

MATERIAIS

Progressos e Perspectivas

Fernando Galembeck

*Instituto de Química
da Universidade Estadual de Campinas*

PREPARADO PARA O SIMPÓSIO COMEMORATIVO
DOS 80 ANOS DE FUNDAÇÃO DA
ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS

SÃO PAULO, MARÇO DE 1997

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO EXPLICATIVA	4
2. MATERIAIS NA HISTÓRIA	6
3. AS NECESSIDADES ATUAIS	9
3.1. Temos todos os materiais necessários?	10
3.2. Há perspectivas de surgimento de novos materiais?	10
3.3. O que há de errado com materiais atuais	12
3.4. Há perspectivas de evolução para os materiais atuais?	15
3.5. Que novas funções podemos hoje conceber, que não sejam adequadamente preenchidas por quaisquer materiais?	17
4. UM CRITÉRIO PARA OS “NOVOS” MATERIAIS	18
5. DO NANO AO MACRO	19
5.1. Um território explorado	20
5.2. O extremo nano: confinamento quântico	21
5.3. O extremo nano: superplasticidade	21
5.4. O extremo macro: o material e o desenho da peça	22
6. DESENVOLVIMENTOS RECENTES E TEMAS ATUAIS	23
6.1. Surpresas, onde “já é tudo conhecido”	23
6.2. As novas classes	23
6.2.1. Supercondutores de alta temperatura	23
6.2.2. Polímeros condutores	24
6.2.3. Polímeros líquido-cristalinos e outros líquidos cristalinos	25
6.2.4. Supramoléculas e auto-organização	26
6.2.5. Dendrímeros	27
6.2.6. Intercalados e clatratos	27
6.2.7. Polímeros inorgânicos e vidros orgânicos	28
6.2.8. Os novos carbonos	28
6.2.9. Os ultra-leves e as espumas	29
6.2.10. Membranas	30
6.3. As novas ferramentas	30
6.3.1. As microscopias.	30
6.3.2. A nova microquímica.	32

6.3.3. O tratamento de imagens.	32
6.3.4. Espectroscopias, espalhamentos e sistemas multi-sondas.	33
6.3.5. Simulação e modelagem.	34
6.3.6. Síntese combinatória	36
6.3.7. Processamentos reativos	37
6.3.8. Sol-gel e reações in-situ	38
6.3.9. Processamento supercrítico e carbonatação	39
6.3.10. A modificação de superfícies	40
6.3.11. Nanofabricação	41
6.3.12. A gravidade zero.	42
6.3.13. As ferramentas banalizadas	42
6.4. As novas idéias	43
6.4.1. Estruturas fora do equilíbrio e caos determinístico	43
6.4.2. Fractais	44
6.4.3. Energias muito altas	45
6.4.4. Biomimética	46
6.4.5. Materiais inteligentes	47
6.4.6. O número de Débora	48
6.4.7. Análise de Ciclo de Vida	50
6.4.8. Termodinâmica e cisalhamento	51
7. DEMANDAS E PRIORIDADES	52
7.1. Novas descobertas	52
7.2. Energia	52
7.3. Indústria Automobilística	54
7.4. Catálise	57
7.5. Comunicações e informática	58
7.6. Sensores e transdutores	58
7.7. Urbanização e Meio-Ambiente	60
7.8. Agricultura	61
7.9. Embalagens e armazenagem	61
7.10. Materiais para separação química	64
7.11. Materiais para Medicina	66
8. ALGUMAS CONCLUSÕES	67
9. QUESTÕES LEVANTADAS NA DISCUSSÃO DO TRABALHO	68
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E NOTAS	73

1. SUMÁRIO

Materiais têm acompanhado e determinado muitos momentos da história humana. O século XX assistiu à introdução dos materiais sintéticos, que se somaram a materiais naturais como a madeira e rochas, e aos metais; neste momento, muitas de nossas atividades diárias são viabilizadas por novos materiais novos.

O critério de *novo material* adotado aqui é a sua taxa de modificação ou aperfeiçoamento, seja científica, tecnológica ou mercadológica. Este critério abriga não apenas os materiais de descoberta recente, mas também os que evoluem rapidamente. Por exemplo, fibras celulósicas são conhecidas e usadas desde a pré-história, mas mostram uma acentuada evolução recente.

Hoje, não temos todos os materiais que a vida humana digna exige. Materiais novos vem surgindo continuamente, o que não apenas satisfaz necessidades explícitas, mas também torna possíveis novas *funções*, antes inimagináveis. Além disso, muitos materiais atuais e até tradicionais evoluem rapidamente, em um processo de eliminação de problemas de segurança, ambientais, estratégicos e econômicos, mas também de possível criação de riscos.

Já aprendemos que é possível imaginar tarefas e funções, hoje inexistentes porque não há material adequado para elas. Podemos também desenhar um material capaz de desempenhar estas funções. Esta é a diretriz na obtenção de materiais "inteligentes", que respondam a estímulos de acordo com um programa pré-estabelecido - como por exemplo os materiais para a fabricação de janelas capazes de controlarem automaticamente o nível de iluminação de um ambiente.

As duas fronteiras de dimensões de materiais têm sido exploradas: a macro e a nano. Do lado macro, já resultaram automóveis, aviões e casas muito mais seguros, devido ao sinergismo entre o desenho da estrutura e as propriedades dos materiais, na dissipação de energia mecânica de impactos. Do lado nano vemos um intenso esforço de exploração das propriedades de nanopartículas e nanoestruturas, devido às intrigantes e promissoras propriedades apresentadas por estas nanoestruturas, como por exemplo o confinamento quântico e a superplasticidade.

A pesquisa em novos materiais foi muito acelerada pelas novas ferramentas surgidas em anos recentes, e que continuam brotando dos laboratórios e oficinas. Do lado das novas técnicas de caracterização, temos as microscopias exploratórias (tunelamento, força atômica, térmica e outras), as microsondas que revolucionaram a microquímica, o tratamento de imagens que revitalizou o uso de imagens como uma importante forma de aquisição, processamento e apresentação de resultados experimentais, além das várias espectroscopias e técnicas de espalhamento. Novas técnicas sintéticas são a síntese combinatória, que permite a obtenção de bibliotecas com milhares de novos compostos por semana, o processamento reativo que sistematiza e utiliza o conhecimento mecanoquímico, as técnicas sol-gel que prometem uma

nova geração de cerâmicas e vidros, o processamento supercrítico e a carbonatação que produzem cimentos extremamente resistentes, ao mesmo tempo em que abatem a poluição causada pelas descargas maciças de CO₂ na atmosfera.

Estas novas ferramentas são usadas em uma estrutura conceitual enriquecida por muitas idéias recentes: a da formação de estruturas fora de equilíbrio, que é tema da termodinâmica dos processos irreversíveis, dos sistemas dinâmicos e da geometria fractal; a biomimética, que modela os fenômenos de biomineralização e propõe um novo paradigma para a fabricação de compósitos; o número de Débora, que permite a análise da não-ocorrência de fenômenos termodinamicamente espontâneos, mesmo quando a barreira de energia de ativação tenha sido superada; a introdução de campos de cisalhamento na análise termodinâmica.

Estas novas ferramentas e idéias revelam novos aspectos de materiais já conhecidos, dando-lhes um novo dinamismo. Também contribuem para o aparecimento de muitas novas classes de materiais, como os supercondutores de alta temperatura, os polímeros condutores e os líquido-cristalinos, as supramoléculas auto-organizadas, os dendrímeros, intercalados e clatratos, novas formas de carbono, espumas e materiais ultraleves, membranas de alta seletividade química feitas de polímeros e de cerâmicas.

Os novos materiais farão o futuro muito diferente do presente. Sua maior promessa é a de fornecer instrumentos para que mais pessoas tenham uma melhor qualidade de vida, em maior harmonia com o ambiente. Entretanto, os instrumentos serão, quase sempre, eticamente neutros. O significado da sua existência será dado pelo uso que os indivíduos, as comunidades e as nações deles façam.

No Brasil temos grandes problemas e oportunidades nessa área, muitos deles associados às nossas peculiaridades geográficas e climáticas. Temos também uma boa infra-estrutura e uma bem qualificada força de trabalho científico e tecnológico. Alguns grupos brasileiros têm boa projeção internacional, nesta área. Portanto, pode-se afirmar que teremos uma crescente presença na cena científica internacional e que esta presença se desenvolverá em paralelo com o nosso cenário econômico, social e ambiental.

2. INTRODUÇÃO EXPLICATIVA

Este texto foi escrito para um simpósio organizado pela Academia Brasileira de Ciências, que abordou diferentes temas interdisciplinares, sendo cada um deles associado a uma área do conhecimento. O tema “Materiais” foi associado à área de Química, o que significa que, neste texto, o tema é tratado de forma ampla, mas com um viés.

A amplitude do tratamento resultou da preocupação em tornar este texto útil e informativo para todos os membros da Academia e também para o cidadão culto, para o planejador político ou empresarial, para o professor e o estudante. O viés resulta da visão do autor, que é a visão de um químico habituado a discutir e desenvolver materiais com pessoas de vários perfis intelectuais e profissionais.

Os objetivos específicos do texto são:

- i) expor um quadro abrangente (sem pretender ser exaustivo) da evolução recente da área de Materiais;
- ii) apresentar e comentar os fatores do desenvolvimento de Materiais, bem como suas implicações científicas e tecnológicas; destacar impactos recíprocos e conexões com outras áreas do conhecimento;
- iii) discutir perspectivas futuras da área, seja do ponto de vista das tendências científicas, seja do ponto de vista das demandas sociais e de mercado;
- iv) apresentar algumas generalizações relevantes para toda a discussão sobre a atividade científica.

São apresentadas referências e notas bibliográficas. Estas são ilustrativas e representativas, e podem ser úteis a quem queira buscar informação adicional. Certamente, não são completas.

3. MATERIAIS NA HISTÓRIA

Materiais têm acompanhado a evolução da espécie humana, desde que esta se tornou “sapiens”. Idades da história e da pré-história são designadas por materiais que evidenciam ao mesmo tempo domínio tecnológico e poder do homem sobre seus semelhantes e as outras espécies. Nomes de materiais marcantes, como a pedra lascada, a pedra polida, o bronze e o ferro designam estágios de desenvolvimento da espécie humana, talvez melhor que quaisquer outras classificações.

Os materiais de uma civilização documentam e sintetizam uma importante parte do seu saber e do seu poder. Por exemplo, a rápida disseminação das tecnologias de produção e transformação de ferro, entre 1200 e 1000 AC, permitiu que massas humanas tivessem acesso a armas pela primeira vez, desencadeando uma série de movimentos populares que se estenderam por 2000 anos, e mudaram a face da Europa e Ásia¹. No caso do vidro, um exemplo interessante é o do

salão dos espelhos de Versalhes, que sediou cenas da maior importância histórica devido ao seu caráter emblemático. Esse caráter, por sua vez, derivou do que aqueles grandes espelhos eram: uma demonstração literalmente brilhante da capacidade científica e tecnológica e do poderio da França, demonstrado pelas numerosas e grandes peças de vidro plano ali contidas.

Com materiais se faz coisas e se implementa tecnologias. Por sua vez, as novas tecnologias são os principais vetores do conhecimento científico. Mesmo as descobertas astronômicas de Galileu seriam impossíveis sem as suas lunetas, que não existiriam sem as lentes de vidro ótico polido que artesãos holandeses estavam então começando a fabricar.

Ao começar este século, a humanidade dependia muito de materiais de origem biológica, como a madeira, o papel, chifre, tripa, cabelo e marfim, bem como de materiais obtidos de matérias primas minerais, sujeitas a um grau maior ou menor de processamento: cimento, cerâmicas e todos os metais. A necessidade de materiais para certos usos e a indisponibilidade de alternativas deu um enorme valor a materiais raros e muitas vezes exóticos, o que criou grandes atrativos econômicos tanto para a exploração de recursos naturais como para o desenvolvimento de materiais novos.

Até mesmo inteiros ciclos econômicos foram associados a materiais exóticos, como no caso da borracha natural. Esta foi um material esportivo na América pré-colombiana, substituiu as bolinhas de pão como apagador de lápis ("rubber"), causou surtos de desenvolvimento na Amazônia e na Malásia e teve mais recentemente um importante papel no processo de reforma agrária da Tailândia.

Durante este século, assistimos a um acelerado processo interativo, que envolveu novas idéias e conceitos científicos, novos materiais gerados para substituírem materiais escassos, caros ou estratégicos e novas possibilidades de usos de materiais, tornadas possíveis pelos novos materiais, à medida que eles foram surgindo.

Este processo interativo envolveu um número muito grande de personagens humanos, com formação e interesses muito variados: desde inventores absolutamente empíricos como Goodyear ou Edison, até acadêmicos como Pauling, Flory ou DeGennes, passando por engenheiros de processo e de produto, biólogos e químicos interessados em estrutura e função

de estruturas materiais (vivas ou não) e usuários de materiais, que colocam problemas e questões e aguardam respostas.

O acompanhamento do que se passa hoje na área de materiais se beneficia de uma formação interdisciplinar. Os tópicos essenciais desta formação são:

- a) Natureza da ligação química;
- b) Forças intermoleculares: natureza e consequências;
- c) Condução, semicondução, estrutura eletrônica de sólidos, magnetismo;
- d) Macromoléculas: síntese, estatística, entrelaçamento, dinâmica;
- e) Volume livre e correspondência temperatura-tempo;
- f) Obtenção de partículas e crescimento de cristais. Controle de tamanho e morfologia;
- g) Estabilidade coloidal, interações entre superfícies;
- h) Adesão e coesão. Superfícies.
- i) Viscoelasticidade, Fratura de sólidos e defeitos de superfície.

Neste fim de século, as atividades humanas são viabilizadas pelo que nele ocorreu, quanto à criação, aperfeiçoamento e disseminação de materiais. Não existiria microinformática sem a microeletrônica baseada em silício, nem automóvel contemporâneo de alta segurança e econômico sem plásticos, sem aços de alto desempenho e sem as atuais pinturas automobilísticas. Portanto, esta não é uma idade de *um* material: é a idade do uso múltiplo, amplo, inteligente (muitas vezes) e diversificado de um número muito grande de materiais, adequados a muitas e importantes funções. Esta também é a época da descoberta de outras muitas e novas funções, antes inexistentes, cuja possibilidade é percebida pelos que estudam os novos materiais recém-descobertos, e pelos que têm a possibilidade de gerar com suas mãos os novos materiais.

Temos o privilégio de estarmos vivendo uma época de fantástica criação e de intenso ritmo de crescimento do conhecimento, fomentados pelas novas ferramentas de pesquisa que, por sua vez, são tornadas possíveis pela contínua criação, diversificação, modificação e aperfeiçoamento de materiais.

4. AS NECESSIDADES ATUAIS

Como talvez já tenha sido percebido da leitura do primeiro capítulo deste trabalho, minha abordagem ao problema segue o paradigma defendido por Pasteur: não há diferença essencial entre a pesquisa básica e a pesquisa aplicada. Além disso, a ciência deve, antes de mais nada, servir à humanidade e à sociedade a que pertence o cientista, e que o abriga. De fato, Pasteur deveu explicitamente um dos seus maiores sucessos, a elucidação da biocatálise e a criação da Microbiologia, a uma consulta feita por um industrial².

Uma outra postura que me parece absolutamente correta é resumida na frase de um grande químico orgânico sintético contemporâneo, George S. Hammond: “The most fundamental and lasting objective of synthesis is not production of new compounds, but production of properties”³. Hammond referiu-se nesta frase à síntese de compostos orgânicos, mas ela pode ser estendida a todo o trabalho de síntese de materiais. Ela contém uma crítica implícita ao trabalho de síntese *per se*, que pode ocupar muitos pesquisadores e resultar em muitos produtos, mas sem um maior impacto científico.

Portanto, a discussão sobre os caminhos da pesquisa deve começar pelo reconhecimento das necessidades atuais de novo conhecimento, a ser gerado pela pesquisa de materiais. Para isto, precisamos definir quais seriam os principais objetivos da humanidade e da sociedade a que pertencemos, hoje.

Entendo que o grande objetivo contemporâneo é a construção de uma civilização que atenda aos anseios de qualidade de vida das pessoas, diminuindo as desigualdades, e privilegiando o uso de recursos renováveis, preservando assim o ambiente e a biodiversidade.

Para atingir este objetivo, precisamos e precisaremos de materiais, para habitação, transportes, produção e armazenagem de alimentos, vestuário, lazer, saúde e educação, de números crescentes de pessoas. Portanto, cabe um esforço para responder às seguintes perguntas:

- i) já temos todos os materiais que nos serão necessários no futuro próximo, e às gerações futuras?
- ii) quais são as expectativas quanto ao surgimento de materiais novos, hoje apenas concebíveis, mas ainda inexistentes?
- iii) o que há de errado com os materiais atuais? Quais persistirão, quais estão condenados?

- iv) há perspectivas de evolução para os materiais atuais?
- v) que novas funções podemos hoje conceber, que não sejam adequadamente preenchidas por quaisquer materiais?

4.1. Temos todos os materiais necessários?

Certamente, não os temos. Por exemplo, temos materiais para construir casas, sim. Entretanto, as casas, apartamentos e outros prédios que são hoje construídos são caros demais para muitos, pouco duradouros para outros, desconfortáveis e insuficientemente seguros para a grande maioria. Nossas habitações são duas vezes predadoras do meio ambiente: primeiro, pela natureza e qualidade dos materiais consumidos na sua fabricação; segundo, pelas exageradas necessidades de energia para iluminação, conforto das pessoas e armazenagem de alimentos. A insuficiência dos atuais materiais é verdadeira no caso de casas, que a humanidade constrói há milênios, assim como no caso de dutos de telecomunicações e infovias, com que agora começamos a conviver⁴.

Só poderemos afirmar a posse de todos os materiais necessários quando tivermos o bastante para manter a vida humana com dignidade, independentemente de padrões sociais e econômicos e preservando o ambiente. No momento, temos materiais que permitem uma boa qualidade de vida à maioria dos norte-americanos e europeus ocidentais, mas que não se pode pensar em um rápido processo de extensão dessa qualidade de vida à maioria dos chineses - porque isso colocaria uma pressão insuportável sobre as fontes de materiais.

4.2. Há perspectivas de surgimento de novos materiais?

Sim, estamos no meio de um processo de surgimento de novos e revolucionários materiais, e tudo indica que este processo continuará, talvez em ritmo até mais acelerado que o atual. O principal argumento que apoia esta afirmação é o seguinte: temos hoje um intenso ritmo de atividade científica e tecnológica e de contínua geração de conceitos, técnicas e instrumentos, ou seja, de meios da atividade científica. Portanto, é perfeitamente razoável predizer que estaremos vivendo uma fase de crescimento e expansão. A propósito disso, estou seguro de que, em ciência e tecnologia, a aposta negativista é a que tem menos chances de sucesso.

Há muitos exemplos passados de afirmações negativas, com relação à possibilidade de novas descobertas, desenvolvimentos e produtos. Um exemplo ocorreu com um cientista eminente e já falecido, o Prof. Hermann Mark. Em um seminário apresentado na USP, em 1963 (e em outras

ocasiões, em outros locais), o Prof. Mark disse mais ou menos o seguinte: *os polímeros que existiriam de então a vinte anos seriam basicamente os mesmos já conhecidos naquele momento*. Explicou que assim seria porque os investimentos para a instalação de uma nova planta de fabricação de plásticos e borrachas eram então (como são hoje) muito elevados⁵. Vinte anos depois, em 1983 e também hoje, podemos constatar que o Prof. Mark estava (felizmente) errado: temos hoje muitos polímeros que eram inconcebíveis, trinta anos atrás. Um caso notável e atualíssimo é o do polipropileno copolimerizado em blocos, uns ordenados (isotáticos) e outros não-ordenados (atáticos), formando um elastômero termoplástico. Este é muito semelhante e ao mesmo tempo muito diferente do polipropileno atático dos anos 30 (que não servia para quase nada) e mesmo do polipropileno de Ziegler e Natta, dos anos 50, que hoje é fabricado em uma escala de cerca de 600 mil toneladas/ano, só no Brasil. São semelhantes, porque a unidade básica das moléculas, o seu tijolo, é o propileno. São diferentes nas propriedades térmicas e mecânicas: o polímero de Ziegler e Natta serve para fazer parachoques de automóveis (entre várias outras coisas), e o elastômero termoplástico poderá servir para fazer parachoques e também, talvez, pneus. O que faz a diferença é a *maneira* de ligar os tijolos, ou seja, a *configuração* das cadeias.

Portanto, não temos todos os materiais que teremos, nem podemos pretender saber quais serão os novos. Aqui, só há uma certeza: os novos materiais têm surgido e surgirão, e nos surpreenderão. Alguns talvez já estejam nos laboratórios, mas ainda na forma de substâncias químicas sem aplicações perceptíveis. A esse respeito, o caso da descoberta das siliconas é muito instrutivo⁶.

Considerando o que hoje está nos laboratórios, é possível afirmar que poderemos ver, em uma ou duas décadas o uso disseminado de vários materiais importantes, baseados em substâncias que hoje recebem uma grande atenção de pesquisadores:

- i) semicondutores nanoparticulados (silício, calcogenetos de cádmio ou zinco)⁷ ;
- ii) sólidos plásticos formados por complexos de tensoativos (detergentes) e polieletrólitos⁸ ;
- iii) filmes auto-ordenados⁹ , formados por deposição de tensoativos na superfície de filmes de ouro (e talvez outros metais), extremamente finos;
- iv) as formas de carbono descobertas na última década, como os fulerenos e os diamantes obtidos de plasmas¹⁰ ,
- v) os óxidos supercondutores¹¹ ;

vi) os polímeros obtidos com catalisadores altamente específicos, dotados de grande regularidade estrutural. Por exemplo, as poliolefinas obtidas por catálise metalocênica¹²

Além destes, há um número muito grande de outros materiais, os compósitos, que podem ser obtidos por combinações binárias, ternárias, etc. de materiais mais simples. O papel "sulfite", vários tipos de tintas e borrachas são alguns exemplos de compósitos, misturas de substâncias diferentes. Muitos compósitos tem propriedades muito superiores às dos seus constituintes, devido às várias formas de sinergismo que estes podem apresentar. Por exemplo, ao pensarmos em pneus, sempre os associamos a borrachas. Entretanto, não se consegue um bom pneu sem se incorporar à borracha o carbono coloidal (negro de fumo), além de fios e tecidos, de polímeros ou metal. Da mesma forma, é difícil obter uma boa borracha de silicone (polidimetilsiloxano) sem combinar o polímero com partículas de sílica.

