulce Simão

Palestras

Ana Marques
Ana Martinho
Bruno Fonseca
Bruno Melo
Carlos Vale
Cristina Azevedo
Diana Fonseca
Francisco Lemos
Graça Brotas
Jorge Amado
Maria Amélia Lemos
Maria de Fátima Montemor
Marta Abrantes

Apoio na Realização

Ana Vicente
Carla Carvalho
Carla Salvador
Isabel Leiria

Logística

Lurdes Ribeiro
NEQIST

Módulos Experimentais

Amélia Almeida
Ana Knittel
Beatriz Forte
Cristina Azevedo
Dulce Simão
Fátima Rosa
Fernanda Carvalho
Filipa Marques
João Barras
José Armando Silva
Mariana Costa
Margarida Alegria
Marta Coelho
Sara Vieira
Sílvia Chaves

Jorge Teixeira
Marta Coelho
NEQIST
NEMAT

Apoio Laboratorial

Alunos dos Mestrados em:

Engenharia Química

Engenharia de Materiais

Engenharia Biológica

Escolas Participantes

Agrupamento de Escolas Alves Redol
Agrupamento de Escolas Carlos Gargaté
Agrupamento de Escolas de Azambuja
Agrupamento de Escolas de Samora Correia - Escola Básica de Porto Alto
Agrupamento de Escolas Rainha D. Leonor
Colégio da Bafureira
Colégio Moderno
Colégio Sagrado Coração de Maria
Colégio São João de Brito
Ensino Básico de Amora
Escola Básica dos Redondos - Fernão Ferro
Escola EB2,3 Piscinas-Lisboa
Escola Marquesa de Alorna
Escola Secundária Alves Redol
Escola Secundária Anselmo de Andrade
Escola Secundária António Damásio
Escola Secundária de Alvide
Escola Secundária do Cartaxo
Escola Secundária Dr. António Carvalho Figueiredo
Escola Secundária Emídio Navarro
Escola Secundária Fernão Mendes Pinto
Escola Secundária José Gomes Ferreira
Escola Secundária Madeira Torres
Escola Secundária Maria Amália Vaz de Carvalho
Escola Secundária Pedro Nunes
Escola Secundária Rainha Dona Amélia
Externato Cooperativo da Benedita

Patrocínios