Portanto, qualquer material novo que surja poderá provavelmente ser encontrado e usado em pelo menos duas formas: isolado, ou como compósito.

4.3. O que há de errado com materiais atuais

Os problemas são vários, de natureza científica, técnica, ambiental e econômica. De novo, devemos lembrar acontecimentos de tempos recentes. Segundo as previsões feitas pelo chamado Clube de Roma, no início dos anos 60¹³, o mundo industrial iria enfrentar no futuro próximo um grave problema, perdendo o acesso e a possibilidade de uso de muitos materiais devido à crescente escassez de matérias-primas não renováveis. Isto afetaria muito a disponibilidade de metais, petróleo, carvão e de praticamente quaisquer recursos minerais, inclusive aqueles destinados à produção de fertilizantes e materiais de construção. Trinta anos depois, vemos que essa escassez não se tornou realidade. Ao contrário, muitos têm sido os exemplos de aviltamento de preços de matérias-primas minerais e mesmo de redução de investimentos na atividade de mineração, em todo o mundo. O preço (deflacionado) do petróleo teve uma grande redução em 1986 e durante uma boa parte da atual década esteve inferior ao seu preço anterior ao segundo choque do petróleo. A quase totalidade dos grandes projetos de produção de energia por métodos alternativos simplesmente fracassou, não por problemas técnicos, mas porque estes projetos consideravam um preço do petróleo a US\$60-100, muito superior ao preço atual.

Na perspectiva de hoje, é difícil acreditar que as predições do Clube de Roma tenham podido ser tão incorretas. É também difícil explicar *porque* os erros foram tão grandes. Entendo que uma

importante fonte desses erros foi, provavelmente, a idéia de que se estivesse trabalhando com sistemas quase-lineares, previsíveis e bem comportados. Naquela época (que não é tão remota) ainda não estava disseminada a idéia da natureza caótica¹⁴ das séries temporais, que hoje está sendo paulatinamente introduzida na cultura geral da comunidade científica. Era particularmente ignorado o “efeito borboleta”, segundo o qual pequenas e remotas perturbações podem ter consequências drásticas sobre um sistema em estudo, que aparentemente seria insensível a esta perturbação.

Um outro fator importante parece ter sido a confusão entre reservas conhecidas (e exploráveis com as tecnologias correntes e aos preços atuais) e a ocorrência total de qualquer recurso mineral. Neste sentido, a Tabela 1 é instrutiva.

Tabela 1. Conteúdo mineral dos oceanos e da crosta terrestre (milhões de toneladas)¹⁵

Metal	Reservas conhecidas	Recursos totais (usados em “The Limits to Growth”)	Ocorrência natural total nos oceanos (inclusive o leito)	Ocorrência natural total na primeira milha da crosta terrestre (sob terra seca)
Alumínio	4250	5850	15.500	138.244.000.000
Cobre	364	1540	4650	119.000.000
Ferro	109.000	500.000	12.400	84.630.000.000
Chumbo	94	455	465	27.400.000
Merúrio	1.1	0.1	47	850.000
Níquel	90	334	3100	135.960.000
Zinco	306	615	15.500	224.000.000
Estanho	4.4	21.5	4650	67.760.000

Para ilustrar a complexidade da situação, é interessante observar o caso do crômio. Este metal teve até os anos 70 um amplo uso na indústria automobilística, sendo também usado em vários outros tipos de produtos, em uma grande variedade de formas. Seu uso em algumas aplicações industriais (por exemplo, os cromados de automóveis) foi fortemente reduzido, em resposta a problemas de disponibilidade de matérias-primas e a problemas ambientais (íons de crômio (VI) são muito tóxicos, embora Cr(III) seja essencial para alguns tipos de atividade biológica)¹⁶.

Da mesma forma que ocorreu com o crômio, muitas outras matérias-primas de materiais diversos tiveram sua demanda fortemente reprimida, seja por problemas de legislação ambiental, seja por problemas de mudança tecnológica, seja pela simples rejeição de comunidades locais, ou seja, a falta de “licença para operar”.

Por outro lado, a sofisticação e a tenacidade de grupos de pesquisa geológica tem produzido resultados surpreendentes. Por exemplo, Portugal está na iminência de tornar-se um grande fornecedor mundial de estanho, graças à recente localização de um extenso depósito subterrâneo¹⁷. Isto poderá mudar não só toda a economia do estanho como também o perfil dos materiais à base de estanho com que iremos conviver no futuro. Certamente, os atrativos para o desenvolvimento de novos materiais de estanho são hoje muito maiores que há dez anos.

Um fator negativo na produção e na transformação de muitos materiais é o consumo de energia. Isto implica em gastos e também em uma agressão ao ambiente, causada pelos processos de geração de energia, de qualquer natureza. Este fator tem várias consequências interessantes:

- i) reduz os atrativos das embalagens de vidro, que consomem grandes quantidades de energia na sua fabricação;
- ii) induz a investigação de novos métodos de fabricação de vidros e cerâmicas, baseados em processos de baixas temperaturas, executados à temperatura ambiente, ou pouco acima desta (por exemplo, os chamados processos sol-gel)¹⁸;
- iii) induz ao aperfeiçoamento dos métodos de reciclagem, que em geral consomem muito menos energia que a fabricação a partir de materiais virgens. No caso do alumínio, gasta-se cerca de 10 vezes mais energia para fabricar um quilo de artefatos de alumínio a partir da eletrólise da bauxita, do que a partir de sucata do metal.

Em resumo, os materiais indesejáveis são:

- i) os que consomem muita energia na sua produção; esta característica é particularmente desvantajosa para muitos metais, vidros e cerâmicas. Não fosse por esta característica, o metal predominantemente usado em construção mecânica seria o magnésio, de que há quantidades imensas nos oceanos e que tem excelentes propriedades;
- ii) os que geram cargas poluentes importantes, seja no processo de fabricação, seja no uso, seja no descarte. Esta característica é desvantajosa para os materiais à base de metais pesados, tanto quanto para o carvão, face ao petróleo (devido ao elevado teor de enxofre do carvão). Em um caso muito importante, torna as baterias que utilizam polímeros, zinco e lítio mais atraentes que as baterias de mercúrio ou chumbo;
- iii) os que não são facilmente recicláveis. Isto torna, por exemplo, os polímeros reticulados (termoestáveis) menos interessantes que os termoplásticos.
- iv) os que são reconhecidamente raros ou inacessíveis, como os metais preciosos¹⁹.

Infelizmente, há muitos casos em que a substituição de alguns materiais problemáticos é difícil. Um caso notório é o dos polímeros termoeestáveis, como por exemplo a borracha usada em pneus de automóveis. Pela sua qualidade, durabilidade, preço, desempenho e segurança, pneus representam hoje um prodígio tecnológico. Por outro lado, tratando-se de materiais compósitos muito complexos, o reaproveitamento dos seus restos (que deveria ocorrer após, pelo menos, uma recapagem) é complexo e custoso. A dificuldade no trato de problemas como este levou a Alemanha (e certamente levará outros países) a atribuir ao fabricante de qualquer produto industrial a responsabilidade pelo descarte final dos seus produtos. Esta atitude está tendo um impacto enorme sobre todas as idéias relativas ao desenvolvimento de materiais: hoje, não basta que um novo material seja excelente e acessível: ele tem que ser concebido para não dificultar a reciclagem dos produtos aos quais é incorporado²⁰. As atividades de criação de um novo material incorporam hoje, obrigatoriamente, a definição dos procedimentos que serão utilizados ao fim da sua vida útil (vide o item "Análise do Ciclo de Vida").

4.4. Há perspectivas de evolução para os materiais atuais?

As perspectivas de evolução são excelentes. O que realmente ocorrerá depende muito de duas coisas: primeiro, do esforço de pesquisa que se faça para possibilitar esta evolução. Esse esforço tem, sobretudo, de eliminar os fatores de rejeição de cada material. Em segundo lugar, a evolução da ciência dos materiais e das suas aplicações depende da evolução da ciência como um todo, e das demandas humanas, em particular. Não haverá evolução de materiais dentro de uma estrita perspectiva disciplinar, química, física ou de engenharia. Também não haverá evolução que desconsidere as forças sociais e o mercado.

Quanto a esta segunda parte, lembro as imensas massas humanas cuja qualidade de vida é muito ruim, e que necessitam de materiais para suas casas, meios de transporte, cidades, agricultura e armazenagem, vestuário, etc.. Não é razoável supor que todas estas demandas sejam atendidas apenas com os materiais atuais, dentro dos padrões atuais de fabricação, durabilidade e preços. Também não é razoável supor que os que hoje detêm uma boa qualidade de vida porque detêm o domínio de materiais estejam dispostos a renunciar a isto. Portanto, há uma única solução razoável: a postura antimalthusiana, ou seja, a meta da satisfação de mais e mais funções para mais e mais pessoas, com menores *quantidades* de materiais.

A evolução científica pode trazer grandes surpresas. Como um exercício, vou lembrar o caso da celulose, hoje fabricada em quantidades imensas a partir de madeira. A parte maior desta produção tem como destino a transformação em papel. Por outro lado, é possível fabricar quantidades de celulose muito maiores que as atuais, particularmente se for dada a necessária atenção ao suprimento de madeira (e de bambu, bagaço de cana, capim e outras fontes), através de boas práticas de reflorestamento. Algumas pessoas se preocupam com a perspectiva da eliminação de muitos dos atuais usos do papel, pelas mídias eletrônicas, magnéticas e óticas. Se isso ocorrer muito rapidamente, poderá haver um problema para a indústria de papel, mas também haverá disponibilidade de celulose, para outros usos.

Há outras formas possíveis, de uso de celulose, com diferentes atrativos. Por exemplo, a fabricação de compósitos de celulose com cargas minerais também abundantes, como o gesso. Esses compósitos existem e na forma de gesso reforçado com cartão são utilizados em construção civil, na América do Norte. No Brasil, seu uso mal começa (notavelmente, com tecnologia importada). Não é um material isento de problemas, mas tem grandes vantagens sobre a construção em tijolos.

Podemos ainda pensar em compósitos de celulose com polímeros termoplásticos, com vidros de fosfato e silicato obtidos por processo sol-gel, e assim por diante.

Talvez o mais interessante fato recente quanto ao uso de celulose como material tenha sido o desenvolvimento de uma nova fibra têxtil celulósica, pela Courtaulds inglesa. Fibras celulósicas (viscose, rayon) existem desde o começo do século. Foram sendo paulatinamente abandonadas devido aos altos custos de produção e aos problemas ambientais dos processos de fabricação. O grande “breakthrough” da Courtaulds foi a descoberta de um novo solvente para celulose, ambientalmente aceitável e reciclável (uma solução de dimetilformamida e cloreto de lítio). Com isto, viabilizou-se um novo (aliás, velho) material para vestuário. Este desenvolvimento terá consequências importantes, que nos devem preocupar e ao mesmo tempo alegrar: ele irá colocar no mercado uma nova alternativa à fibra de algodão, o que significará problemas econômicos para os que vivem dessa atividade. Por outro lado, poderá contribuir para a diminuição do extenso dano ambiental associado ao plantio de algodão herbáceo.

Concluindo, a celulose, com a qual o homem convive desde sempre, e que tem sido exaustivamente estudada nos laboratórios (os mais precipitados diriam até que é muito bem

conhecida) demonstra como são amplas as possibilidades de “aggiornamento” de materiais bem conhecidos, resultando produtos novos e extremamente desejados.

O cimento é outro material muito familiar, que tem sido melhorado em um ritmo notável. Foi reconhecido já há um certo tempo que adições de polímeros a cimento mudam o curso das reações responsáveis pelo seu endurecimento, bem como a sua microestrutura, de um modo análogo à maneira pela qual polímeros extracelulares contribuem para as propriedades dos ossos ou do nácar. Por exemplo, a adição de 2 a 10% em volume de PVA ou de hidroxipropilcelulose, a cimentos de silicato ou aluminato de cálcio, permite uma substancial redução do teor de água do cimento, que pode então ser facilmente extrudado e laminado entre rolos²¹. Consegue-se também uma grande redução na microporosidade do cimento, bem como superfícies muito lisas. Foram obtidas folhas finas de cimento, com uma surpreendente resistência mecânica à dobra (de 100 a 300 MPa).

4.5. Que novas funções podemos hoje conceber, que não sejam adequadamente preenchidas por quaisquer materiais?

A resposta mais comum a este tipo de pergunta é: um “*material inteligente*”, que execute competentemente tal e qual função. Para ser mais explícito, vou especular sobre um possível material inteligente para o sombreamento automático de estufas de plantio de hortaliças.

O uso intensivo de plásticos em agricultura, nas últimas tres décadas na Europa e na última década no Brasil, revolucionou algumas áreas e culturas. Esse efeito foi muito pronunciado na olericultura, em que o cultivo de alfaces, tomates e outras espécies em estufas construídas com filmes de polietileno transformou a Holanda (pequena e gélida) no maior exportador europeu de hortaliças. No Brasil, o alastramento de estufas de plástico é visível, em várias partes do país, com grandes benefícios econômicos e ambientais²².

Esse sucesso poderá ser ainda muito maior, se alguém obtiver um filme plástico com as seguintes características: monofásico (portanto, transparente) abaixo de 25-30°C e bifásico (portanto, opaco) acima desta temperatura. Com esse conjunto de propriedades, o filme permitirá a entrada de luz e o aquecimento das plantas, até que a temperatura se torne excessiva. Chegando a uma temperatura pré-fixada, o filme tornado opaco reduziria a entrada de luz, evitando o superaquecimento da estufa. Os físico-químicos de polímeros sabem formular o problema teoricamente, e sabem calcular que valores deveriam ter os parâmetros relevantes dos polímeros

formadores do filme, para conseguir este resultado. Infelizmente, ainda não há computadores providos também de alguma torneira, pela qual jorre o material desejado, de maneira que este material inteligente ainda tortura muitas inteligências e exige muito trabalho experimental.

Este novo material poderá surgir em um mês, ou em dez anos. É até muito possível que já tenha se apresentado no laboratório de algum pesquisador, mas que este estivesse então muito ocupado para perceber que tinha em mãos a solução de um importante problema²³. Também é possível que o material já exista e tenha sido identificado como solução do problema, mas ainda seja um segredo estratégico de algum centro de pesquisas ou empresa, ou simplesmente esteja aguardando a sua passagem de um portfólio de pesquisa para um portfólio de investimento.

5. Um critério para os “novos” materiais

A discussão sobre os novos materiais, no Brasil, tem sido muito complicada por duas dificuldades de definição. A primeira é universal: *o que é um “material”*? Não vou fazer qualquer esforço para responder a isto, além de dizer que só entendo como “material” aquelas substâncias, de qualquer tipo ou grau de pureza, capazes de desempenhar uma função tecnológica.

A segunda dificuldade se refere ao significado de “novo”. Alguns querem que só sejam “novos” materiais aqueles que são de criação recente. Aqui, cabe um paralelo: o **avião** é novo? Talvez não seja, já que a sua descoberta data de quase um século. Entretanto, alguém quer viajar à Europa no 14-Bis, ou mesmo no Super G Constellation? Poderemos permanecer nesta discussão por um tempo muito longo, sem progresso. A esse respeito, é preciso mencionar que há pelo menos dois (e não um só) paradigmas do trabalho científico e tecnológico, aplicáveis a esta área: o do **grande salto** ou inovação radical (o “breakthrough”), e o do **desenvolvimento incremental**. Ou se preferirem, idéias de Kuhn aplicam-se muito bem à área de materiais.

A hipótese macromolecular, de Staudinger, é um exemplo do grande salto: a idéia que rompe com o passado²⁴ e cria toda uma disciplina (no caso a Ciência de Polímeros). Entretanto, não foi necessário que essa idéia nem essa ciência tivessem surgido, para que muitos materiais poliméricos fossem inventados ou descobertos, e amplamente utilizados. É claro que o ritmo de crescimento da área mudou radicalmente a partir de meados dos anos 20, quando a **hipótese macromolecular** formulada por Staudinger passou a ser a hipótese de trabalho de muitos, ou todos os pesquisadores da área. Desde então, muitas novas idéias surgiram, foram exploradas,

gerando outras idéias, outras substâncias, outros materiais, outras técnicas e viabilizando uma enorme atividade industrial. De todos esses resultados, quantos são nitidamente definidos como grandes novidades científicas, e quantos são acréscimos de qualidade e quantidade a resultados anteriores?

Entendo que só uma visão estreita nos pode levar à conclusão de que haja materiais intrinsecamente “tradicionais” ou “novos”. Uma classificação baseada em data de nascimento é inútil, e eu gostaria de enxergar o tradicional ou o novo por um único critério: a taxa de mudança e de incorporação de inovações, seja nos produtos da pesquisa científica (os “papers”), seja nos produtos tecnológicos (as patentes) e nos produtos industriais (bens comercializados), nos últimos anos e no presente. O novo é o que, nos anos recentes, beneficiou-se da incorporação de inovações, em altas taxas. O tradicional é o que ficou mais ou menos como já estava.

Utilizando esse critério, as fibras celulósicas para indústria têxtil, recentemente introduzidas no mercado internacional e discutidas no item 3.4, são produtos muito novos porque incorporam muito conhecimento e tecnologia de ciências agrárias, químicas e de engenharia, inclusive descobertas dos poucos últimos anos. Entretanto, numa visão superficial estas fibras não diferem muito da “seda artificial”, da viscose ou do rayon dos anos 40, porque, afinal, tudo é fibra de celulose. Rejeito por completo este tipo de argumento.

Em defesa do critério que estou propondo, noto que ele permite que identifiquemos materiais em torno dos quais há (ou houve) dinamismo científico e tecnológico, e portanto os materiais que se constituem em oportunidades de pesquisa e desenvolvimento. Por outro lado, é um critério dinâmico, que se ajusta aos novos fatos, tempos e idéias. É um critério que permite que o novo passe, com o tempo, a ser tradicional, mas também que o tradicional se rejuvenesça, ou renasça, e volte a ser novo.

6. DO NANO AO MACRO

Uma idéia sempre presente na ciência é a do “empurrar os limites”, isto é, conseguir avanços que nos permitam, por exemplo, uma maior ampliação das imagens microscópicas ou astronômicas, a realização de experimentos a temperaturas maiores, ou menores, bem como a pressões maiores ou menores, etc. No caso de materiais, muitos esforços estão sendo dedicados ao trabalho com entidades cada vez menores, ou às experiências em altíssimas pressões ou temperaturas, e mesmo

à compreensão de observações feitas em materiais de origem cósmica ou geológica, que passaram por condições extremamente drásticas, que ainda não conseguimos emular em laboratório.

6.1. Um território explorado

Desse ponto de vista, a ciência dos materiais pode parecer próxima do seu fim. Se olharmos a escala de tamanhos relevante, vamos notar que os químicos orgânicos e inorgânicos, partindo de moléculas pequenas, construíram macromoléculas e supramoléculas, estruturas cujas dimensões já atingem a escala de microns. Uma das forças decisivas na exploração das diferentes escalas de tamanho da matéria tem sido a química supramolecular, em que estruturas moleculares (subnanométricas) e macromoleculares são organizadas atingindo dimensões macroscópicas. Nas palavras de Jean-Marie Lehn, “beyond molecular chemistry, based on the covalent bond, lies the field of supramolecular chemistry, the aim of which is to gain control over the intermolecular bond”²⁵. Esse controle sobre as ligações intermoleculares é decisivo para a construção de estruturas materiais de diferentes tamanhos, a partir de pequenas ou grandes moléculas.

Por outro lado, físicos, engenheiros e químicos coloidais, partindo da matéria macroscópica, obtiveram e trabalham intensamente com partículas cada vez menores, na faixa de nanômetros. A Feynman devemos a observação de que “there is plenty of room at the bottom”²⁶, sugerindo que sólidos e particularmente os semicondutores deveriam apresentar muitas propriedades interessantes, uma vez que fossem obtidos no limite nanométrico, formando estruturas já próximas do limite atômico.

Uma forma mais generalizada da afirmação de Feynman é o reconhecimento de que as propriedades de qualquer substância guardam alguma dependência das *dimensões* dos domínios em que esta se apresenta. Por exemplo, as propriedades de difusão em filmes finos de poliestireno são muito diferentes das de filmes espessos^{27,28}.

O território existente e disponível para o estudo de materiais, representado pelas dimensões das estruturas relevantes, já foi totalmente ocupado. É como se a Amazônia tivesse sido desbravada, a partir do Maranhão, de um lado, e dos Andes peruanos, de outro. (Talvez a Amazônia tenha realmente sido desbravada, e muitos não vejam nela grandes desafios para um explorador. Não creio nisso. Afinal, foi há apenas poucas décadas que a mais alta montanha brasileira deixou de ser o pico da Bandeira, substituído pelo pico da Neblina).

Podemos hoje cobrir do nano ao micro, mas neste território há uma infinidade de questões ainda sem resposta, de lugares jamais visitados. O território dos nanomateriais é particularmente desconhecido.

6.2. O extremo nano: confinamento quântico

Observações sobre as peculiaridades de materiais nanoparticulados são muito antigas. Faraday observou as diferentes cores do ouro coloidal, e corretamente atribuiu essas diferenças a mudanças em tamanhos de partículas²⁹ de ouro.

Hoje, um dos mais “novíssimos” materiais, que ocupa muitos pesquisadores, é o silício poroso que tem grande analogia com o ouro coloidal de Faraday. O silício monocristalino não luminesce significativamente no visível; já nanopartículas ou outras nanoestruturas do silício luminescem fortemente, o que é atribuído ao efeito do confinamento quântico, ou seja, o efeito do tamanho das partículas sobre os níveis de energia dos elétrons que elas contêm³⁰. A luminescência do silício poroso poderá vir a ser a base de dispositivos optoeletrônicos integralmente baseados em silício.

6.3. O extremo nano: superplasticidade

Além das suas peculiares propriedades eletrônicas e óticas, nanopartículas apresentam uma outra propriedade fascinante, a superplasticidade. Isto é, um sólido rígido e pouco deformável pode ser moldado em objetos, mesmo à temperatura ambiente ou temperaturas moderadas, com relativa facilidade - *desde que esteja na forma de nanopartículas*. A origem da superplasticidade é bastante simples, e pode ser resumida em uma série de tres afirmações e uma conclusão: i) a plasticidade de um sólido depende do seu volume livre, isto é, do volume que não é efetivamente ocupado pelas nuvens eletrônicas dos átomos constituintes³¹ ; ii) o volume livre, em um sólido particulado, é maior na sua superfície que no seu interior, devido às distâncias interatômicas serem maiores na superfície³²; iii) nanopartículas têm uma elevada relação área superficial / volume, portanto têm um volume livre maior que partículas de dimensões maiores e são mais plásticas que estas³³.

Superplasticidade é uma propriedade fascinante, porque ela permite conceber toda uma nova tecnologia de fabricação de objetos. Tomando-se partículas suficientemente pequenas e superplásticas, deveria ser possível moldá-las em objetos sólidos, por simples compressão. Chegaríamos então a processos de fabricação de baixíssimo custo energético e provavelmente

isentos de problemas ambientais. Além disso, uma tal tecnologia deveria depender pouco de fatores de escala, podendo portanto ser executada economicamente em instalações de vários tamanhos.

6.4. O extremo macro: o material e o desenho da peça

No extremo macroscópico das nossas preocupações com materiais há também resultados novos, de grande impacto. Vou concentrar esta discussão em uma questão: o caso das macroestruturas e das suas propriedades viscoelásticas.

Uma constatação simples e bem conhecida é a da excepcional resistência mecânica que muitos materiais adquirem, quando se acham na forma de espumas. Isso já pode ser observado em espumas líquidas, e é um dos fatores importantes no seu uso em extintores de incêndio, bem como de problemas ambientais criados por espumas líquidas. No caso de espumas de sólidos poliméricos, isso pode ser observado em um recente produto industrial³⁴, que é uma fita adesiva de excepcional desempenho e cuja principal característica distintiva é o fato de a fita propriamente dita (o suporte do adesivo) ser uma espuma. Em escala ainda maior, podemos notar o excepcional desempenho de automóveis contemporâneos, quanto à sua capacidade de dissiparem energia em colisões, protegendo os passageiros no seu habitáculo. Um terceiro exemplo, este de origem natural³⁵, é o das fibras de tuncum, muito usado pelos indígenas brasileiros no fabrico de cordas e redes: estas fibras, recém-colhidas, não sofrem fratura frágil, mesmo se resfriadas à temperatura do nitrogênio líquido!

Estes tres exemplos nos levam a um conceito, bastante explorado por alguns insetos (como aranhas e abelhas) e por engenheiros aeronáuticos: propriedades mecânicas desejáveis e, principalmente, propriedades de elevada elasticidade ou resistência à fratura, podem resultar do desenho micro- ou macroestrutural da peça.

Aqui, recorro ao exemplo das espumas líquidas para introduzir uma idéia: por desenho microestrutural do material não me refiro apenas a combinar fases, dentro de morfologias definidas. Refiro-me também a criar dentro do sistema um número de *interfaces*, isto é, de domínios materiais e multipolos elétricos com propriedades muito especiais, associadas à sua extrema anisotropia (em alguns casos, bidimensionalidade) e dificilmente emuladas por fases (tridimensionais) quaisquer. No caso das espumas líquidas, a sua elasticidade macroscópica

decorre, em grande parte, das propriedades reológicas das interfaces ar-líquido e dos sofisticados mecanismos de autoregulação destas propriedades (efeito Gibbs e efeito Marangoni)³⁶.

7. DESENVOLVIMENTOS RECENTES E TEMAS ATUAIS

7.1. Surpresas, onde “já é tudo conhecido”

Cientistas, professores e profissionais têm sido bombardeados com um constante fluxo de surpresas, em temas supostamente bem conhecidos. Estamos sendo expostos, todo o tempo, a novas descobertas mesmo nas áreas consideradas como muito bem estabelecidas.

Citarei apenas um exemplo, a recente descoberta de uma camada muito especial, na superfície de gelo, a -180°C . É bem conhecido que água líquida pode existir, metaestável, a -40°C . Também se sabe que a superfície de sólidos é quase-fluida, abaixo do ponto de fusão mas acima da temperatura de Tammann (aproximadamente, $\frac{1}{2}$ a $\frac{2}{3}$ da temperatura de fusão). O que está (no momento da redação deste texto) para ser publicado³⁷, é que os cristais de gelo a -180°C são recobertos por uma camada muito peculiar, na qual as moléculas ocupam posições médias semelhantes à que ocupariam se estivessem no meio do sólido, mas têm uma amplitude vibracional análoga à de um líquido.

Uma descoberta como esta desperta uma enorme onda de indagações, a respeito de muitos e muitos fenômenos de superfícies (adesão, atrito, catálise e outros) em que há casos e casos que ainda desafiam qualquer interpretação. Por outro lado, a descoberta refere-se a algo muito familiar: gelo. Dela, tiramos obrigatoriamente uma lição: nossa ignorância coletiva continua muito grande; todo o conhecimento atual é talvez apenas uma fração do que gostaríamos e precisaríamos atingir.

7.2. As novas classes

7.2.1. *Supercondutores de alta temperatura*

Esta foi a classe de novos materiais que mais excitou a comunidade científica e a população em geral, nos anos 80. Desde a descoberta de supercondutividade em cupratos, muitos esforços foram dedicados ao desenvolvimento de uma tecnologia de fabricação de fios supercondutores para aplicações a 77K, ou temperaturas superiores. Logo foi percebido que os materiais policristalinos cujos cristais estão orientados ao acaso têm densidades de corrente crítica baixa, o que inviabiliza aplicações como o transporte de energia elétrica a longas distâncias.

Por outro lado, durante estes anos foram sendo descobertos vários outros sistemas de óxidos supercondutores, mas nenhum se mostrou isento dos problemas causados por orientação de grãos cristalinos. Isto significa que a barreira à aplicação de supercondutores de alta temperatura, em larga escala, pode ser muito fundamental: a tendência à policristalinidade dos sólidos, que é dirigida pela maximização da entropia, ou minimização da energia livre (sob condições P,T).

Entretanto, têm surgido algumas soluções. Filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, crescidos epitaxialmente sobre monocristais de óxidos como o SrTiO_3 (001) exibem valores elevados de densidade de corrente crítica, $J_c > 1 \text{ MA/cm}^2$. A principal causa desta diferença é que nos filmes finos os diferentes domínios cristalinos guardam uma estreita correlação de orientação, e o ângulo entre domínios vizinhos é muito pequeno, menor que 10° .

Um progresso recente é a obtenção de filmes finos de óxido supercondutor, depositado por laser pulsado (de excímero de KrF), sobre fitas de níquel metálico biaxialmente texturizado (001)³⁸. Os domínios cristalinos são alinhados, conseguindo-se $J_c = 700.000 \text{ A/cm}^2$, e espessuras de 1,5 micron. As fitas metálicas são por sua vez obtidas por recristalização de níquel puro, laminado a frio. As características do processo devem permitir a sua transformação em um processo de fabricação contínua de fitas supercondutoras, para aplicações a 77K. Entretanto, é claro que a situação atual do desenvolvimento destes materiais não permite que se pense em aplicações que dependam de correntes elétricas elevadas, devido à pequena seção dos filmes.

Outro exemplo de possível solução é a introdução de defeitos colunares em filmes finos, seja pelo bombardeio com íons de alta energia, seja pela introdução de nanobastões com um razoável grau de alinhamento³⁹. Usando procedimentos deste tipo, já foram obtidos supercondutores do tipo BSCCO ($\text{Ag-Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$) cujo J_c é suficientemente alto para que se possa considerar algumas aplicações.

7.2.2. *Polímeros condutores*

Polímeros orgânicos foram inicialmente notados e amplamente utilizados devido às suas propriedades de isolantes elétricos. Por esta razão, sua contribuição à disseminação de equipamentos elétricos, em todos os tipos de ambientes, foi enorme.

Hoje, há duas classes de polímeros *condutores* que recebem grande atenção: i) os polímeros conjugados semicondutores eletrônicos, como a polianilina, polipirrol e os derivados (por substituição) do poliacetileno e polifenilenos; ii) os condutores iônicos, como os poliéteres, do tipo do poli(óxido de etileno).

Já foi demonstrada uma variedade de dispositivos optoeletrônicos nos quais polímeros conjugados atuam como materiais semicondutores ativos, incluindo diodos⁴⁰, diodos emissores de luz⁴¹, fotodiodos⁴², transistores de efeito de campo, triodos de grade polimérica e células eletroquímicas fotoemissivas. O uso de polímeros conjugados também foi demonstrado em eletrodos de baterias, janelas fotocromáticas, assim como em diferentes tipos de lasers⁴³. Foi também obtido material polimérico condutor cuja condutividade é suficientemente alta para capacitá-lo ao uso em cabos elétricos.

Produtos industriais, como por exemplo um novo tipo de baterias, já utilizam polímeros condutores. Ao que tudo indica, esta será, nas próximas duas décadas, uma das mais áreas de materiais em que se perceberá o mais intenso ritmo de inovação, científica, tecnológica e industrial⁴⁴.

7.2.3. *Polímeros líquido-cristalinos e outros líquidos cristalinos*

Líquidos cristalinos vêm trazendo novidades desde os anos 60. Coexistem conosco em vários objetos, em uma forma trivial. Os anos 80 assistiram a um grande surto de desenvolvimento de polímeros líquido-cristalinos termotrópicos, resultando produtos já hoje comerciais. Dois grandes atrativos destes materiais são as suas propriedades mecânicas (elevadíssima resistência à tração) e a sua processabilidade (a espontânea orientação das cadeias nas mesofases facilita o seu escoamento, em uma extrusora).

Polímeros líquido-cristalinos, ainda que sejam predominantemente poliésteres, mostram excepcionais propriedades de resistência à combustão e ao ataque químico, o que ensinou uma outra lição: pode-se conseguir materiais orgânicos com as superfícies tão densamente organizadas e impenetráveis a reagentes, que a sua estabilidade química se torna muitíssimo maior que a de qualquer análogo não líquido-cristalino.

Mesomorfismo tem sido muito incomum, em compostos inorgânicos. Atualmente, surgem alguns relatos da formação de líquidos-cristalinos formados por complexos de metais de

transição; esses sistemas poderão mostrar propriedades magnéticas extremamente interessantes, dado o elevado grau de ordenamento dos íons paramagnéticos nas mesofases⁴⁵.

7.2.4. *Supramoléculas e auto-organização*

Muitos tipos de arranjos supramoleculares são hoje conhecidos. Os sistemas naturais fornecem vários exemplos, desde as micelas e cristais líquidos formados pelos ácidos biliares, até as proteínas compostas por múltiplas sub-unidades (por exemplo, a hemoglobina e a tubulina), incluindo os ribossomas, vírus e nucleossomas.

Estruturas supramoleculares podem ser formadas em resposta a muitos tipos de agentes e forças, como as pontes hidrogênio, o complexo balanço de efeitos entálpicos e entrópicos conhecido como *efeito hidrofóbico*, as interações predominantemente eletrostáticas como as que são encontradas em estruturas pépticas na presença de íons cálcio, as intensas forças de solvatação (particularmente em presença de água) e as menos intensas mas onipresentes forças de London-van der Waals, sujeitas aos efeitos relativísticos de retardação⁴⁶.

As dimensões das estruturas supramoleculares vão desde frações de nanômetros (e dessa forma são as menores estruturas materiais organizadas que podemos encontrar) até dimensões de ordem de microns. Elas podem ser desenhadas e construídas com enorme precisão, utilizando-se átomos e grupos funcionais capazes de exibir propriedades funcionais pré-determinadas.

Partículas podem se organizar, formando *cristais coloidais*, conhecidos já há algumas décadas. Um exemplo recente de obtenção de estruturas extremamente interessantes é o de formação de super-redes de partículas de seleneto de cádmio⁴⁷. Neste trabalho, foram obtidas nanopartículas monodispersas, de tamanho definido mas variado, cujo band-gap é sintonizável (devido ao confinamento quântico) e se situa no visível. Estas partículas são recobertas com trialkilfosfinas, que formam uma capa de espessura controlada (mudando com o tamanho das cadeias alquílicas). As partículas recobertas organizam-se em um cristal coloidal, cujo espaçamento é também variável. Portanto, há duas dimensões ajustáveis, neste sistema: o próprio tamanho de cada partícula e o espaçamento entre partículas.

Outro caso novo de estruturas supramolecularmente organizadas são os *vesosomas*, ou vesículas cheias de vesículas (liposomas). Nesse caso, a tendência à repulsão eletrostática das vesículas, que normalmente impede a sua agregação, foi superada ligando-se biotina e avidina às superfícies de

lotes separados de vesículas. Uma vez reunidas as vesículas dos dois lotes, obtém-se a sua associação em vesosomas.

7.2.5. *Dendrímeros*

Moléculas dendríticas surgiram em 1988. Sua síntese utiliza reações bem conhecidas, mas realizadas com monômeros que têm um número de grupos funcionais adequado ao crescimento segundo um padrão dendrítico⁴⁸. Forma-se moléculas que alguns chamam de macromoléculas super-ramificadas, outros de micelas unimoleculares. Estas moléculas podem ser utilizadas para obter estruturas orgânicas com cavidades muito bem definidas, que nesse sentido são análogas aos zeólitos. Um grande atrativo dos dendrímeros é a possibilidade de serem usados na construção de estruturas muito bem definidas, cujo tamanho atinja a casa de microns ou maior.

7.2.6. *Intercalados e clatratos*

Estes são *compostos de inclusão*, uma classe cujos primeiros representantes foram descobertos por Davy e Faraday. Na década dos 50 já se havia reconhecido a sua capacidade de separação de derivados de petróleo⁴⁹. A propriedade de atuar como *hospedeiros* foi reconhecida em muitos compostos químicos, de naturezas bem variadas: peneiras moleculares como os zeólitos, ciclodextrinas e vários compostos lamelares, como o grafite e argilas. O grafite absorve muitos gases, que se alojam entre suas lamelas e assim contribuem para o fácil deslizamento de umas lamelas sobre outras. Portanto, a intercalação é essencial em um fenômeno tão simples quanto a lubrificação por grafite.

As reações de intercalação são reações topotáticas reversíveis no estado sólido, que mantêm algumas características comuns com as reações enzimáticas e com reações agonista-receptor. Nos anos 80, alguns grupos começaram a explorar a reatividade de espécies *convidadas*, usando os *hospedeiros* como microreatores, de geometria e características eletrônicas muito bem definidas. Uma idéia é a da *pilarização*, em que se dota a superfície do hospedeiro de uma funcionalidade definida⁵⁰ (ou o hóspede, ou ambos), determinante da afinidade e do comportamento das moléculas hóspedes. Outra é a da obtenção de produtos com geometrias e dimensões determinadas pelo hospedeiro. Os compósitos hospedeiro-hóspede modificado teriam alguma semelhança com os compósitos obtidos por métodos biomiméticos, mas o procedimento de obtenção seria exatamente simétrico.

7.2.7. *Polímeros inorgânicos e vidros orgânicos*

Na maioria dos casos, polímeros são orgânicos e “vidros” são inorgânicos. Vidros orgânicos são também conhecidos, mas destes só os vidros poliméricos têm tido maior interesse como materiais. Esta situação pode mudar: foi recentemente descrita uma nova classe de materiais orgânicos com excelentes propriedades fotorefrativas, composta de cromóforos orgânicos multifuncionais derivados da di-hidropiridina e formadores de vidros, muito estáveis. O interesse neste tipo de material é a possibilidade do seu uso em memórias óticas⁵¹.

Por outro lado, o interesse nos processos sol-gel está revelando muita informação nova e ao mesmo tempo despertando interesse em sistemas poliméricos de cadeias inorgânicas, como os alumoxanos, ferroxanos e outros. Além disso, a situação de grande suspeição em que se acha o amianto induz a busca por outros materiais fibrosos resistentes a altas temperaturas, o que desperta um renovado interesse em polifosfatos.

Outros polímeros inorgânicos despontam como precursores de materiais cerâmicos. Por exemplo, o interesse em precursores poliméricos de cerâmicas de nitretos, de alto desempenho, aumentou continuamente nos últimos vinte anos. Muitos esforços estiveram concentrados nas sínteses de nitretos ou nitretos-carbetos de um único elemento. Percebeu-se então que cerâmicas de misturas de nitretos exibem propriedades avançadas, se comparadas às de nitretos singulares. A síntese destas cerâmicas tem sido executada por tecnologias de pó: mistura, moagem e sinterização, e é dificultada pela lenta interdifusão dos nitretos covalentes. Os problemas de síntese de nitretos podem ser resolvidos usando-se precursores poliméricos, como os poliboro e polialuminosilazanos, que permitem a obtenção de materiais com grãos muito finos, de excelente homogeneidade. Por outro lado, a crescente necessidade de precursores transforma a sua síntese em um tema de grande interesse⁵².

7.2.8. *Os novos carbonos*

Embora carbono seja um material conhecido do homem desde o tempo das cavernas, há pelo menos tres novos desenvolvimentos recentes importantes, em materiais de carbono: as novas fibras de carbono, os fulerenos e as novas metodologias de obtenção de diamantes.

Fibras de carbono são conhecidas desde muito tempo, e já Thomas Edison utilizou uma fibra fabricada por pirólise de algodão para fazer o filamento da primeira lâmpada elétrica. Outros precursores de fibras de carbono, mais recentes, são a poliacrilonitrila (fibra acrílica) e o piche.

Infelizmente, houve também muitas dificuldades no desenvolvimento deste material, e as fibras de carbono têm em seu passivo um importante papel na falência da Rolls-Royce, então um dos mais importantes fabricantes de turbinas de aviação, do mundo⁵³.

Uma descoberta acidental importante foi a do crescimento catalítico de fibras ocas de carbono, a partir de fase vapor. Estas fibras são altamente orientadas (portanto, com excelente resistência à tração)⁵⁴. Já as fibras ocas de dimensões nanométricas, ou nanotubos grafíticos, foram obtidas no início dos anos 90. Os procedimentos de obtenção e purificação permitem sua fabricação em elevado grau de pureza (isentas de outras formas de carbono) e em quantidades de ordem de gramas⁵⁵. Também foi recentemente descrita a obtenção de fibras por redução eletroquímica do tetracloreto de carbono⁵⁶.

Em meados dos anos 80 foi descoberta uma nova forma de carbono, em que os átomos estão ligados formando moléculas (fulerenos) como o C_{60} , totalmente novas em sua geometria e propriedades⁵⁷. Em especial, foi demonstrado que este tipo de carbono pode encontrar aplicações na obtenção de materiais para ótica não-linear⁵⁸.

7.2.9. *Os ultra-leves e as espumas*

Há muitas razões para se desenvolver materiais de excepcional leveza, cuja densidade aparente seja muito baixa. Por exemplo, materiais deste tipo que se prestem à fabricação de painéis para a construção civil permitirão a edificação de prédios de muitos pavimentos, cujos alicerces e estruturas sejam menos solicitados que no caso de uso de materiais mais densos.

Por outro lado, espumas, ou materiais celulares, apresentam também outras propriedades interessantes. Algumas espumas são excelentes isolantes térmicos, devido à ausência de convecção do ar contido no interior das suas células. Em geral, as propriedades mecânicas de um material podem tornar-se muito interessantes, se este estiver em forma de espuma (este ponto já foi abordado no item “O extremo macro”, item 4.4).

Uma nova perspectiva, muito atraente, é a da fabricação de espumas sólidas, de densidade extremamente baixa. Já foram descritos aerogéis (que é um outro nome para espumas sólidas) com densidade de apenas 9 g/L, com uma concentração de apenas 0,5% de sílica⁵⁹ (o restante é ar). A elevada resistência mecânica destas espumas de baixíssima densidade já foi exibida pela

mídia leiga. Portanto, talvez estejamos no limiar da descoberta de espumas sólidas, cheias de hélio e *menos densas que o ar*.

7.2.10. Membranas

Em 1970 o U.S.Department of Commerce suspendeu o fomento à pesquisa em membranas, porque não havia perspectivas de efetivo desenvolvimento de processos ou produtos, nessa área. Hoje, membranas são utilizadas industrialmente, por exemplo, na fabricação de queijos, de oxigênio e nitrogênio, no tratamento de águas e em hemodiálise. Os muitos sucessos já alcançados estimulam o enfrentamento de novos desafios. Por exemplo, a fabricação de novas membranas cerâmicas para o tratamento de líquidos extremamente agressivos, ou a separação baseada em propriedades elétricas, magnéticas ou quirais das membranas.

Membranas poderão tornar possível a fabricação de água doce e a simultânea produção de energia em quantidades ilimitadas, se for realizada a proposta da “bomba osmótica”⁶⁰. Esta exige membranas de elevadas permeabilidade, resistência mecânica e seletividade, hoje inexistentes mas objeto de ativa investigação. O sucesso na construção das bombas osmóticas viabilizaria um objetivo hoje remoto: a colonização de oceanos.

A aprendizagem que foi conseguida com membranas está encontrando uma nova área de aplicação: os biofilmes. Hoje⁶¹, microbiologistas reconhecem que muitas bactérias agregam-se em biofilmes tenazes, que podem destruir tubulações, infectar implantes médicos e mesmo produzir toxinas que contaminam águas e alimentos, terminando por matar seres humanos. Essas bactérias se protegem muito bem, dentro de filmes polissacarídicos produzidos por elas mesmas, ou por comparsas, e dessa forma são responsáveis por 99% de toda atividade microbiana em um ecossistema aberto. Essas recentes constatações deverão mudar a maneira pela qual problemas científicos, tecnológicos e médicos serão abordados - e o aprendizado já obtido no estudo de membranas tem, certamente, uma importante contribuição a dar.

7.3. As novas ferramentas

7.3.1. As microscopias.

Há quarenta anos, professores de Geografia ensinavam que a Terra é redonda, e o faziam usando muitos argumentos indiretos. Há dez anos, professores de Ciências e de Química ensinavam a existência do átomo, e também o faziam usando argumentos indiretos. Nos dois casos, estes argumentos podem hoje ser simplesmente substituídos por fotografias⁶². Visualizamos átomos e

seus arranjos, o que torna as microscopias ferramentas essenciais para os químicos e físicos, tanto quanto o eram para biólogos.

Uma contribuição inestimável da pesquisa espacial e astronômica foi a criação de muitos diferentes métodos de visualização, utilizando imagens baseadas não apenas na interação da luz com a matéria, mas também utilizando outras radiações e partículas.

Temos ainda um outro arsenal de métodos de visualização da matéria, baseados nas suas diferentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas⁶³. A hoje onipresente microscopia de força atômica, por exemplo, produz imagens utilizando como informação básica a força de atração da superfície de uma agulha sensora pela superfície de um sólido. As elevações na superfície do sólido causam um aumento na força de atração, e com isto se constrói uma imagem topográfica, que em vários casos já atinge resolução atômica. Além disso, microscópios de força atômica estão assumindo rapidamente o papel de máquinas de usinagem nanométrica (vide o ítem “Nanofabricação”).

No Apêndice 1 estão enumerados os principais tipos de microscopias hoje existentes, ilustrando a enorme diversidade de informações que podem hoje ser usadas na construção de imagens. Por outro lado, é óbvio que há um número muito elevado de possibilidades novas, ainda não demonstradas e que são objeto de atenção de muitos pesquisadores.

As imagens atualmente obtidas revelam formas e também outras características dos materiais. Por exemplo, a microscopia de tunelamento permite a visualização dos diferentes estados eletrônicos de sólidos. Em um exemplo recente, os autores apresentaram imagens em que se vê as mudanças causadas em uma superfície de cobre, pela adsorção de benzeno⁶⁴. Um grupo da IBM obteve imagens de moléculas de metaloporfirinas adsorvidas em diferentes superfícies metálicas. Observaram várias formas de alinhamento destas moléculas, inclusive transições entre formas diferentes, na superfície de ouro.

Além das imagens, os novos microscópios acabaram tornando-se instrumentos de medição de forças em escala submicroscópica, sendo usados como dinamômetros na determinação de forças entre superfícies e dando um enorme impulso ao conhecimento básico de dois temas importantíssimos: adesão e atrito⁶⁵.

7.3.2. *A nova microquímica.*

Muitas das novas microscopias utilizam informação espectroscópica, para a formação de imagens. Portanto, durante o ensaio microscópico já se adquire e se processa informação sobre a natureza e estado dos constituintes químicos da amostra. Microquímica tornou-se assim sinônimo de microscopia. Microssondas de raios-X, iônicas, Auger, Raman, óticas e outras informam sobre a composição elementar, o estado de oxidação, a funcionalidade e a natureza dos contra-íons, observando domínios de dimensões micrométricas e até mesmo nanométricas. Um prodígio metodológico recente é a recente obtenção do espectro de absorção de luz, de **uma** molécula, utilizando um microscópio ótico do tipo “near-field”.

Essa nova situação pode parecer melancólica para alguns de nós, por representar exatamente a obsolescência de uma das principais tradições analíticas do país, a dos “spot-tests” de Fritz Feigl. Ao contrário, os modernos métodos analíticos são muito potenciados pela sua associação a reações químicas altamente seletivas, como as usadas por Feigl, que contribuam para superar alguns problemas específicos de técnicas instrumentais. Um exemplo é o seguinte: a microscopia associada à espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) encontra dificuldades no exame de alguns elementos, como a platina. Isto dificulta a análise de catalisadores que contenham platina, mas o problema pode ser contornado utilizando-se um reagente muito específico de platina, que contenha um segundo elemento que, por sua vez, atue como um marcador e permita a visualização da platina no catalisador, utilizando a técnica EELS.

7.3.3. *O tratamento de imagens.*

Estamos todos bem cientes da importância da televisão, e do seu associado, o monitor de computador. Nesse cenário, uma componente nova e recente é a introdução maciça de técnicas de vídeo e de digitalização (ou de aquisição digital) de imagens, nos laboratórios e fábricas. O mesmo se passa nas fábricas, e há mesmo especialistas em engenharia de produção que definem as “video-techniques” como parte importante das novas tecnologias industriais básicas⁶⁶.

Imagens não têm integrado o dia-a-dia de uma boa parte dos laboratórios químicos, físicos e de outros cientistas de materiais, nas últimas décadas. Entretanto, técnicas experimentais que utilizam imagens são conhecidas há muito tempo, tendo sido muito utilizadas no registro de espectros⁶⁷, difratogramas de raios-X, na determinação de tensão superficial, de concentração (métodos de absorção, Schlieren e interferométricos), tensões mecânicas, e temperatura. O

registro das imagens era normalmente feito em filmes ou chapas fotográficas, o que tem grandes virtudes mas também tem limitações muito sérias. A evolução de sensores, amplificadores e registradores eletrônicos, nas décadas de 50 a 80, diminuiu em muito a importância dos métodos fotográficos nos laboratórios. Já ao fim dos anos 80 e na década atual estes métodos baseados em imagens ressurgem, tendo sido eliminados vários problemas práticos, como a demora no processamento de filmes e a trabalhosa quantificação da informação registrada, graças às técnicas de vídeo e digitalização.

Hoje, imagens voltam a ser um importante veículo de aquisição de dados experimentais. Por outro lado, todo o enorme arsenal de técnicas de tratamento e de extração de informação de imagens faz com que uma câmara de vídeo, ligada a um monitor e a um vídeo-cassete, que por sua vez alimenta um digitalizador e um microcomputador, atue como um potente instrumento de medida em tempo real e multicanal, com possibilidade de realimentação e controle do experimento.

Se até aqui dizíamos que “uma imagem vale por mil palavras”, breve estaremos reconhecendo também que “uma imagem vale por mil números”. A propósito, observa-se na literatura e em congressos internacionais importantes⁶⁸, um grande número de trabalhos que descrevem novos métodos de uso de imagens para a aquisição de dados.

7.3.4. *Espectroscopias, espalhamentos e sistemas multi-sondas.*

Todas as técnicas espectroscópicas têm apresentado grandes avanços metodológicos e interpretativos. Muitas limitações apresentadas pelas várias técnicas foram sendo resolvidas, e novos tipos de experimentos vêm sendo introduzidos, continuamente. Os desenvolvimentos mais úteis para o conhecimento e caracterização de materiais são provavelmente os da Ressonância Magnética Nuclear (NMR), desde a introdução das técnicas de rotação em “ângulo mágico”. Não só informação estrutural, mas também informação cinética é obtida. Um exemplo recente e impressionante é o do acompanhamento do dobramento de uma cadeia protéica, observado em diferentes resíduos, em um experimento de NMR bidimensional⁶⁹.

Outro desenvolvimento importantíssimo é a introdução de várias novas fontes de radiação, particularmente as fontes síncrotron e novos lasers. Síncrotrons tornaram-se ferramentas essenciais, não só por viabilizarem e reduzirem muito o tempo requerido para a execução de vários tipos de experimentos, mas principalmente por permitirem o acompanhamento de

transformações físico-químicas de muitos materiais em tempo real, utilizando várias técnicas de espectroscopia e espalhamento de luz, ultra-violeta e raios-X.

Tornaram-se comuns, desde os anos 80, sistemas multi-sondas, em que uma mesma amostra é fabricada (por exemplo, por epitaxia de feixe molecular, MBE) ou transformada e analisada por muitos detectores, sensores e espectrômetros, ao mesmo tempo. Obviamente, os preços destes instrumentos atingem alguns milhões de dólares, facilmente. Por outro lado, a rápida vulgarização de algumas técnicas e a facilidade (devido à informatização dos sistemas de controle e aquisição de dados) no acoplamento de múltiplas técnicas produziram resultados muito interessantes. Por exemplo, estão se disseminando os termoanalísadores acoplados a espectrômetros, que atuam como reatores instrumentados. Uma amostra pode ser sujeita a variações de temperatura muito bem definidas, os produtos gasosos, líquidos e sólidos podem ser analisados em tempo real, e é ainda possível introduzir no sistema outros reagentes, durante o processo. As informações analíticas obtidas permitem a realimentação de todos os dispositivos de controle do experimento.

Estas novidades apontam para duas novas realidades: primeiro, um grande aumento na massa de informação obtida nos laboratórios. Por outro lado, isso não significa necessariamente um grande aumento na produção de “papers”, porque estará diminuindo simultaneamente o interesse pela informação fragmentada do tipo “Estudo termogravimétrico da...” ou mesmo “Estudo espectroscópico XYZ de...”.

Em segundo lugar, isto também indica que os super-especialistas que enxergam tudo no mundo sempre através de uma mesma luneta têm os seus dias contados, se não forem capazes de entreter um diálogo produtivo com outros colegas.

7.3.5. *Simulação e modelagem.*

Até recentemente, a pesquisa científica tinha duas formas: a experimental e a teórica. A distância entre ambas era frequentemente muito grande, o que permitia aos respectivos praticantes uma confortável distância e ignorância mútua. Não foram então poucas as manifestações de arrogância, principalmente por parte de teóricos⁷⁰, que fizeram com que muitos cientistas, jornalistas e cidadãos incorressem no erro básico de acreditarem na existência de muitas “Ciências Exatas”, com soluções completas e suficientes para muitos dos problemas gerados pela indagação científica bem como os problemas do dia a dia.

O gradual (mas ainda incompleto) abandono do positivismo implícito que pretendeu reger as relações entre as disciplinas científicas, às vezes sob o disfarce do reducionismo e, principalmente, o fracasso de muitas soluções pseudo-científicas na solução dos problemas da humanidade, nos conduzem hoje a uma posição menos petulante, mais realística, talvez menos espetaculosa mas certamente mais honesta⁷¹.

Neste quadro, surge uma nova e poderosa componente, a da simulação e modelagem, que é viabilizada pelas ferramentas da informática. Esta é uma nova forma de trabalho científico, que não é bem teórica, nem bem experimental: é a do *experimento feito em computador*. Essa forma difere do simples exame ou detalhamento teórico de modelos tais como existiam anteriormente, porque está muito livre da grande barreira que eram as limitações de cálculo detalhado, usando equações muito completas e complicadas. É certo que tenha havido precursores importantes dessa nova forma, como Turing ao estudar as estruturas formadas em sistemas fora de equilíbrio, ou Bernal⁷², tratando de estrutura de líquidos. Entretanto, simulação e modelagem cresceram de maneira impressionante com a disseminação das ferramentas da informática.

Por exemplo, métodos de diferenças finitas⁷³ são hoje aplicáveis a um grande número de problemas de comportamento de materiais. O seu uso está permitindo uma melhor compreensão de fenômenos muito diferentes, reduzindo necessidades de experimentos. O que é mais importante, a simulação e a modelagem formam uma ponte entre teoria e experimento, reduzindo as distâncias, revelando dificuldades e necessidades de novo conhecimento. A essa altura, parece muito provável que encontremos, em um futuro próximo, muitos simuladores operando em tempo real junto aos sistemas de aquisição de dados experimentais (também em tempo real), de maneira que testes de modelo e o controle do próprio experimento possam beneficiar-se disto.

Um caso importante é o da modelagem molecular, que tem sido um importante adjuvante em uma área muito próxima à de materiais (a da química de especialidades, ou química fina), particularmente no desenvolvimento de novos medicamentos.

Também têm sido gerados modelos de estruturas submicroscópicas, baseados em minimização de superfícies. Estes modelos foram desenvolvidos no tratamento de espumas, e agora são aplicados com grande sucesso, por exemplo, na modelagem dos silicatos mesoporosos obtidos por reação hidrotérmica de géis de sílica em presença do surfactante cloreto de

cetiltrimetilamônio (CTACl)⁷⁴ ou da auto-organização de copolímeros-bloco, obtendo-se também boa concordância com a experiência.

7.3.6. *Síntese combinatória*

A síntese combinatória é uma ferramenta de natureza oposta à do novo paradigma científico, abordado no item anterior. Deriva em grande parte dos elegantes métodos de síntese em fase sólida, que têm tido grande sucesso na síntese de peptídeos e de oligonucleotídeos⁷⁵. Czarnik a trata como um adjuvante dos métodos de “força bruta”, em que se procura a solução de um problema (no caso, de síntese de uma substância orgânica, ou de um material), através da exploração experimental de todas e cada uma das possíveis alternativas⁷⁶. A síntese combinatória tem sido essencialmente orgânica, em grande parte desenvolvida por grupos de pesquisa da indústria farmacêutica, tendo como objetivo a construção de “bibliotecas” de compostos afins, como por exemplo grupos de hidantoínas ou de benzodiazepinas⁷⁷. Sua característica mais impressionante é a capacidade de gerar experimentalmente coleções de dezenas de milhares de novos compostos orgânicos, em um mês (ou mesmo em uma semana)⁷⁸. Para fazê-lo, ela utiliza equipamentos automáticos e robôs, além de reagentes especialmente desenvolvidos.

Na descoberta de novos fármacos, a síntese combinatória é complementada pelos novos métodos de avaliação de alta produtividade (“high throughput screening”, HTS), que são necessários para descobrir quais dos milhares de substâncias sintetizadas combinatoriamente têm as atividades biológicas ou medicamentosas desejadas⁷⁹.

A aplicabilidade dos procedimentos de síntese combinatória a materiais já foi demonstrada, por exemplo na busca de novos materiais magnetoresistivos⁸⁰. Os autores (do grupo de Peter Schulz, em Berkeley) iniciaram seu trabalho usando uma biblioteca de perovskitas simples (ABO_3) e de estruturas relacionadas, A_2BO_4 ou $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, onde $\text{A} = (\text{La}, \text{Y}, \text{terra rara})^{3+}$ parcialmente substituído com $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd})^{2+}$ e $\text{B} = \text{Mn}, \text{V}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Fe}$. Sintetizaram um grande número de compostos, utilizando técnicas de filmes finos e máscaras. Uma vez determinadas as magnetoresistências dos produtos, estabeleceram várias correlações e tendências entre composição e propriedades dos produtos. Por exemplo, descobriram que nos compostos de cobalto a magnetoresistividade aumenta quando aumenta o tamanho do íon alcalino-terroso, ao contrário do que acontece com os compostos de manganês. Utilizando os procedimentos correntes na pesquisa de materiais, este conjunto de resultados seria o esperado após um ano

inteiro de trabalho de um post-doc razoavelmente bem sucedido. Em um laboratório especialmente preparado para isto, pode ser o resultado de uma ou duas semanas de trabalho.

É óbvio que a síntese combinatória não é uma panacéia, mas é uma nova ferramenta, e muito poderosa. Ela poderá ser extremamente efetiva nos casos em que os ensaios de determinação de características funcionais dos materiais obtidos puderem ser realizados em amostras de dimensões muito reduzidas. Sua utilidade é menos provável nos casos em que mesmo ensaios preliminares exijam amostras de grandes dimensões, como na maioria dos ensaios mecânicos.

Por outro lado, a síntese de materiais difere da síntese orgânica em um ponto essencial: na síntese orgânica, uma molécula é uma molécula, e pronto. Na síntese de materiais, estamos quase sempre tratando de sistemas fora do equilíbrio, cuja *história* é tão importante quanto a própria composição química. Além da composição, há muitas outras características importantes: cristalinidade, morfologia das fases cristalinas, gradientes de concentração de impurezas, concentração e tipos de defeitos, história térmica, sujeição à pressão e efeitos mecanoquímicos, natureza e características da superfície e das interfaces no interior do material. Portanto, é provável que os pesquisadores de materiais tenham de criar os seus próprios modelos, equipamentos e protocolos de síntese combinatória, beneficiando-se apenas indiretamente dos progressos metodológicos feitos pelos químicos orgânicos.

7.3.7. *Processamentos reativos*

A existência de ações químicas de agentes mecânicos já é bem conhecida, há vários anos⁸¹. Isto justifica que muitos polímeros sofram importantes alterações químicas, muitas vezes degradativas, quando são processados⁸² e transformados em produtos de uso final. Por outro lado, desde os anos 80 vários pesquisadores dedicaram-se a dirigir as reações mecanoquímicas que ocorrem durante o processamento, utilizando-as na geração de produtos que exibam propriedades desejadas.

Uma extrusora de plásticos devidamente instrumentada e equipada com portas para a injeção de reagentes e para a exaustão de gases e produtos indesejáveis funciona como um reator adequado para misturas reacionais extremamente viscosas, dotado de excelente capacidade de mistura (portanto, de homogeneização do conteúdo) e de controle térmico. Dessa forma, a extrusora funciona como um reator, no qual reações químicas são induzidas e controladas, durante o processamento da massa polimérica - daí o nome de processamento reativo.

O processamento reativo tem permitido a obtenção de alguns polímeros anteriormente desconhecidos e o uso de monômeros (como o anidrido maleico) que são pouco adequados para procedimentos de polimerização mais convencionais.

A tecnologia do processamento reativo não é restrita a sistemas poliméricos. É também explorada em processos de moagem, utilizando a conhecida reatividade mecanoquímica de muitos sólidos inorgânicos, como a sílica e os silicatos.

7.3.8. *Sol-gel e reações in-situ*

Os principais materiais inorgânicos não-metálicos são as cerâmicas, vidros, o cimento e o gesso. Eles têm em comum o fato de utilizarem principalmente matérias-primas minerais, abundantes e baratas (tipicamente, abaixo de US\$ 100 por tonelada). Por outro lado, os processos de fabricação e transformação destes materiais consomem grandes quantidades de energia, o que cria problemas de ordem econômica e ambiental.

Se forem comparadas às técnicas de transformação de plásticos, as que são usadas com vidro e cerâmicas são brutais. Coloca-se então a seguinte questão: é possível fabricar vidros e cerâmicas através de processos realizados em temperaturas relativamente baixas? A melhor resposta atual a esta questão são os processos sol-gel, através dos quais compostos organometálicos de silício (por exemplo, alcóxidos) são transformados em vidros de sílica, através de uma série de reações de hidrólise e de polimerização dos silanóis formados intermediariamente.

Processos sol-gel têm sido aplicados à obtenção de muitos tipos de vidros de óxidos, fosfatos e outros compostos. São também utilizados na obtenção de compósitos com polímeros. São pouco intensivos no consumo de energia, mas muito intensivos no uso de complexos reagentes químicos, que às vezes participam de numerosas reações paralelas e simultâneas, competitivas.

Uma característica importante de processos sol-gel é a possibilidade da conformação dos materiais produzidos, utilizando técnicas desenvolvidas para o trabalho com resinas plásticas.

Ainda não há processos industriais de fabricação de “commodities” de vidros ou cerâmicas, utilizando processo sol-gel. Entretanto, a técnica já é utilizada na fabricação de alguns tipos de filmes finos e revestimentos.

7.3.9. *Processamento supercrítico e carbonatação*

Uma parte importante do manuseio de pastas, como o cimento, cal e muitas resinas poliméricas é a existência de interfaces líquido-ar. Estas são muito importantes, porque são responsáveis pelos fenômenos de adesão capilar ou de fratura associada a tensões associadas à capilaridade. Na ausência desses fenômenos, isto é, em condições supercríticas, uma pasta poderia secar sem rachaduras ou trincas eliminando-se desta forma um sério problema.

Felizmente, há um fluido acessível, atóxico e muito conveniente que pode ser facilmente obtido em condições supercríticas: trata-se do gás carbônico (a pressões superiores a 75 atmosferas, e temperatura maior que 31°C). CO₂ supercrítico tem sido utilizado como agente de limpeza muito atraente⁸³, como meio de síntese de polímeros e como solvente de várias substâncias, na impregnação de materiais porosos como cimento e madeira. Entretanto, é provável que o seu maior atrativo seja como um agente de carbonatação de outros materiais.

A carbonatação ocorre espontaneamente no cimento e na cal, e isso é usado há séculos. É um processo lento, no qual o CO₂ compete com outras substâncias de caráter ácido presentes no ambiente, principalmente o SO₂, a sílica e os ácidos orgânicos derivados da atividade biológica. A carbonatação excessiva é deletéria, pois forma-se bicarbonato de cálcio, solúvel em água e por sua vez responsável pela formação de estalactites e estalagmites, em cavernas e em construções de cimento mal preservadas.

Um outro ponto deve ser lembrado nessa discussão, que é a necessidade de controle das emissões de CO₂, em usinas termoeletricas. As emissões desse gás, um dos responsáveis pelo efeito estufa, tornou-se uma questão ambiental de grande importância que levou empresas geradoras de energia, em vários países, a procurarem meios de dispor do CO₂, sem simplesmente jogá-lo na atmosfera.

Foram encontradas pelo menos duas soluções para a utilização do CO₂ gerado nos queimadores: a primeira é a injeção do gás em solos suficientemente alcalinos para que aí ocorra a sua absorção. Este é um processo extremamente interessante, em que o CO₂ é absorvido formando uma lixívia de bicarbonatos alcalinos e alcalino-terrosos, juntamente com sílica. A sílica está longe de ser um resíduo indesejável, e a lixívia de bicarbonatos pode ter (dependendo da região) um notável papel positivo, como fertilizante ou corretivo do solo.

A segunda solução é o uso do CO_2 como agente de carbonatação de materiais. Em um processo de R.H.Jones, da Materials Technology Limited⁸⁴, uma mistura de cinzas (“fly ash”) de termoeletricas, silicato de sódio e cal é tratada com CO_2 supercrítico, resultando um produto competitivo com o cimento reforçado com fibras de vidro, e útil na fabricação de lajes para piso.

7.3.10. *A modificação de superfícies*

Materiais são como a mulher de César: não basta que as suas propriedades interiores sejam excelentes, as suas propriedades exteriores também devem sê-lo. Muitas vezes, é impossível conciliar estas duas exigências, sem *modificar* a superfície do material, isto é, sem que a composição química e a morfologia da superfície difiram das do seu interior.

Diferenças importantes e espontâneas entre superfície e interior de um material são observadas com frequência. No caso de polímeros, são a regra⁸⁵. Alguns materiais (por exemplo, o alumínio⁸⁶) só são úteis porque a sua superfície é quimicamente muito diferente do interior. Mesmo substâncias quimicamente estáveis e muito bem cristalizadas podem apresentar arranjos atômicos dos átomos da superfície (determinados por difração de elétrons de baixa energia, LEED) diferentes dos que se observa no interior (por difração de raios-X, de elétrons de alta energia ou de nêutrons).

Isso vale em escala macroscópica e microscópica, em partículas e em monolitos. Por essa razão, há um intenso esforço de muitos grupos, no desenvolvimento de métodos de modificação de superfícies, que tornem a superfície de um material *compatível* com o ambiente em que ele será usado. Este esforço vem de muitas áreas de aplicação diferentes, por exemplo: microeletrônica, adesivos e materiais para implantes cirúrgicos.

Para ilustrar, vou comentar o caso da fluoração de superfícies de poliolefinas. O polietileno é um plástico muito familiar na indústria, fácil de moldar e muito usado na fabricação de frascos para embalagem. Infelizmente, não tem a desejada inércia, na presença de muitos reagentes químicos. Já o correspondente polímero fluorado, o politetrafluoroetileno, tem excelente inércia química mas é muito difícil de moldar. A combinação das duas propriedades desejáveis (e a eliminação das duas propriedades indesejáveis) é conseguida usando-se polietileno para fabricar e moldar frascos, que são depois expostos a uma atmosfera de fluor. A *superfície* do polietileno é fluorada, e o conteúdo do frasco passa então a ser exposto a uma superfície de *politetrafluoroetileno*, não ao polietileno.

Hoje já dispomos de um grande número de processos que fornecem, por exemplo, vidro revestido com dextrana⁸⁷, teflon revestido com óxidos de ferro e manganês⁸⁸ e mais um grande número de combinações de materiais muito diferentes, reunindo assim propriedades muito diferentes e complementares.

7.3.11. Nanofabricação

Nanoestruturas e nanotecnologias têm despertado um enorme interesse, traduzido em muitas e importantes publicações especiais⁸⁹. Há pelo menos duas diferentes abordagens que já demonstraram sucesso, no que diz respeito à fabricação de materiais em escala nanométrica, ou a nanofabricação: a primeira é a nanousinagem, baseada no microscópio de força atômica; a segunda é a nanomoldagem, que constrói e utiliza moldes da mesma forma que um dentista o faz.

A nanomoldagem foi aperfeiçoada até o ponto de atingir a escala molecular, segundo relatos sobre o trabalho de K.Mosbach (Lund) e K.J.Shea (Irvine). Estes pesquisadores usaram polímeros, em que fabricaram cavidades (por polimerização) com a forma de corticosteróides, de diazepam ou de moléculas quirais. Uma membrana contendo cavidades com a forma de um de dois diastereoisômeros é altamente seletiva a este, e não ao outro isômero⁹⁰.

Os microscópios de força atômica são hoje a ferramenta básica da nanousinagem. Suas agulhas movidas piezoelectricamente já foram utilizadas para escrever e apagar mensagens, em escala nanométrica. Uma limitação óbvia destes sistemas, a sua pequena capacidade de produção, está sendo eliminada através da construção de redes de agulhas⁹¹. A expectativa é que dentro de um ano se consiga escrever e desenhar rapidamente, com resolução nanométrica, em áreas de 1 x 1 cm².

Combinando-se a construção de redes de escrita nanométrica a outros desenvolvimentos em curso, como a síntese de estruturas nanométricas eletrocondutoras, doadoras ou aceptoras e a indução de transições de fase⁹², utilizando agulhas como eletrodos e realizando as reações eletroquímicas apropriadas, poder-se-á chegar brevemente a microcircuitos com elementos nanométricos. Isto significará o atingimento de uma meta importante: a construção de dispositivos eletrônicos cujos elementos ativos tenham dimensões moleculares, ou seja, a eletrônica molecular.

7.3.12. *A gravidade zero.*

Uma perspectiva nova e interessante é a utilização de laboratórios e plataformas espaciais, na fabricação de materiais. As vantagens principais são as ausências de gravidade e de uma atmosfera. A falta de gravidade e, portanto, de convecção, torna os eventos de transferência de massa e de calor dependentes apenas de fenômenos de condução e de difusão, mais fáceis de controlar que os fenômenos convectivos. A ausência de uma atmosfera e, particularmente, de oxigênio, facilita as operações com substâncias químicas extremamente sensíveis.

Por uma questão de valor agregado dos produtos, é provável que os primeiros produtos industriais fabricados no espaço exterior sejam produtos biotecnológicos, mesmo antes de materiais especiais. Portanto, deverá haver ainda um período de indução nesta área, no futuro próximo.

7.3.13. *As ferramentas banalizadas*

É impossível concluir esta seção sem comentar um fenômeno existente há muito tempo, mas frequentemente ignorado, que é a banalização de ferramentas de pesquisa.

Um exemplo atual é o da cristalografia de raios-X. Décadas atrás, muitos prêmios Nobel foram conferidos a pesquisadores que conseguiram elucidar estruturas moleculares, utilizando a difração de raios-X. O próprio Pauling dedicou a esta metodologia uma boa parte da sua carreira, e assim construiu muitas das suas idéias seminais sobre a ligação química. Ainda nos anos 50 e 60, a determinação de uma ou algumas estruturas de moléculas relativamente simples era uma contribuição suficiente para justificar-se como requisito para a concessão de um doutorado.

Hoje não é assim. Em laboratórios bem organizados, mesmo em países periféricos, um doutorando pode aprender a determinar as estruturas dos compostos que ele mesmo sintetiza, em alguns meses. Por outro lado, há revistas que simplesmente não aceitam artigos que descrevam novos compostos orgânicos ou inorgânicos, se suas estruturas não forem determinadas e incluídas no artigo, juntamente com dados sintéticos, analíticos e espectroscópicos.

O que hoje ocorre com a difração de raios-X, já ocorreu no passado com muitas outras técnicas. O processo pode ser assim resumido: surge uma nova técnica, e durante um certo tempo esta é exclusiva de especialistas - seja pelo elevado custo do equipamento, seja pelas dificuldades

experimentais ou pelas dificuldades de interpretação dos resultados. Com o tempo, algumas dificuldades de interpretação são eliminadas pelo acesso a “softwares”, algumas dificuldades experimentais são eliminadas pela sofisticação do “hardware” - que o usuário frequentemente enxerga como simplificação.

Chega um momento em que uma técnica se torna banal, acessível a quem puder comprar e operar o equipamento. Este é um momento de grande felicidade para uns e de preocupação para outros. Felicidade, porque aumenta a capacidade de adquirir informação, sem depender de colegas especialistas, frequentemente possessivos e exigentes de retribuição. De preocupação, porque os recém-chegados ao domínio da técnica estão muito mais expostos a cometerem erros graves, por ignorância, que os especialistas.

Uma consequência da banalização de ferramentas de pesquisa é o aumento da informação incorreta, na literatura. A outra é a do enxugamento de categorias inteiras de especialistas, e do aumento da importância da multivalência e da interdisciplinaridade, na formação de pesquisadores.

7.4. As novas idéias

Algumas idéias têm tido um impacto muito grande sobre a pesquisa e desenvolvimento de materiais. Foram geradas e desenvolvidas nas últimas décadas, e nem todas fazem parte do ideário científico e tecnológico de pesquisadores e profissionais contemporâneos. No nosso meio, sua disseminação é parcial, e algumas delas ainda não são familiares a jovens, alunos de graduação e mesmo de pós-graduação⁹³.

7.4.1. Estruturas fora do equilíbrio e caos determinístico

Anéis de Liesegang, células de Bénard, reações químicas oscilatórias (como a de Belousov-Zhabotinskii e fenômenos de “fingering” (como os observados nas células de Hele-Shaw) são conhecidos há muito tempo. Modelos matemáticos bem sucedidos para estes fenômenos começaram a surgir nos anos 40 e o seu desenvolvimento se acelerou muito, a partir de meados dos anos 70.

Um dos polos destes desenvolvimentos é o trabalho de Turing (prematuramente falecido), que depois floresceu na escola de Prigogine. De suas idéias centrais se pode extrair a seguinte noção: observa-se estruturas periódicas temporais ou espaciais, nos sistemas cuja evolução temporal seja

descrita por equações diferenciais não-lineares. Isto é, estruturas espaciais e temporais podem ser observadas na grande maioria dos sistemas materiais. Prigogine distingue uma Termodinâmica de Não Equilíbrio, Não-linear, de uma Termodinâmica dos Processos Irreversíveis (de DeGroot e Katchalski, por exemplo) - na qual prevalecem equações de transferência de massa e calor equivalentes à primeira lei de Fick e à lei de Fourier.

Uma outra vertente, independente dessa, é a da dinâmica não-linear, ou *caos*, ou dos sistemas complexos, com os seus conceitos de mapas, variação de parâmetros, cascatas de duplicação de períodos, de aperiodicidade e janelas periódicas, de sensibilidade às condições iniciais, coeficientes de Lyapunov e outros conceitos e formalismos, que vão sendo dinamicamente introduzidos⁹⁴.

Ambas abordagens permitiram o tratamento de um grande número de problemas, desde a formação de depósitos morfológicamente organizados em superfícies de eletrodos de alumínio até as oscilações (e o ruído associado) produzidas quando se puxa uma fita adesiva do seu rolo, ou mesmo quando uma pessoa caminha com solas de borracha sobre o piso encerado de uma biblioteca. Os formalismos não-lineares ainda permitem o tratamento de fenômenos comuns e muito importantes, como as chamas intermitentes, de hidrogênio ou monóxido de carbono, e as reações oscilantes.

Estas idéias estão sendo paulatinamente absorvidas por pesquisadores. É necessário que isso ocorra, de um lado, porque elas colocam sob uma nova luz noções importantíssimas, como a de *reprodutibilidade*; de outro, porque elas mostram como se pode conseguir, “naturalmente”, a organização periodicamente (espacial ou temporalmente) estruturada de um sistema, o que já está se mostrando útil na construção e operação de dispositivos, inclusive controlando os comportamentos caóticos⁹⁵ que são frequentemente encontrados (e nem sempre reconhecidos).

Já há exemplos de aplicação dos conceitos de estruturação periódica de materiais, fora de equilíbrio. Um caso bem definido é o da texturização de membranas de separação, conseguido através de uma separação de fase em regime espinoidal⁹⁶.

7.4.2. *Fractais*

A noção de fractais, ou de dimensões geométricas fracionárias, foi difundida entre os pesquisadores de materiais a partir da publicação do livro de Mandelbrot, “The Fractal Geometry

of Nature”. Logo disseminou-se, sendo utilizada no tratamento de muitos problemas, entre outros: agregação de partículas e fragmentação de materiais, ruptura de dielétricos, superfícies de sólidos e adsorção.

O reconhecimento da natureza fractal de superfícies de sólidos permitiu que se compreendesse observações experimentais datadas de muitas décadas, segundo as quais a área superficial de um sólido muda, conforme as dimensões da molécula usada nesta medida (que é a “régua” utilizada em medidas de área, por adsorção).

Também lançou uma nova perspectiva de compreensão sobre os agregados moleculares ou de partículas, permitindo a criação de modelos úteis para estes, pela primeira vez. Não por acaso, o estudo de fenômenos de agregação teve um grande ressurgimento, desde meados dos anos 80.

7.4.3. *Energias muito altas*

Está implícito no raciocínio de muitos pesquisadores que os sistemas materiais, sendo fases condensadas, são facilmente termalizados. Em particular, isso é sempre admitido para os fluidos. A região de temperaturas que interessa é a ambiente, pouco abaixo e talvez até 2 mil graus acima. Entretanto, há evidência de que, em algumas situações, pode-se gerar localmente temperaturas extremamente altas. Um dos casos é o da *sonoluminescência*, em que a exposição de um líquido a ultrassom produz a emissão de luz visível e ultravioleta, isto é, a energia mecânica concentra-se, de alguma forma, em fótons com densidade de energia 10^{12} vezes maior⁹⁷ que a média do material.

Um outro caso é o dos fenômenos que ocorrem quando um sólido é submetido a um moinho, mesmo de um tipo trivial como um moinho de bolas. Já há vários anos foi proposto o modelo de “magma-plasma”⁹⁸: um grão que colide em alta velocidade com uma superfície sólida produz uma acumulação adiabática em uma zona de deformação submicroscópica. Isto provoca o aparecimento de espécies em estados excitados de muito alta energia, enfraquecimento de redes e rupturas estruturais por períodos curtíssimos, ocorrendo a emissão de íons, fótons e elétrons. Isto tem sido usado, por exemplo, no *processamento relativo* de materiais (vide a seção correspondente).

Em consequência, a exposição de materiais a solicitações mecânicas pode produzir espécies extremamente improváveis (no sentido Boltzmanniano), criando produtos cuja presença é incompreensível dentro de uma perspectiva de termalização.

Um outro tipo de agente de alta energia que afeta materiais é a radiação de fundo, inclusive a de origem cósmica. Ela também pode causar o aparecimento de espécies de baixa probabilidade, mas geradoras de consequências importantes, que os pesquisadores têm de estar preparados para reconhecerem.

Mesmo no caso de reações fotoquímicas, uma idéia muito disseminada é a de que estados excitados superiores sejam sempre rapidamente convertidos a um estado excitado de menor energia, e que este seja o principal responsável pelas reações fotoquímicas. Os resultados obtidos por espectroscopia resolvida no tempo, em escala de femtosegundos, colocam este modelo em dúvida. O que é particularmente relevante para os materiais, é que isto foi demonstrado em reações em fase condensada, como a isomerização da rodopsina, ou a fotodissociação do CO, da CO-mioglobina⁹⁹.

Por outro lado, a ciência e a engenharia de materiais usam explícita e largamente métodos em que partículas de energias muito altas produzem espécies altamente improváveis, com interessantíssimos resultados. Por exemplo, faz-se implantação iônica em semicondutores e reticulação de isolantes elétricos, por feixes de elétrons.

7.4.4. *Biomimética*

O fenômeno de biomineralização é responsável pela construção de muitos materiais estruturais biológicos, como os ossos, corais e carapaças de muitos organismos. Esses materiais são litomorfos compósitos de fases orgânicas e inorgânicas, formados pela deposição de precursores inorgânicos em superfícies orgânicas estruturadas¹⁰⁰.

A biomimética é hoje um importante paradigma de obtenção de novos materiais. Sua utilidade foi demonstrada pelos pesquisadores do grupo de Kresge, que sintetizaram formas mesoporosas de sílica e de aluminossilicatos utilizando moldes (“templates”) formados por surfactantes¹⁰¹. Posteriormente, o método foi estendido a vários outros compostos, como por exemplo o óxido de tungstênio (VI) e o sulfeto de estanho (IV).

O número de materiais que se pode gerar por métodos biomiméticos é imenso. Basta lembrar que a natureza consegue produzir uma enorme diversidade de materiais usando praticamente apenas duas substâncias inorgânicas (carbonato de cálcio e hidroxofosfato de cálcio), modeladas por proteínas e polissacarídeos. Em sistemas biomiméticos sintéticos, podemos ter dezenas ou centenas de compostos inorgânicos, fabricados em moldes de polieletrólitos e tensoativos naturais ou sintéticos. Dependendo das características dos moldes, é possível conceber-se a formação de algumas substâncias quimicamente semelhantes mas com grandes variações nos tamanhos de partículas e morfologias, como tem sido recentemente demonstrado¹⁰²

Há exemplos interessantes de materiais “biologicamente inspirados”¹⁰³:

- i) laminados de carbetos de silício e grafite, produzidos estirando-se camadas de carbetos de silício misturado ao poli(álcool vinílico) e água, revestindo-se estas camadas com grafite e sinterizando a alta temperatura;
- ii) compósitos de aluminato de cálcio e polímeros, fabricados de maneira semelhante à do item anterior, mas obtendo-se camadas de aluminato misturado ao poli(álcool vinílico) e água, e separando-as por um filme fino de polímero fibroso;
- iii) compósitos de carbetos de boro e alumínio, produzidos por infiltração do metal em preformas laminadas. Foram obtidas fitas de carbetos de boro de 100 a 200 μm de espessura, que foram por sua vez empilhadas, parcialmente sinterizadas, infiltradas e densificadas. Abordagens similares estão sendo usadas para fabricar compósitos de carbetos de boro com polímeros.
- iv) filmes cerâmicos (por exemplo, de FeOOH), sintetizados sobre plásticos e outros materiais a temperaturas inferiores a 100 $^{\circ}\text{C}$ ¹⁰⁴.

7.4.5. *Materiais inteligentes*

Materiais estão presentes em sensores (transdutores), processadores de sinal e atuadores, que agem sobre um sistema em resposta a um sinal, externo ou interno. Combinando um sensor, um computador (com placas de entrada e saída de sinal, e um programa que pode ser extremamente sofisticado) e uma lâmpada, ou motor, ou resistor, etc. podemos ter sistemas autônomos que respondam de forma muito complexa e correta (isto é, de acordo com as intenções do experimentador) a perturbações de um sistema.

Entretanto, podemos querer ter respostas complexas e corretas, mesmo sem toda a parafernália resumida no parágrafo anterior. Para maior clareza, vou indicar um paradigma biológico: os músculos do ouvido médio. Estes formam um sofisticado sistema de redução de ruídos: são dois pequenos músculos ligados aos ossículos, que por sua vez conectam o tímpano e a cochlea. Quando estes músculos se contraem, eles amortecem as vibrações dos ossículos, reduzindo o sinal acústico que atinge o ouvido interior. Eles se contraem reflexivamente 1/10 de segundo depois do ouvido ser atingido por um ruído muito intenso, protegendo assim a audição. Além disso, esse sistema (reflexivo, repito), funciona como um equalizador entre o som produzido por uma pessoa e o produzido pelos circunstantes¹⁰⁵. Portanto, o ouvido humano tem um dispositivo que detecta sons intensos, responde muito rapidamente a eles e com isso atua sobre o sistema auditivo, amortecendo sua resposta.

Fenômenos químicos são geralmente regidos pela lei de LeChâtelier, que é uma lei bastante interessante, mas prevê apenas comportamentos mais simples que o descrito nos parágrafos anteriores. Entretanto, há outros fenômenos moleculares ou coletivos muito interessantes, como a cooperatividade e a histerese, que nos permitem esperar comportamentos mais complexos que os previstos apenas usando a lei de LeChâtelier.

Por exemplo, a hemoglobina apresenta um comportamento molecular muito inteligente no transporte de oxigênio. A característica molecular relevante é a *cooperatividade* na ligação de oxigênio à hemoglobina.

Os casos que hoje temos de materiais inteligentes ainda são poucos. Um exemplo simples e de amplo interesse é o dos atuais óleos lubrificantes. A viscosidade de um óleo diminui com o aumento da temperatura, e isso prejudica o seu desempenho em motores sujeitos a altas temperaturas. Aditivando-se o óleo com um polímero que se *auto-associa* em temperatura elevadas, introduz-se um fator de compensação da tendência normal. O resultado é um óleo cuja viscosidade é adequada para o motor frio, tanto quanto para o motor aquecido.

7.4.6. O número de Débora

O número de Débora é um conceito familiar aos reologistas¹⁰⁶, que está adquirindo uma amplidão muito maior do que se lhe atribuía, até recentemente. É uma relação entre dois tempos característicos: o tempo de uma perturbação que atua sobre um sistema, e o tempo de relaxação deste sistema. Esse adimensional nos permite prever que o sistema só irá comportar-se

dissipativamente quando essa relação não for muito distante da unidade. Podemos exemplificar a sua aplicação tomando o problema mais introdutório da Físico-Química, a compressão de um gás por um pistão: se o pistão mover-se muito devagar, a compressão será reversível e não-dissipativa; se a velocidade do pistão for de alguma ordem de grandeza próxima da velocidade do som, o trabalho de compressão será dissipado como calor. Finalmente, se a velocidade do pistão for muito superior à velocidade do som (e o pistão mover-se tão rápido que o movimento browniano seja irrelevante), é de novo possível comprimir e descomprimir o gás, sem dissipação de calor.

Em um contexto mais estritamente químico, o número de Débora é uma terceira condição para a ocorrência espontânea de qualquer processo físico-químico. As duas primeiras são: i) a diminuição da energia livre (de Gibbs, ou entalpia livre) do sistema (em condições P,T) e ii) a existência de uma fração significativa de moléculas com energia superior à da barreira de ativação do processo. Um problema clássico que foi resolvido sem usar o número de Débora mas usando conceitos que lhe são redutíveis é o das reações pseudo-unimoleculares, em fase gasosa.

Na cinética química de sistemas condensados, o número de Débora tem sido considerado irrelevante, porque se admite sempre a condição de banho térmico (a propósito, vide o item "Energias muito altas"). Entretanto, têm sido encontrados casos de estabilidade coloidal em que não ocorre agregação de partículas, embora as condições de energia livre e barreira de ativação sejam satisfeitas. Alguns autores tem admitido que a dissipação da energia cinética das partículas colidentes não é efetiva, durante o tempo de colisão, o que justifica a observação de eventos de agregação reversível de partículas.

A relação entre a reversibilidade das forças de adesão (entre duas superfícies) e o atrito entre elas foi demonstrada pelo grupo de Israelachvili¹⁰⁷; juntamente com as medidas diretas feitas por Krim, demonstram a importância que tem a velocidade de deslocamento (isto é, da perturbação) sobre o coeficiente de atrito (ao contrário do que afirma a terceira lei clássica, do atrito).

Como agregar e desagregar é uma boa parte do trabalho com materiais, é óbvio que o número de Débora pode vir a adquirir uma grande importância, em tudo que diz respeito ao processamento e uso de materiais, somando-se ao seu atual interesse para os reologistas.

Por exemplo, poderá haver progresso no entendimento e solução do problema clássico do papel do negro de fumo, em borracha de pneus. Admitimos hoje que as cadeias macromoleculares da borracha adsorvam à superfície do carbono, e que esta ligação seja ao mesmo tempo suficientemente forte para enrijecer a borracha e suficientemente fraca para deslizar e assim dissipar energia mecânica, sob tensões elevadas. Borrachas de sílica são muito inferiores às de carbono, porque ainda não conhecemos uma carga que nelas funcione tão bem quanto o negro de fumo nos pneus¹⁰⁸. O número de Débora nos dá um critério para a busca desta carga ideal: o tempo de vida dos contactos carga-cadeia deve ser da mesma ordem de grandeza do tempo característico das solicitações mecânicas.

7.4.7. *Análise de Ciclo de Vida*

A análise de ciclo de vida de produtos avalia os efeitos ambientais associados a qualquer atividade, desde a coleta de matérias primas primárias, da terra, até o ponto em que todos os resíduos retornam à terra. Esse conceito, que examina a história de um material “do berço ao túmulo”, foi desenvolvido nos últimos vinte anos. Entretanto, a literatura a respeito ainda é escassa¹⁰⁹, havendo poucas análises de ciclos de vida publicadas, menos ainda submetidas ao sistema de avaliação por pares. Apesar disso, a análise de ciclos de vida está criando um novo paradigma para a tomada de decisões no ambiente empresarial e nos órgãos reguladores e formuladores de políticas públicas.

Esta atividade tem crescido muito, e os seus resultados tem sido usados para substantiar reivindicações de fabricantes ou de grupos de interesse, a respeito de vários produtos e processos. Como se pode esperar, têm surgido conflitos entre resultados obtidos por grupos diferentes, com interesses também diferentes. Portanto, há uma grande necessidade de se fazer evoluir esta abordagem, de maneira que as metodologias sejam uniformes e consensuais.

A avaliação de ciclos de vida consiste de tres componentes: análise do inventário, análise de impactos e análise de melhorias. A análise de inventários, por sua vez, considera as seguintes questões: aquisição de matérias-primas, manufatura (inclusive a manufatura dos materiais, fabricação de produtos, armazenagem e distribuição), uso/reuso/manutenção pelo consumidor e reciclagem/gerenciamento de resíduos.

Como se pode esperar, esta atividade exige a coleta de muitos dados e a montagem de modelos matemáticos relativamente complexos. Por esta razão, ela gera uma outra atividade paralela importante, que é a elaboração de “softwares” apropriados.

O sucesso na implementação de metodologias efetivas e na sua disseminação será extremamente importante, seja para que possamos evitar erros cometidos no passado, decorrentes de uma avaliação parcial de situações, seja para que se possa caminhar na direção de atitudes mais responsáveis e éticas, não apenas na indústria, mas também na pesquisa e desenvolvimento de materiais.

7.4.8. Termodinâmica e cisalhamento

O ordenamento de micelas poliméricas ou de partículas de argila em um meio líquido é modificado pelo grau de cisalhamento a que o sistema está sujeito¹¹⁰. Da mesma forma, a agitação de soluções de polímeros reduz a solubilidade das cadeias maiores e mais lineares, mais do que das cadeias menores e mais ramificadas.

Conceitualmente, esta é uma situação complexa, porque o tratamento destes problemas exige a análise de sistemas sob cisalhamento, como se fossem sistemas em equilíbrio. Apesar desta dificuldade conceitual, têm sido obtidos resultados muito úteis e interessantes, esclarecedores de observações experimentais e importantes tecnologicamente, como por exemplo no trabalho de B.A.Wolff (Mainz) sobre o comportamento de poliacrilatos em solução, que é relacionado ao desempenho de lubrificantes automotivos.

Este não é o único caso em que a Termodinâmica mostra insuficiências nos problemas de materiais. Um outro caso importante é a adsorção de macromoléculas, que é relevante em muitos problemas de adesão, de compatibilidade de fases, e de comportamento de implantes cirúrgicos. Simplesmente, não temos ainda um bom formalismo para a descrição da partição de macromoléculas entre uma superfície e um meio líquido, ou entre duas superfícies - embora os formalismos adequados para sistemas de moléculas ou íons pequenos façam parte até da formação básica de graduados em ciências e engenharias.

É interessante notar que isso ocorra exatamente com a Termodinâmica, que muitos consideram que seja uma ciência exata. Ela é exata, no universo do conhecimento dos seus formuladores. No universo do conhecimento atual, é insuficiente¹¹¹.

8. DEMANDAS E PRIORIDADES

8.1. Novas descobertas

Um importante grupo de demandas é o daquelas que não podemos explicitar, porque decorrerá das novas descobertas. A prospectiva científico-tecnológica é um exercício obrigatório, ainda que às vezes seja frustrante. Ela seria fácil se tivéssemos indicadores seguros das próximas descobertas importantes que estão por ocorrer. Infelizmente, e por definição, todas as grandes descobertas que serão feitas no futuro são agora altamente imprevisíveis. As que podemos prever com grande segurança, estas não serão grandes descobertas.

Portanto, o futuro depende em grande parte do que existirá, mas ainda não vislumbramos. É importante registrar que esta percepção é compartilhada por muitos dirigentes de atividades de pesquisa e desenvolvimento de empresas industriais¹¹².

Apesar disto, é importante listar algumas necessidades setoriais mais nítidas, bem como discutir alguns desenvolvimentos recentes. Para os interessados nas demandas de desenvolvimento de materiais da indústria brasileira, particularmente aquelas ligadas às estratégias de médio prazo de empresas que têm tido um papel de liderança tecnológica, sugiro a consulta aos documentos produzidos sob a coordenação do Grupo Técnico do subprograma de Novos Materiais, do PADCT¹¹³.

Existe um descompasso entre uma prospectiva de interesse nacional e uma prospectiva que considere o cenário global. Uma das principais razões disso é a seguinte: os setores industriais aeroespacial e militar foram, por décadas, a força motriz da pesquisa em materiais avançados, nos países centrais. Nestas aplicações, os parâmetros que viabilizam a aplicação recebem toda a atenção, enquanto que outros parâmetros, como as limitações induzidas pelo cliente e os fatores econômicos infra-estruturais são secundários¹¹⁴. Entretanto, não me parece razoável que estes setores venham a ser os grandes motores da pesquisa em materiais, no Brasil.

No que segue, serão examinadas necessidades de materiais de alguns setores, em uma perspectiva global mas também destacando aspectos de interesse local.

8.2. Energia

As muitas facetas da área de energia colocam um grande número de problemas e oportunidades na área de materiais.

Seria excessivamente extenso comentar em detalhe os casos relevantes de desenvolvimentos de materiais necessários aos sistemas de geração nuclear, termoelétrica, hidroelétrica e os vários outros. Para ilustrar o dinamismo da área, vou restringir-me a tres tipos de dispositivos: baterias, supercapacitores e células de combustível, e à questão da conversão direta da energia solar.

Baterias (em geral, do tipo chumbo-ácido) são a principal fonte de energia dos atuais veículos elétricos. Entretanto, as limitações atuais destes veículos são em grande parte devidas às limitações das baterias, o que coloca uma contínua demanda pelo seu aperfeiçoamento, ou pelo surgimento de alternativas. Por outro lado, os desenvolvimentos de sistemas de telecomunicações e de informática autônomos (telefonia celular, microcomputadores) criaram um grande mercado para baterias de alto desempenho e de alto preço. Há portanto numerosas frentes de desenvolvimento, demonstradas pelo grande número de novos materiais de interesse eletroquímico¹¹⁵.

Muitos esforços foram realizados em torno de outros tipos de baterias, mas surgiu um fato novo que pode mudar o cenário: o supercapacitor, ou ultracapacitor.

Um capacitor de elevada capacitância pode armazenar uma grande quantidade de energia. Entretanto, obter grandes capacitâncias significa montar um dispositivo com dois eletrodos, um muito próximo do outro. Hoje, já há sistemas eletrolíticos com capacitâncias de ordem de 1 Farad (que é uma capacitância da mesma ordem de grandeza de uma esfera condutora, com o raio da Terra). A existência desses sistemas foi viabilizada quando se determinou a elevada capacitância da dupla camada elétrica de superfícies muito porosas, como a de carbono coloidal. Por outro lado, é ainda necessário interpenetrar muito intimamente estas camadas porosas, com um eletrólito. Isso tem sido obtido, e já se consegue dos sistemas atuais, com volume de um litro, descargas de 3 quilowatts. Graças a isso, supercapacitores já são vendidos para calculadoras, relógios e barbeadores portáteis, e a sua disseminação deve ocorrer muito rapidamente.

Infelizmente, mesmo as melhores previsões quanto aos sistemas elétricos de armazenagem ainda mostram que combustíveis líquidos ou gasosos são notáveis, quanto à densidade de energia que armazenam: com eles, consegue-se, por exemplo, 3 megajoules em um tanque de sessenta litros de gasolina! Por esta razão, seja em automóveis, seja em sistemas estacionários, as novas propostas de sistemas energéticos para veículos e outros sistemas autônomos tendem hoje a ser híbridas, utilizando várias soluções, sinergicamente. Uma contribuição importante pode ser feita

pelas células de combustível, que geram energia elétrica eletroquimicamente, e não através da combustão. Células de combustível têm sido responsáveis pelo suprimento energético de satélites, a um custo que já atingiu US\$100 mil por quilowatt. A expectativa é que as células que utilizam membranas trocadoras de prótons alcancem preços de mil dólares por kw em cerca de cinco anos, podendo chegar ainda aos 100 dólares/kw, quando serão plenamente competitivas em outras aplicações.

Conversão fotovoltaica já é feita com razoável sucesso, utilizando silício cristalino ou amorfo, permitindo rendimentos superiores a 20%. Há um grande interesse na busca de outros materiais que tenham duas características: rendimento quântico elevado e baixo custo. Uma nova abordagem é a fotossintético-mimética, em que se obtém a conversão direta de energia solar em energia elétrica ou química, segundo o modelo da fotossíntese. O processo baseia-se na separação de cargas fotoinduzida, através da reação redox entre uma molécula doadora de elétrons fotoexcitada e uma molécula aceptora. O arranjo molecular deve ser cuidadosamente escolhido para minimizar a reação inversa de transferência de elétrons. Isto implica na compartimentalização das espécies reativas, o que já permitiu a obtenção de rendimentos quânticos de praticamente 100%¹¹⁶.

Uma interessante abordagem supramolecular é a construção de multicamadas de filmes finos de fosfonatos (p.ex., de zircônio), assim alternados: uma camada contém viologênio-fosfonato (aceptor); a seguinte, p-fenilenodiamina-fosfonato (doador). Estes filmes geram corrente elétrica, quando expostos à luz. O rendimento quântico é atualmente muito baixo, mas há muitas estratégias possíveis, para o seu aumento.

8.3. Indústria Automobilística

A indústria automobilística tem um importante papel motriz de muitas outras atividades industriais, inclusive das que se relacionam com a pesquisa e desenvolvimento de materiais. Automóveis são máquinas de alta tecnologia e baixo custo, que devem ser robustas em diferentes condições geográficas, topográficas e climáticas. O que hoje se espera do uso de novos materiais em um automóvel é a redução do peso, do consumo de combustível e das emissões e o aumento da segurança¹¹⁷.

Nos anos 70 e 80 foram feitos grandes esforços no desenvolvimento de turbinas a gás e de motores adiabáticos, operando em temperaturas muito altas e utilizando partes cerâmicas. Os

materiais preferidos foram a zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), o carbetto de silício (SiC), o nitreto de silício (Si_3N_4), o silicato de lítio e alumínio (LAS) e o silicato de alumínio e magnésio (MAS), cujas temperaturas de operação variam de 800 (PSZ) a 1500°C (SiC).

Como as dificuldades de usinagem desses materiais são muito grandes, a sua fabricação por métodos convencionais de processamento cerâmico tem pouco sucesso. Foram ensaiados vários precursores, na fabricação de objetos com formatos complexos. Entretanto, as variações de volume e a porosidade resultantes da transformação do precursor em cerâmica têm sido obstáculos muito grandes à obtenção destes objetos.

Hoje, aproximadamente 30 partes automobilísticas (de um total de 15 000) são feitas de cerâmicas. As aplicações de cerâmicas em componentes usados em áreas pouco críticas do automóvel podem aumentar bastante, tendo em vista que eles podem ser produzidos em massa, a um baixo custo e exibem propriedades reprodutíveis. Veículos baseados em materiais cerâmicos não deverão estar disponíveis no mercado, em um futuro previsível, mas o uso de componentes cerâmicos deve continuar aumentando lenta e continuamente. As aplicações deverão ser em componentes eletrônicos, sensores químicos, turbocarregadores ("turbos") e catalisadores. Aplicações estruturais, segundo tudo indica, serão introduzidas em um ritmo muito mais lento do que foi imaginado nos anos 70.

Estas aplicações são dificultadas pelos seguintes fatores: a fragilidade das cerâmicas, o custo de fabricação dos componentes, o custo de usinagem e a falta de fabricantes cuja escala permita custos reduzidos¹¹⁸.

Entre as novas rotas de fabricação há algumas alternativas, baseadas em precursores de materiais cerâmicos. Até aqui, estas não oferecem vantagens, seja quanto ao desempenho dos materiais, seja quanto aos custos de materiais e processamento. Entretanto, os precursores cerâmicos poderão ter um papel importante como agentes de coesão ("binders"), desde que haja informação a respeito de i) contração de volume dos corpos verdes fabricados com pós cerâmicos e estes agentes de coesão; ii) propriedades dos componentes fabricados; iii) falhas e fraturas dos componentes. Há hoje muito pouca informação sobre a morfologia dos grãos obtidos de diferentes precursores, e esta é uma lacuna importante, porque o alongamento dos grãos, tanto do carbetto como do nitreto de silício, melhora a resistência dos componentes.

A dificuldade da fabricação de cerâmicas que tenham algum grau de viscoelasticidade (e portanto sejam dissipativas, algo dúteis) é um problema fundamental de físico-química. Em polímeros vítreos, que sofriam do mesmo problema, este foi resolvido introduzindo-se domínios “borrachosos”, de grande volume livre, seja fabricando-se misturas poliméricas, seja fabricando-se copolímeros. No caso de cerâmicas, ainda não está claro como será possível criar e nelas inserir estes tipos de domínios dissipativos.

As aplicações automotivas de polímeros vão muito além dos componentes decorativos e de acabamento, já muito comuns. Entretanto, reduções de peso de ordem de 50%, como é desejado, exigem o uso de compósitos de fibras de carbono. A propósito, em 1979 a Ford construiu um veículo de demonstração (ao custo de US\$ 1 milhão) em que foi alcançada esta meta. As limitações atuais são o longo tempo necessário para se fabricar peças com a necessária estabilidade dimensional e os problemas de adesão e montagem, além do elevado preço das fibras de carbono.

Há também um grande esforço sendo feito, na fabricação de compósitos metal-cerâmicos (metal-matrix composites, MMC), usando precursores cerâmicos. Aqui, o principal problema é a dificuldade de dar forma a cerâmicas (cristalinas) em temperaturas suficientemente baixas para não ocorrer dano ao metal. Outro problema (no caso dos precursores do carbetos de silício) é a formação de carbetos metálicos, durante a formação do compósito.

Atualmente, os catalisadores que depuram os gases de exaustão são o principal caso de real sucesso dos materiais cerâmicos, em automóveis. Entretanto, os catalisadores hoje existentes não satisfazem metas que se pretende atingir nos países centrais, quanto aos teores de poluentes nas emissões automobilísticas. Por essa razão, há um também intenso trabalho de pesquisa em andamento, no que diz respeito ao substrato do catalisador, à sua embalagem, aos materiais ativos e mesmo à possibilidade de se ter sistemas catalíticos externamente aquecidos.

Em um país como o Brasil, o principal problema dos catalisadores automobilísticos é o elevado custo, bem como a efetiva adequação dos sistemas em uso aos combustíveis disponíveis.

Uma interessante oportunidade de P&D na área automobilística é a demanda de fabricantes automobilísticos por fibras naturais, para estofamentos e revestimentos internos. No Brasil, a Daimler-Benz tem patrocinado trabalho de desenvolvimento desse tema, devido a demandas do

mercado internacional. Uma das consequências deste trabalho é o programa Pará, da Universidade Federal do Pará juntamente com a UNICEF e aquela empresa alemã¹¹⁹.

Finalmente, há a questão dos automóveis elétricos, que traz à discussão o problema dos sistemas de armazenagem: baterias, supercapacitores, células de combustível e rotores de alta velocidade, com suspensão magnética. Alguns destes tópicos foram tratados no item *Energia*.

Há oportunidades concretas de trabalho de P&D na indústria automobilística no Brasil (ao contrário de opiniões muito disseminadas na comunidade acadêmica). Exemplos concretos são os seguintes: a linha Cargo da Ford foi desenvolvida aqui; a Mercedes-Benz do Brasil é o centro de competência do grupo Daimler-Benz para chassis de ônibus e caminhões com cabinas semi-avanzadas; a VW do Brasil deve tornar-se o centro mundial de competência desse grupo para caminhões¹²⁰.

8.4. Catálise

Catálise é vital para muitas indústrias e atividades. A preparação de catalisadores beneficiou-se muito dos progressos conceituais e metodológicos da química e física de materiais, e tudo indica que esta tendência continuará. A contínua necessidade de catalisadores mais eficientes, mais seletivos, mais duráveis, que operem a temperaturas mais altas (ou, às vezes, mais baixas) coloca muitas demandas aos pesquisadores em materiais. Os próprios desenvolvimentos recentes dos materiais, por outro lado, oferecem respostas novas às necessidades de desenvolvimento de catalisadores.

Um exemplo recente é o da obtenção de partículas nanométricas de prata coloidal suportada em uma sílica coloidal, por sua vez modificada com uma camada de um hidridosílsesquioxano, ($\text{HSiO}_{3/2}$). O catalisador foi reciclado durante tres ciclos consecutivos, mantendo a sua atividade catalítica. Os autores postulam que este excelente desempenho do catalisador é devido ao fato de as partículas da platina serem imobilizadas na rede do oxano, o que impede a sua agregação e consequente formação de partículas inativas¹²¹. Em apoio ao seu argumento, oferecem numerosos resultados experimentais, morfológicos e espectroscópicos.

É muito necessário um rápido progresso nos catalisadores capazes de destruir resíduos indesejáveis, principalmente de hidrocarbonetos e de organoclorados, se quisermos reduzir os níveis de poluição ambiental sem comprometer o crescimento econômico. Uma solução muito

atraente é o uso de óxido de urânio, que cataliza a decomposição destes compostos muito eficientemente, a temperaturas inferiores a 400°C ¹²². Os atuais processos de combustão a altas temperatura produzem dioxinas e dibenzofuranos, que são extremamente indesejáveis. Catalisadores ora disponíveis utilizam metais preciosos, caros e facilmente envenenados. A utilização dos resíduos de U_3O_8 , que em si são um problema ambiental, permitirá a sua transformação em matéria-prima de fabricação de um catalisador que resolva um outro problema ambiental. Ou seja, um problema poderá ser transformado na solução de um outro problema.

8.5. Comunicações e informática

Esta é uma área estritamente dependente de materiais. Não há informática sem microeletrônica, e não há microeletrônica sem silício, o que é evidenciado pela liderança que tiveram em algumas áreas de materiais os laboratórios de empresas de telecomunicações e de computadores, como a AT&T e a IBM. Também não há comunicação ótica sem fibras óticas, cujo uso requer amplificadores e repetidores. Por outro lado, há muitas razões para se substituir equipamentos eletrônicos por equipamentos optoeletrônicos; duas delas são a menor sensibilidade a ruído eletromagnético e a mais alta frequência de operação, portanto maior quantidade de informação transmitida.

Por estas razões, uma meta que tem sido muito perseguida é a da integração de dispositivos óticos e eletrônicos. Dois passos importantes e recentes são a demonstração da integração de dispositivos óticos baseados em semicondutor III-V a microcircuitos¹²³, de silício. Um outro passo, muito promissor, é a demonstração de dispositivo emissor de luz, de silício poroso, em um microcircuito¹²⁴ bipolar padrão. Neste caso, já foi utilizado um outro desenvolvimento recente, a emissão de luz pelo silício poroso.

Outras necessidades são: a fabricação de guias de onda, que requer materiais com coeficientes óticos não lineares elevados (para o que há um grande número de sistemas candidatos)¹²⁵; os materiais adequados a sistemas submicronlitográficos; os filtros ativos para pulsos ultracurtos de lasers, que consigam modular fase e amplitude da emissão¹²⁶.

8.6. Sensores e transdutores

Uma das principais características da atividade científica contemporânea é a capacidade de adquirir e manipular quantidades muito grandes de dados experimentais, graças aos progressos da microeletrônica e da informática. Entretanto, os sinais produzidos pelos sistemas naturais ou

experimentais devem ser sensoreados e transformados em alguma forma inteligível ao computador. Portanto, precisamos de *sensores* e de *transdutores*, que nos informem a pressão arterial de um paciente, à distância e em tempo real, ou a presença de dioxinas à saída do incinerador do lixo de uma cidade, ou o teor de oxigênio na exaustão de gases de um automóvel, ou qualquer um dos muitos parâmetros que vão ajudar o ser humano e o computador a decidirem se as coisas estão se passando como esperado, ou não.

Sensores devem ser muito baratos (para podermos usá-los em grandes quantidades), muito pequenos (para não perturbarem o sistema em que serão usados) devem responder rapidamente (para informarem em tempo real) e devem ter as características de reprodutibilidade, confiabilidade e as figuras de mérito que permitam o seu uso em sistemas de medida.

Há pelo menos duas vertentes principais na pesquisa de sensores. Uma busca novos materiais, se possível novos fenômenos e efeitos, que sejam aplicáveis à determinação de parâmetros desejáveis: temperatura, pressão, campos eletromagnéticos (inclusive luz dos vários comprimentos de onda), vibrações, concentrações de diferentes substâncias, e assim por diante. Nesta frente, ocorre um verdadeiro vale-tudo, em que qualquer descoberta muito básica logo encontra aplicação. É o domínio de materiais bastante exóticos, que se destacam por sua magnetoresistividade, eletrocromismo, piezoelectricidade, supercondutividade, etc.. Por exemplo, calcogenetos mistos de estanho (IV) formam materiais nanoporosos cujas propriedades óticas dependem fortemente do teor de selênio e que também dependem muito do teor de vapor de água no ambiente a que estão expostos, podendo portanto virem a constituir sensores óticos de umidade (e, possivelmente, de outros componentes atmosféricos)¹²⁷.

Há uma outra frente, na qual se utiliza materiais muito convencionais, mas isto é feito de forma muito engenhosa e utilizando ao máximo o saber do dia. Um exemplo disto é um trabalho recente de um grupo do Caltech¹²⁸. Este grupo usou resistores de filmes finos, formados por carbono coloidal (“negro de fumo”) disperso em diferentes polímeros. Quando os filmes são expostos a vapores de solventes orgânicos estes são absorvidos, provocam o intumescimento do filme e portanto o aumento da sua resistência elétrica, já que há um aumento na distância média das partículas de carbono. Cada solvente tem um padrão de interação definido, com cada polímero dispersante de carbono. Portanto, observando a resposta de vários resistores na presença de um dado solvente, este pode ser identificado. A sensibilidade do método é tal que ele

distingue tolueno de benzeno, em concentrações de ordem de 5% da pressão de vapor do solvente. É ainda possível construir o sensor de maneira que o limiar de percolação seja atingido a uma dada concentração de vapores, no ar. Nesse caso, obtém-se uma resposta abrupta, do tipo que é necessário nos sistemas passa-não passa utilizados na construção de alarmes de segurança.

A importância de um tal sistema não pode ser minimizada: ele pode permitir, mediante um investimento em equipamento de ordem de 5-10 mil reais, o monitoramento em tempo real de contaminantes orgânicos voláteis, em uma atmosfera urbana ou industrial, em indústrias e laboratórios ou nas proximidades de um curso de água.

8.7. Urbanização e Meio-Ambiente

Os problemas urbanos oferecem também um grande número de desafios para os quais não há hoje soluções exequíveis. Todas as cidades brasileiras padecem, em maior ou menor grau, de problemas de poluição do ar e águas, poluição sonora, desconforto de habitações devido ao calor, insolação e umidade excessivas.

Como exemplo, vou mencionar o caso da poluição do ar. Esta tem origem em emissões de veículos e indústrias, que podem e devem ser controladas. Entretanto, não é provável que se tenha uma efetiva recuperação da qualidade do ar nas cidades, baseada apenas em controles sobre veículos ou indústrias. Portanto, é preciso considerar novas soluções.

Por exemplo, os fabricantes de fogões domésticos produzem, há muitos anos, fogões com fornos “auto-limpantes”. Estes têm suas paredes revestidas com uma camada de um catalisador de oxidação de gorduras e outras matérias orgânicas (o mais comum é o óxido de cobalto); quando o forno é fortemente aquecido, os resíduos depositados sobre as paredes se oxidam (em vez de simplesmente carbonizarem), o que impressiona muito bem a pessoa encarregada do seu uso. Por analogia, podemos perguntar: por que não se utiliza nas cidades revestimentos descontaminantes da atmosfera, isto é, sistemas catalíticos térmicos ou biológicos, que contribuam para a depuração do ar? Da mesma forma, porque não se viabiliza o uso de absorvedores acústicos, e dos materiais apropriados à sua construção?

No caso da poluição de águas, é muito provável que vejamos, em futuro próximo, flutuadores fotocatalíticos, em lagoas de estabilização de efluentes, atuando na absorção e destruição de poluentes. Dado o estado das águas de rios, lagoas e baías vizinhas a muitas cidades brasileiras,

creio que seria oportuno pensarmos em tratamentos “in-situ” dos contaminantes destes ambientes, auxiliando os processos de depuração natural¹²⁹.

8.8. Agricultura

Um visitante de uma das recentes exposições anuais da cooperativa Holambra, na região de Campinas, comentou que aquela exposição agrícola também é uma vasta exposição de plásticos. De fato, a modernização de técnicas produtivas agrícolas depende muito de materiais disponíveis, e coloca uma grande demanda de materiais leves, atóxicos, de baixo custo, resistentes à corrosão e que sejam de fácil limpeza. Esta demanda tem sido satisfeita com o uso intensivo de termoplásticos, em um grande número de aplicações.

A importância de filmes termoplásticos na construção de estufas já foi comentada, no item 3.5. Também filmes para a cobertura de solos (usados, por exemplo, no plantio de morangos), e suportes para plantio vertical ou hidropônico de verduras são feitos em plásticos, além de tubos para água e mesmo alguns tipos de silos. Todos estes recursos viabilizam economicamente atividades necessárias, como a irrigação e o armazenamento de alimentos (não é demais lembrar que o Brasil perde cerca de 25% dos alimentos que produz, a maior parte por falta de armazenagem apropriada).

Entretanto, todos estes usos aparentemente triviais podem esbarrar em problemas tecnológicos relativamente sofisticados. Um exemplo concreto foi o problema de um fabricante de polietileno, cujo material foi utilizado por um fabricante de sacos, que os vendeu para um exportador de bananas. Quando as bananas chegaram a um porto de destino, no hemisfério norte, estavam enegrecidas, o que foi atribuído ao plástico. Nesse caso, o fabricante do polímero (e as demais partes) não se deram conta de que polietileno para embalagem de frutas deve ser cuidadosamente tratado para eliminar traços de etileno (sua principal matéria-prima), que é um potente hormônio de amadurecimento de frutas! Portanto, uma operação aparentemente tão trivial quanto embalar bananas em sacos plásticos pode ter consequências muito onerosas, se faltarem a informação e o instrumental de controle de qualidade apropriados.

8.9. Embalagens e armazenagem

A introdução de um grande número de embalagens especiais teve um impacto importante sobre muitas atividades humanas, nas últimas cinco décadas. Isto tem sido saudado por muitos, mas é também objeto de muitas críticas. Os críticos da sociedade de consumo, desde a década dos

sessenta, destacam o volume de gastos e a poluição associados a certas embalagens, em muitas indústrias. Em meados dos anos setenta, causou escândalo nos Estados Unidos a notícia de que mais de 10% do produto industrial americano consistia de embalagens.

Como várias outras questões, esta também é multifacetada, e são muitos os aspectos a considerar. Numa perspectiva ampla, devemos incluir nesta discussão vários itens muito diferentes. Por exemplo, “containers” para transporte marítimo e terrestre a longa distância; embalagens especiais para produtos químicos de alto risco; embalagens para alimentos industrializados e sistemas de armazenagem para alimentos a granel; saquinhos de alimentos (“chips”, etc.); sistemas de coleta e auto-embalagem de efluentes, como por exemplo as fraldas descartáveis e os absorventes para adultos.

Para ilustrar a complexidade do problema e a necessidade de ser ele visualizado em uma perspectiva ampla, vou comentar o caso das embalagens de leite, que é sem dúvida um produto essencial para muitas sociedades, inclusive a nossa¹³⁰. No início do século, o leite era distribuído nas cidades brasileiras, em vasilhas de metal ou cerâmica, abertas. Em algumas partes do país persiste essa prática, que tem riscos sanitários óbvios. Em meados do século, o leite era distribuído em “litros” de vidro, com fecho de alumínio, estanho ou cartão. Nos anos sessenta foram introduzidos os saquinhos de polietileno, que hoje persistem (embora tremendamente aperfeiçoados, particularmente quanto à resistência ao rasgo e perfuração). Encontramos hoje pelo menos outros tres tipos de embalagens, compósitas (de cartão, plástico e metal). O resultado desta evolução nas embalagens é bem conhecido, pois este é um dos fatores da existência dos leites “longa-vida”, que revolucionaram hábitos e condições sanitárias do consumo de leite.

Entretanto, este processo (que eu considero brilhante) foi e é objeto de críticas. Uma das mais notórias e “autorizadas” foi a de um ex-ministro do Planejamento, em meados dos anos 70. No auge do segundo choque do petróleo, o ministro conclamou a população a abandonar hábitos predatórios, que causavam excessivo consumo de petróleo. O ministro criticou duramente o gasto de petróleo na fabricação de saquinhos de leite, que eram usados uma vez e jogados fora. Ao invés desta prática predatória, pregou o uso do bom e velho litro de leite, de vidro, fabricado com areia, barrilha e calcáreo, portanto isento de petróleo.

O que os assessores do ministro esqueceram-se de lhe explicar foi o seguinte: o saquinho de leite contém petróleo implicitamente, sim. Entretanto, o uso do “litro” de vidro implica em gastos totais (energia gasta no processo de fabricação, gastos com transporte de frascos cheios e vazios, lavagem dos frascos) de petróleo *muito maiores* que os gastos feitos com o leite embalado em saquinhos de plástico.

Estórias como esta se repetem. Dela, os cientistas, engenheiros, governantes e cidadãos devem tirar uma lição: análises muito pontuais de qualquer problema dão resultados ruins. As análises de situação e prospectivas têm de ser abrangentes e sistêmicas, para conseguirem evitar ao menos erros como o do ex-ministro. Isso pode ser feito, usando as técnicas de análise de ciclo de vida (item 6.4.7).

Temos hoje um grande número de embalagens notáveis, para muitas finalidades. Entretanto, podemos também enumerar muitos problemas associados a embalagens, que ainda esperam soluções.

No caso de poliolefinas, que são talvez os materiais para embalagens com maior potencial de crescimento, é possível identificar vários problemas: a) faltam técnicas para soldagem de polietileno, que tenham um desempenho tão bom quanto a soldagem por alta-frequência tem, em PVC. A falta destas técnicas está associada às propriedades dielétricas do polietileno, que por sua vez estão intimamente associada à sua estrutura molecular; b) há excelentes tecnologias para impressão e marcação de poliolefinas. Entretanto, estas têm alguns problemas, entre os quais o custo e o uso de materiais clorados, e alternativas são necessárias; c) a reciclagem de poliolefinas é praticada intensivamente, já há muitos anos, e o Brasil é um país em que a reciclagem de plásticos tem grande dimensão econômica¹³¹; entretanto, há necessidade de se analisar ciclos de vida de polímeros e de quaisquer outros materiais, em várias situações, conseguindo que cada molécula ou átomo passe por uma cadeia que maximize os usos e benefícios, minimizando os custos.

No presente momento, este processo está sendo liderado em todo o mundo pela indústria automobilística. Para ilustrar com um caso concreto: há hoje uma já grande e crescente oferta de embalagens plásticas de bebidas, as garrafas de PET (politereftalato de etileno). Para o uso em embalagens de alimentos, minimizando riscos de contaminação, usa-se o plástico virgem. Entretanto, o polímero pode ser reciclado, transformando-se em peças automobilísticas nas quais

terá uma vida de cinco a quinze anos. Nesta aplicação, pode-se tolerar contaminantes variados (que não seriam aceitáveis na embalagem de refrigerante), desde que as especificações de desempenho sejam atingidas, a um custo aceitável.

Entretanto, a vida das peças automobilísticas de poliéster também terá um fim, algum dia. É então necessário que se encontre para elas uma nova possibilidade de reciclagem - que no caso brasileiro poderá ser a construção civil, ou um uso agrícola. Nesta nova aplicação, é desejável que o tempo de vida das peças fabricadas com o poliéster seja de dezenas de anos ou mesmo da ordem de séculos. A essa altura, já estaremos em uma escala de tempo tal que os processos de biodegradação, fotodegradação e oxidação ambiental já sejam efetivos, e o problema do destino final do plástico estará sendo resolvido da mesma forma que a natureza faz com os seus próprios materiais.

Já no caso do vidro, processos de reciclagem são bem conhecidos, há muito tempo. Entretanto, sua reciclagem é apenas parcial: 83% na Suíça, 37% nos Estados Unidos e 23% no Brasil. Isso, apesar de que, no Brasil, cada 10% adicionais de reciclagem das 800.000 toneladas produzidas anualmente representem uma redução de gastos (em matérias-primas, energia, transporte e aterros) de US\$10 milhões¹³².

Nesse ponto, tenho de lembrar uma regra básica da geração de riqueza na indústria química: ***há um grande potencial de riqueza em tudo que é abundante e que, por falta de interesse e aplicações, tem um valor de mercado muito baixo.*** Foi assim com aquele sujo, desagradável e venenoso líquido, o petróleo, há menos de duzentos anos. Sem dúvida, está sendo assim com as garrafas de refrigerantes e assim será com as fraldas descartadas, no futuro próximo.

8.10. Materiais para separação química

A separação de substâncias químicas de origem natural ou biológica tem demandado um grande número de materiais, e tem colhido enormes benefícios dos materiais obtidos. O exemplo notável do passado é a marca Sephadex, familiar a muitos pesquisadores e profissionais de diferentes áreas, em todo o mundo. Este produto é um gel de dextrana reticulada, que foi concebido para ser usado em eletroforese. Mostrou-se um excelente meio cromatográfico, o mais importante em bioquímica. Aliás, a história do Sephadex (e de toda a família de produtos

dele derivados) é, através de décadas, uma interessante estória sobre a mútua fertilização entre o conhecimento novo e as necessidades do mercado.

Neste tópico, tratamos de produtos com características muito especiais: produtos fabricados em quantidades relativamente pequenas, de enorme valor agregado. A agregação de valor ocorre não tanto devido ao uso de máquinas muito grandes e caras, mas devido ao extremo cuidado com a qualidade do produto e com a sua adequação a um grande número de situações novas, às vezes imprevisíveis.

Graças a isto, milhares de pesquisadores já despejaram (literalmente) meses de trabalho em uma coluna de Sephadex (ou outro produto do mesmo tipo), em algum momento da sua vida. E o fizeram com confiança, sem temerem perder suas preciosas amostras.

Esta é a principal mensagem que devemos reter, ao discutirmos os materiais para separação química: paga-se por eles altos preços, e eles oferecem portanto grandes oportunidades de pesquisa e desenvolvimento, com altos prêmios. Entretanto, o mercado (inclusive os pesquisadores usuários) tem de confiar neles irrestritamente, e esta confiança só pode surgir se eles forem gerados em um ambiente em que coexistam pesquisa científica de ponta (que revele virtudes e problemas dos materiais) e padrões de absoluta qualidade.

A pesquisa nesta área beneficia-se muito de novos conceitos e desenvolvimentos, explorando-os em novas necessidades e oportunidades. Um exemplo atual é o do desenvolvimento de géis “flowable”, para eletroforese capilar¹³³. Trata-se de uma nova classe de materiais, que se auto-organizam formando redes em equilíbrio associativo-dissociativo, com tamanhos de poros bem definidos que permitem o sequenciamento de DNA em colunas capilares, com excelente reprodutibilidade. Quimicamente, são polietilenoglicóis com cadeias de fluorocarboneto nos terminais. Fisico-quimicamente, são muito interessantes por serem redes lábeis, isto é, redes cujos pedaços separam-se e rejeuntam-se, no equilíbrio dinâmico típico do equilíbrio químico. Do ponto de vista prático, aumentam o escopo de uma metodologia analítica, para alegria dos fabricantes dos respectivos equipamentos e desgosto dos fabricantes de equipamentos alternativos.

Os produtos mencionados nos parágrafos anteriores têm preço unitário elevado, e são usados em quantidades de gramas, no trato de amostras cujo volume varia de microlitros a dezenas de

litros. Entretanto, há também importantes necessidades de materiais para o trato de grandes volumes de gases e líquidos. O caso mais importante é o “das fábricas de água potável”, já que a crescente indisponibilidade de água é uma realidade em um número cada vez maior de localidades. Na Austrália, o continente com menor precipitação no planeta, já se pensa em termos de “water mining”, ou seja, a retirada de quantidades significativas de água de uma fonte bem conhecida, os esgotos urbanos. Há hoje unidades que utilizam processamento fermentativo associado a processos de separação por membranas, operando em escala piloto e com sucesso, produzindo água perfeitamente adequada ao uso humano. As projeções indicam que a reciclagem de água, utilizando (não exclusivamente) processos de membranas, seja economicamente viável.

Por outro lado, há muitos lugares em que há disponibilidade de água, mas esta é excessivamente dura ou salobra, como o Nordeste brasileiro e o Oriente Médio. No último caso, as condições econômicas permitem que se extraia água potável da água do mar, utilizando vários tipos de processos, inclusive de membranas. No caso do nordeste brasileiro a água salobra do subsolo é mais fácil de trabalhar que a água do mar, mas o uso de dessalinizadores de qualquer tipo só será possível se os custos de materiais, de fabricação e operação dos evaporadores ou dos dessalinizadores de membranas for drasticamente reduzido.

8.11. Materiais para Medicina

O custo dos serviços de saúde tornou-se um problema econômico muito grave, em todos os países desenvolvidos e nos que pretendem desenvolver-se. Parte desse custo está associado a materiais usados em implantes vasculares e ósseos, restaurações de dentes e recuperação de queimados, em hemodiálise, na armazenagem de sangue e materiais biológicos e em diagnóstico.

Devido ao interesse humano e social e também devido à magnitude econômica do problema, muitos materiais recém-aparecidos têm sido rapidamente desenvolvidos para uso médico. Na maioria dos casos, o trabalho envolve não propriamente o desenvolvimento de algum novo material, mas a sua modificação e aperfeiçoamento, visando a sua compatibilização ao ambiente clínico, hospitalar ou tissular em que ele terá de desempenhar suas funções.

9. Algumas conclusões

O exame de desenvolvimentos recentes e de perspectivas de desenvolvimento na área de materiais permite algumas conclusões:

- i) esta área permite a tranquila e produtiva coexistência de atividade de pura indagação científica, lado a lado com o trabalho de P&D, em um mesmo grupo de pesquisa. Não há conflito necessário entre estas atividades. Ao contrário, elas se fertilizam mutuamente, de forma que a sua coexistência deve ser incentivada. Não basta que um pesquisador seja criativo e produtivo, nem que ele conheça as aplicações que os sistemas com que trabalha estão encontrando. Ele deve considerar sempre e ativamente as possibilidades de aplicação que as suas próprias observações de laboratório poderão ter, seja na construção de novas possibilidades de investigação, seja no desenvolvimento de produtos e processos para o mercado.
- ii) sempre que um projeto de pesquisa vier a ser **justificado** principalmente pelas suas perspectivas tecnológicas, mais do que pela sua provável contribuição científica, ele deverá ser bem articulado e discutido com o pessoal das empresas que eventualmente explorarão os resultados. De fato, essa articulação deve começar tão cedo quanto possível, para evitar que sejam feitos esforços inúteis em direções que mais tarde se verificará serem completamente inviáveis, devido a custos, indisponibilidade de matérias-primas ou quaisquer outras forças de mercado;
- iii) nesta área, como em toda a área de investigação, é possível realizar grandes quantidades de trabalho de pesquisa que alguns chamariam de “básica”, mas que é totalmente irrelevante, científica ou tecnologicamente. A literatura mostra muitos exemplos de um “ersatz” de trabalho científico, que nada acresce ao conhecimento ou à tecnologia. É instrutivo olharmos para o passado, encontrando “linhas de pesquisa” que até se constituíram em modas e consumiram grandes esforços, mas das quais pouco ou nada restou;
- iv) a pesquisa em materiais foi, durante muito tempo, dirigida pelos setores militar e aeroespacial. Muitos temas charmosos e cientificamente fascinantes foram despertados por interesses perversos. Pesquisadores que se interessaram por esses temas podem ter contribuído, involuntariamente, para algum produto ou processo anti-ético ou desumano. Isso é assim, e continuará a ser assim, mas as frustrações decorrentes poderão ser minimizadas se indagarmos, com mais frequência, qual é o contexto amplo em que cada problema científico está inserido. Cientistas querem, antes de mais nada, descobrir e compreender. Por isso mesmo, devemos

procurar compreender não apenas os fatos e os sistemas que elegemos para o nosso trabalho, mas também o seu contexto, o todo em que eles se situam.

10. Questões levantadas na discussão do trabalho

Philip Fearnside: Eu gostaria de discutir um assunto que afeta as políticas de uso de recursos florestais da Amazônia. Trata-se da idéia (divulgada sobremodo no governo de Gilberto Mestrinho, no Estado do Amazonas), de que temos de agir rapidamente para cortar e vender a madeira da floresta amazônica porque dentro de poucos anos serão inventados novos materiais que substituem a madeira, e os nossos recursos madeiros vão perder o seu valor. Existe algum fundamento neste argumento?

R.(F.Galembeck): A posição do governador é incorreta e deve ser causada por erro de informação. Os dados do US Statistical Abstract mostram que o volume de madeira produzida nos Estados Unidos, de ordem de 10^{11} litros anuais, tem as seguintes características:

1. é muito maior que os volumes de plásticos e borrachas (cinco vezes), ou de aço (dez vezes);
2. tem sido praticamente constante no século 20, com uma queda acentuada na Depressão e uma pequena queda na recessão do início dos anos 80. Entretanto, estas quedas são proporcionalmente menores que as observadas na produção de aço, alumínio e zinco;
3. cresceu na década dos 80, aproximadamente na mesma taxa que os plásticos.

Portanto, a produção de madeira nos Estados Unidos não dá sinais de arrefecer. Por isso mesmo, tenho a firme convicção de que a madeira tende a manter o seu lugar privilegiado como o principal material usado pela humanidade. Aliás, algumas pessoas acreditam mesmo que, face ao corrente massacre das florestas úmidas, os grandes fornecedores de madeiras do próximo século serão exatamente os países desenvolvidos. Por outro lado, a substituição da madeira por polímeros sintéticos exigiria um aumento no volume de produção petroquímica, de 5 vezes. Como o volume da produção petroquímica é de ordem de 7% do volume total de petróleo produzido (4% de materiais sintéticos e 3% de outros petroquímicos), isto demandaria um abrupto aumento na produção de petróleo, de cerca de 15 a 20%, o que certamente pressionaria excessivamente os seus preços.

Finalmente, aproveito a oportunidade para mencionar um ponto que omiti, no texto: a madeira oferece inúmeras e interessantes oportunidades de pesquisa. Há muitas madeiras diferentes, e o

recente sucesso da Courtaulds no desenvolvimento de uma nova fibra celulósica dependeu também da identificação de uma espécie vegetal apropriada - que está sendo plantada nos Estados Unidos. Nós sabemos ainda pouco sobre as muitas e certamente notáveis oportunidades que a floresta nos oferece, representadas pela diversidade de espécies e madeiras que ela contém. Sendo um pouco mais especulativo, acredito que breve veremos uma segunda geração de termoplásticos celulósicos, que terá o mesmo sucesso do acetato (e do acetobutirato e propionato) de celulose no passado recente, mas será “verde”.

G. F. de Sá (transmitindo manifestação de Alfredo Simas): Em Recife, Moura et al. conseguiram estruturas de compostos mesoiônicos com os mais altos valores já relatados de hiperpolarizabilidade calculada. Caso isso se verifique experimentalmente, aplicações podem ser visualizadas no campo da óptica não-linear e também no projeto de dispositivos ópticos a nível molecular. Andrade et al. propuseram um modelo para o cálculo mecânico-quântico de complexos de lantanídeos dentro do formalismo do método semi-empírico AM1. Esta técnica é capaz de prever não apenas a estrutura dos complexos mas também seu espectro eletrônico e, mais recentemente, seus espectros vibracional e rotacional. A técnica, em princípio, permite também o cálculo mecânico-estatístico das propriedades termodinâmicas dos complexos de lantanídeos. Espera-se que esta técnica venha a ser de fundamental importância para o projeto de dispositivos fotônicos a nível molecular.

Eletrônica e fotônica a nível molecular já são objeto de estudo por parte dos químicos teóricos e experimentais. O que está faltando é o controle posicional dos átomos para realmente construirmos a estrutura molecular que quisermos com as funções que quisermos. Neste sentido a química teórica já pode ter este controle quando parte para o projeto das estruturas. Mas o que está faltando é a química experimental ter este controle. O atual estágio dos trabalhos em química experimental pode ser comparado ao ato de brincar de Lego vestindo duas luvas de box de 5 quilos em cada mão. Pode-se amontoar as moléculas, pode-se tentar separar os tipos, mas não se tem de fato o controle para montar o brinquedo com toda a fineza de detalhes que ele permite. Assim, temos amontoados de moléculas com propriedades ou resistivas, ou capacitivas, ou eletrônicas, ou fotônicas. Mas não temos como arrumá-las inteligentemente para dar-lhes uma função.

R.. (*F.Galembeck*): Concordo com a primeira parte da observação. Realmente, os métodos teóricos e computacionais tem progredido muito. Hoje, eles são úteis para o experimentador, mas o seu valor tem sido frequentemente superestimado. Desde a década dos 30, algumas pessoas parecem acreditar que métodos quânticos tornarão dispensável a experimentação, brevemente. Quase setenta anos depois, ainda não aconteceu.

Quanto à segunda observação (a do manuseio do Lego com luvas de boxe), ela é desmentida por numerosos exemplos da literatura. Experimentadores competentes sabem montar moléculas (além de saber também amontoá-las) com grande precisão, seja usando os recursos da auto-organização, seja usando as ferramentas da nanomanipulação. Os dois casos foram expostos durante a minha apresentação. Lembro que já foram construídos o transistor de uma só molécula, bem como estruturas de moléculas ordenadas, mono- bi- e tridimensionais.

G. F. de Sá: Há também um entendimento teórico de que a complexidade da matéria pode levar a uma estrutura que se mantenha estável por longos períodos de tempo apesar de matéria e energia fluírem continuamente por ela. A procura por modelos não-lineares capazes de descrever estruturas estáveis (a autopoiese) a nível molecular tem também ocupado o tempo de alguns químicos teóricos. É a complexidade do comportamento coletivo das partículas que constituem uma estrutura estável num dado instante que leva a comportamentos caóticos que então adquirem propriedades inesperadas. Assim, não é uma molécula de ar que faz um ciclone, como também não é um neurônio que faz a consciência. Uma implicação prática do caos é a impossibilidade de se fazer previsões a longo prazo sobre o comportamento de um sistema dinâmico naquele estado. Apesar de ser possível fixar as condições iniciais do sistema com uma exatidão finita, os erros resultantes da passagem do tempo crescem exponencialmente, junto com o aparecimento de propriedades completamente inesperadas e imprevisíveis.

R..(*Fernando Galembeck*): A teoria do caos determinístico é realmente um fato novo e marcante na ciência contemporânea. Alguns exemplos da sua importância em materiais estão no item 6.4.1 do texto. De um ponto de vista mais conceitual, creio que ela traga uma noção fundamental: mesmo que tenhamos uma solução teórica (quântica, ou produzida por alguma teoria futura) exata para qualquer molécula, continuaremos a ser incapazes de prever o comportamento de uma coletividade de moléculas deste tipo, sempre que esta estiver sujeita a fluxos significativos de

matéria e energia. Ou seja, as teorias da matéria nos ajudam muito a **compreender** fenômenos, mais do que a **prevê-los**.

Apêndice 1

Uma lista de técnicas microscópicas descritas na literatura e respectivos acrônimos
(elaborada por Renato Massami Sassaki)

Acrônimo	Nome da Técnica
TEM	Transmission Electron Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
HREM	High Resolution Electron Microscopy
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
NSOM/SNOM	Near-Field Scanning Optical Microscopy
SAM	Scanning Auger Microscopy
SREM	Scanning Reflection Electron Microscopy
CTEM	Conventional Transmission Electron Microscopy
EFEM	Energy-Filtered Electron Microscopy
PEM	Photoelectron Emission Microscopy
LEERM	Low Energy Electron Reflection Microscopy
UHV-SEM	Ultra High Vacuum - Scanning Electron Microscopy
UHV-FE-SEM	Ultra High Vacuum - Field Emission - Scanning Electron Microscopy
HPSEM	High Pressure Scanning Electron Microscopy
LTSEM	Low Temperature Scanning Electron Microscopy
MEATSEM	Moist-Environment Ambient Temperature Scanning Electr. Microscopy
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
CATSEM	Controlled Atmosphere Scanning Electron Microscopy
ASEM	Atmospheric Scanning Electron Microscopy
FIM	Field Ion Microscopy
DSTEM	Dedicated Scanning Transmission Electron Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
LM	Light Microscopy
SPM	Scanning Probe Microscopy
MFM	Magnetic Force Microscopy
XSTM	Cross-Sectional Scanning Tunneling Microscopy
PSTM	Photon Scanning Tunneling Microscopy
CSLM	Confocal Scanning Laser Microscopy
TPEM	Two-Photon Excitation Microscopy
SFM	Scanning Force Microscopy
FEM	Field Emission Microscopy
AM	Acoustic Microscopy
ADAM	Angular Distribution Auger Microscopy
REM	Reflection Electron Microscopy
AEM	Analytical Electron Microscopy
OIM	Orientation Imaging Microscopy
SPFM	Scanning Polarization Force Microscopy
FM	Fluorescence Microscopy
MRFM	Magnetic Resonance Force Microscopy
SEcM	Scanning Electrochemical Microscopy
IRM	Infrared Microscopy
SKM	Scanning Kelvin Microscopy
FI-STM	Field Ion - Scanning Tunneling Microscopy
SCPM	Scanning Chemical Potential Microscopy
IFPVM	Interfacial Photovoltage Microscopy
SIRM	Scanning Infrared Microscopy

LSSM	Laser Stimulated Scattering Microscopy
STXM	Scanning Transmission X-Ray Microscopy
KFM	Kelvin Probe Force Microscopy
SEAM	Scanning Electron Acoustic Microscopy
PTM	Photon Tunneling Microscopy
PCM	Phase Contrast Microscopy
ESTM	Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy
FFM	Friction Force Microscopy
EAM	Electron Acoustic Microscopy
SMM	Scanning Maxwell-Stress Microscopy
CSM	Confocal Scanning Microscopy
	Acoustic Spectroscopic Microscopy
	Confocal Theta Fluorescence Microscopy
	NMR Force Microscopy
	Cathodoluminescence Microscopy
	Magneto-Optic Kerr Microscopy

11. Referências Bibliográficas e Notas

- ¹ “Iron Age” in *Encyclopaedia Britannica, Micropaedia*, vol V, 15a. ed., **1978**, p.429.
- ² “In 1863 Pasteur became dean of the new science faculty at the University of Lille, where he initiated a highly modern educational concept: by instituting evening classes for the many young workmen of the industrial city, conducting his regular students around large factories in the area, and organizing supervised practical courses, he demonstrated the relationship that he believed should exist between theory and practice, between university and industry. At Lille, after receiving a query from an industrialist on the production of alcohol from grain and beet sugar, Pasteur began his studies on fermentation” Jacques M.-R.Nicolle (do Collège de France) in *Encyclopaedia Britannica, Macropaedia*, vol 13, 15a. ed., **1978**, p.1067.
- ³ George S. Hammond, Norris Award Lecture, **1968**
- ⁴ Por exemplo: estamos agora construindo uma crescente dependência de fibras óticas, que assumem uma importância enorme no nosso dia-a-dia. Entretanto, quem sabe exatamente qual é o tempo de vida previsto para um cabo de fibras óticas, principalmente quando exposto a condições de alta umidade?
- ⁵ O preço típico de uma planta petroquímica de fabricação de plásticos é US\$100 milhões.
- ⁶ Kipping foi um importante químico inglês, cujo objetivo maior era fazer uma química do silício, paralela à do carbono. Esse objetivo era motivado por uma questão importante e mais especulativa: é concebível a vida baseada em um outro elemento, que não o carbono? Já próximo do fim da sua carreira, Kipping se declarava frustrado, pela pobreza da química do silício, face à do carbono: nem duplas ligações (que só foram descobertas já muito mais tarde), nem compostos aromáticos. Em uma conferência, nos Estados Unidos, fez um relato abrangente da sua obra, e declarou sua frustração. Na platéia estavam dois químicos da General Electric, que perceberam que entre os muitos compostos descobertos por Kipping havia alguns, com promissoras características químicas. Em poucos anos, um intenso trabalho de desenvolvimento realizado na GE transformou a frustração de Kipping em uma importante família de compostos, com grande impacto em várias tecnologias: as siliconas.
- ⁷ L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 1046. O.Teschke, F.Galembeck, M.C.Gonçalves e C.U.Davanzo, *Appl. Phys.Lett.* **1994**, 64, 3590
- ⁸ M. Antonietti, J. Condad, *Angewandte Chemie int. Ed.* **1994**, 33, 1869
- ⁹ A.Kumar, N.L.Abbott, E.Kim, H.A.Biebuyck, G.M.Whitesides, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 219
- ¹⁰ Existe hoje uma revista, intitulada *Diamond and Related Materials*, que começou a circular em 1992. Também existe, mais antiga, a revista *Carbon*
- ¹¹ J.G.Bednorz e K.A.Müller, *Z.Phys. B*, **1986**, 64, 189
- ¹² W.Kaminsky, Conferência na 36th IUPAC Macro, International Symposium on Macromolecules, Seul, 1996
- ¹³ O grupo intitulado Clube de Roma publicou um relatório, intitulado “The Limits of Growth”, em que alertava para a exaustão dos recursos naturais do planeta, devido ao crescimento da população e da economia.
- ¹⁴ B.Kaye, “*Chaos and Complexity*”, VCH, Weinheim, 1993
- ¹⁵ A.K.Barbour, “Mineral Recycling: a Down-to-Earth Approach” in “*Conservation of Resources*”, Special Publication n° 27, The Chemical Society, Londres, 1976
- ¹⁶ A preocupação nos países ocidentais a respeito da sua disponibilidade era grande, porque as maiores jazidas mundiais se achavam nas então União Soviética (em tempos de guerra fria) e África do Sul/Rodésia. A transformação da Rodésia em Zimbabwe e o isolamento econômico da África do Sul criaram uma situação alarmante nos países industrializados, que foi depois contrabalançada pela descoberta de grandes depósitos na Colômbia. Este país, face à brilhante perspectiva de tornar-se um importante fornecedor mundial de cromo endividou-se, para poder explorar suas reservas em bases de moderna indústria de mineração e beneficiamento.

Quando finalmente chegou ao ponto de poder iniciar a exploração, o perfil de utilização e de oferta de crômio já havia se alterado, e o preço do metal nos mercados internacionais era muito baixo para garantir o retorno econômico dos investimentos feitos. Em paralelo a estes desenvolvimentos de natureza político-econômica, houve uma crescente rejeição pelo uso de crômio, associada aos efeitos tóxicos de vários de seus compostos. O uso de metais cromados foi reduzido, em muitas indústrias. Hoje, não existe preocupação especial com a carência deste metal, em um futuro previsível.

- ¹⁷ W.S.Fyfe, comunicação pessoal. A jazida está sendo explorada pela empresa Rio Tinto.
- ¹⁸ L.L.Hench e D.R.Ulrich (eds.), *"Science of Ceramic Chemical Processing"*, Wiley, N.York, 1986
- ¹⁹ Há poucos anos, pesquisadores da General Motors obtiveram excelentes resultados no desenvolvimento de catalisadores automotivos, baseados em ródio. O prosseguimento do projeto dependia de aquisições de compostos de ródio, que é muito raro e tem poucas aplicações. Ficou claro para o pessoal da GM que o simples anúncio do interesse de uma companhia daquele porte em um tal metal raro poderia inviabilizar economicamente o projeto. Para evitar esse risco, a empresa montou uma operação triangular, em que uma firma "testa de ferro", pouco notória, fazia as aquisições, "lavava" o ródio e o entregava à GM. Isto permitiu, ao menos, o progresso do projeto de desenvolvimento dos catalisadores. Este caso permite introduzir um lembrete, sempre oportuno: o preço de um material é em grande parte determinado por aquilo que o mercado está disposto a pagar por ele.
- ²⁰ Durante a realização deste Simpósio da ABC, a imprensa local noticiou o lançamento, por uma empresa alemã, do "pneu verde", cuja borracha é reciclável. A empresa mencionada na imprensa (Degussa) é uma importante produtora química, mas não é notória como fabricantes de borrachas ou pneus.
- ²¹ K. Kendall, Patente européia 0112137 (1984)
- ²² O impacto de plásticos na agricultura já causou o surgimento de uma palavra, "plasticultura". Sua importância pode ser visualizada de maneira abrangente em exposições como a realizada anualmente pela Holambra, na região de Campinas.
- ²³ Lembrando Pasteur, "o acaso favorece as mentes preparadas".
- ²⁴ O jovem Staudinger foi fortemente aconselhado pelo eminente Ostwald a desistir daquela idéia descabida, da existência de macromoléculas. Proteínas, algodão e as resinas sintéticas não passariam de agregados coloidais.
- ²⁵ J.M.Lehn, "Foreword", *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. J.L.Atwood et al., eds., Pergamon, Oxford, **1996**.
- ²⁶ J. Mehra, *The Beat of a Different Drum. The Life and Science of Richard Feynman*. Clarendon, Oxford, **1994**, p.441
- ²⁷ B. Frank et al., *Macromolecules* **1996**, 29, 6531
- ²⁸ De certa forma, isto retoma a idéia iatroquímica de Paracelso: a diferença entre o medicamento e o veneno é apenas o tamanho da dose.
- ²⁹ R.Zsigmondy, *"Traité de Chimie Colloidale"*, (trad. por J.Audy, C.Gazel e G.Lejeune), Dunod, Paris, 1926
- ³⁰ L.T.Canham, *citado na ref. 7*
- ³¹ H.Elias, *"Macromolecules"*, vol 1, Plenum, N.York, 1984
- ³² A.W.Adamson, *"Physical Chemistry of Surfaces"*, Wiley, N.York, 1990
- ³³ R.S.Averback, H.J.Höfler, R.Tao, *Materials Science and Engineering*, **1993**, 166, 169
- ³⁴ Produto da 3M
- ³⁵ Observações realizadas no laboratório do autor, não publicadas.
- ³⁶ Não só espumas são elásticas, como também podem ser usadas na solução de problemas de deformação elástica de materiais. As equações que representam a deformação sob torção de

- vigas ou perfis têm a mesma forma que as que descrevem o deslocamento de um filme de sabão esticado sobre um buraco em uma lâmina plana, quando o buraco tem a mesma forma que a seção da barra. Portanto, medidas de deformação do filme foram utilizadas por Griffith e Taylor, para obter soluções de problemas de deformação de barras, de seção qualquer. N.K.Adam, *"The Physics and Chemistry of Surfaces"*, Dover, N.York, 1968
- ³⁷ C. Seife, *Science*, **1996**, 274, 2012. O trabalho de van Hove e Somorjai, será publicado na *Surface Science*.
- ³⁸ D.P.Norton, A.Goyal, J.D.Budai, D.K.Christen, D.M.Kroeger, E.D.Specht, Q.He, B.Saffian, M.Paranthaman, C.E.Klabunde, D.F.Lee, B.C.Sales, F.A.List, *Science* **1996**, 274, 755
- ³⁹ P.Yang e C.M.Lieber, *Science* **1996**, 273, 1837
- ⁴⁰ H. Tomozawa, D.Braun, S.Philips, A.J.Heeger, H.Kroemer, *Synth.Met.* **1987**, 28, 63.
- ⁴¹ J.H.Burroughes et al., *Nature*, **1990**, 347, 539
- ⁴² G.Yu e A.J.Heeger, *J.Appl.Phys.*, **1995**, 78, 4510
- ⁴³ F. Hide, M.A.Díaz-García, B.J.Schwartz, M.R.Anderson, Q.Pei e A.J.Heeger, *Science*, **1996**, 273, 1833
- ⁴⁴ Felizmente, essa é uma área em que há grupos muito ativos no país (Campinas, São Carlos, Recife), alguns com contribuições marcantes.
- ⁴⁵ S.Sherry Zhu e T.M.Swager, *Adv. Mater.* 1995, 7, 280; descreve o polimorfismo liotrópico em complexos de oxovanádio
- ⁴⁶ J. Israelachvili, *"Intemolecular and Surface Forces"*, Academic, Londres, 1985
- ⁴⁷ M. Bawendi, *Science*, **1995**, 270, 1335.
- ⁴⁸ G.R.Newkome, C.N.Moorefield e K.J.Theriot, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5552
- ⁴⁹ Um artigo que resenha a história destes compostos é o artigo inaugural do *J.Inclusion Phenomena*, por Powell.
- ⁵⁰ M. Medeiros e O.L.Alves, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 1075
- ⁵¹ P. M. Lundquist, R. Wortmann, C.Geletneky, R.J.Twieg, M.Jurich, V.Y.Lee, C.R.Moylan, D.M.Burland, *Science* **1996**, 274, 1182
- ⁵² J.Löffelholz e M.Jansen, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 289
- ⁵³ Durante o desenvolvimento do avião Tristar, a Lockheed contratou junto à Rolls-Royce o desenvolvimento de uma nova geração de turbinas de aviação. Este projeto foi muito atrasado pela demora e insucessos no desenvolvimento das fibras de carbono, que seriam largamente usadas na sua fabricação. A Rolls-Royce foi à falência, em uma operação complexa que preservou a divisão fabricante de automóveis. O Tristar teve o seu projeto modificado, e foi o último avião de passageiros importante, produzido pela Lockheed.
- ⁵⁴ Essa descoberta foi feita por Gary Tibbetts, da GM americana. Ele estudava a difusão de carbono através do aço, e para isso criou um gradiente de concentração de carbono, através de uma peça de aço. Observou que o carbono emergia da peça na forma de pequenas fibras ocas, na forma de grafite basal (0001), formando como que os anéis de uma árvore. O auto grau de orientação da grafite lhe dá uma excelente resistência à tração (porque a ruptura implicaria na quebra de um grande número de ligações carbono-carbono, aromáticas). Por outro lado, isto também causa problemas sérios quanto à adesão destas fibras a outros materiais, porque a sua superfície tem muito pouco tendência a interagirem.
- Mais tarde, o mesmo grupo da GM descobriu que fibras de carbono podem ser crescidas a partir de gás natural, por deposição catalítica sobre partículas de ferro.
- ⁵⁵ H.Hiura, T.W.Ebbesen e K.Tanigaki, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 275
- ⁵⁶ R.D.HerrickII, A.S.Kaplan, B.K.Chinh, M.K.Shane, M.J.Sailor, K.L.Kavanagh, R.L.McCreery e J.Zhao, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 398

-
- ⁵⁷ O *Acc. Chem. Res.* publicou em 1992 um número especial sobre o buckminsterfulereno
- ⁵⁸ L.W.Tutt, A.Kost, *Nature* **1992**, 356, 225
- ⁵⁹ G.C.Ruben, L.W.Hrubesh, T.M.Tillotson, *J. Non-Cryst.Solids* **1995**, 186, 202; G.W.Scherer, *Langmuir* **1996**, 12, 1110
- ⁶⁰ O. Levenspiel e N. de Nevers, *Science* **1974**, 183, 157
- ⁶¹ C. Potera, *Science*, **1996**, 273, 1795
- ⁶² Imagens obtidas usando microscópios de tunelamento ou de força atômica têm aparecido com frequência, na imprensa leiga. Imagens obtidas por microscopia eletrônica também têm sido publicadas, por exemplo: P.D.Nellist e S.J.Pennycook, *Science* **1996**, 274, 413 mostra imagens diretas da configuração atômica de catalisadores de platina dispersa em alumina
- ⁶³ Uma listagem de técnicas microscópicas identificadas na literatura está no apêndice 1.
- ⁶⁴ M.M.Kamna, S.J.Stranick e P.S.Weiss, *Science* **274**, 119 (1996) mostraram que moléculas de benzeno adsorvidas em uma aresta de um degrau em Cu{111} perturbam a distribuição eletrônica da região adjacente. Usando este resultado, estes autores propõem que este tipo de perturbação seletiva seja utilizado para construir micro e nanoestruturas, baseada em interações determinadas por distribuições eletrônicas perturbadas.
- ⁶⁵ J. Krim, "Friction at the Atomic Scale", *Scientific American* **1996**, 275, 48
- ⁶⁶ Tilo Pfeiffer (Aachen), comunicação pessoal
- ⁶⁷ Um caso notável na ciência brasileira é o laboratório de espectroscopia Raman, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, que já atravessou quase meio século, sempre mantendo um padrão elevado. Na sua primeira fase, dependeu muito da competência do Prof. Hans Stammreich em dois tipos de técnicas: construção de lâmpadas e registro fotográfico.
- ⁶⁸ Por exemplo, o 80º simpósio da divisão de Colóides e Superfícies da American Chemical Society, ou o 30º Simpósio de Macromoléculas da IUPAC.
- ⁶⁹ J.Balbach, V.Forger, W.S.Lau, N.A.J. van Nuland, K.Brew, C.M.Dobson, *Science* **1996**, 274, 1161
- ⁷⁰ No clássico de Dirac, "*The Principles of Quantum Mechanics*", 4a. ed., Oxford 1958, p. 312 lê-se: "*The domain of applicability of the theory is mainly the treatment of electrons and other charged particles interacting with the electromagnetic field - a domain which includes most of low-energy physics and chemistry*". Esta frase pode ser comparada a outra, de P.W.Atkins, no seu prefácio a um livro de Coulson: "*The explanation of the way in which atoms combine together to form molecules is one of the major triumphs of the application of quantum-mechanical ideas to chemistry...*". Atkins compreendeu que a Química trata da formação de moléculas, entre outras coisas. Infelizmente, muitas pessoas lêem a frase de Dirac entendendo que a Química estaria desde então reduzida a uma simples sub-área da Física e, além disso, à mera aplicação da teoria quântica. Esta leitura é incorreta e o sentido da frase de Dirac pode ser melhor compreendido à luz de outra frase, esta na página 5 do mesmo livro: "*Only questions about the results of experiments have a real significance and it is only such questions that theoretical physics has to consider*".
- Já Hawking expressou, em uma conferência de 1980 (John Boslough, "*Stephen Hawking's Universe*" Cambridge UP, 1980) sua crença no conhecimento das leis da Física que governam tudo o que experimentamos na vida cotidiana. Quanto a mim, como tenho uma enorme dificuldade em saber quando e onde vai chover amanhã, compartilho a crença de sabermos bastante a respeito de fenômenos como os ventos e as chuvas, sem pretender que exista uma ciência **exata** da meteorologia, ou da matéria.
- ⁷¹ Um comentário realístico e atual quanto aos métodos quânticos aplicados aos materiais é o seguinte (J.-L.Brédas *Adv. Mater.* **1995**, 7, 263): "...we feel quantum chemistry can bring significant contributions." "Hence, a major skill required from the quantum chemist is to be able to make the best judgement as to the choice of an appropriate methodology. It must be emphasized that performing the largest possible ab-initio calculations is not necessarily the best path to follow: more simple techniques, even though they might be less accurate on an absolute basis, can in many instances provide better physical insight...; in the long run, that insight is often more precious in order to design novel materials."

- ⁷² D. Tabor, *"Gases, liquids and solids"*, Penguin, Harmondsworth, 1970, p.199
- ⁷³ R. Peyret e T.D.Taylor, *"Computational methods for fluid flow"*, Springer, N.York, 1983
- ⁷⁴ V.Alfredsson e M.W.Anderson, *Chem. Mat.* **8**, 1141 (1996). Os autores geram um modelo de um silicato mesoporoso cúbico, o MCM-48, baseado na superfície giroide mínima. Usam o modelo para calcular imagens e difratogramas de raios-X. Comparam os resultados de cálculo com resultados experimentais, obtendo uma excelente concordância.
- ⁷⁵ R.B.Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *85*, 2149
- ⁷⁶ A. W. Czarnik, "Guest Editorial", *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 112
- ⁷⁷ S. H. DeWitt e A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 114
- ⁷⁸ Gerar 50 ou 100 mil compostos por semana não significa que a Química Orgânica Sintética vá acabar brevemente, já que se estima que existam 10^{200} moléculas orgânicas possíveis, com massa molar inferior a 850. Ou seja, 10^5 químicos sintéticos, produzindo 10^5 moléculas cada um por semana, precisarão trabalhar 10^{190} semanas para completar a biblioteca das substâncias orgânicas micromoleculares.
- ⁷⁹ R. Liang et al. (13 autores) descrevem a síntese de uma biblioteca de 1300 carboidratos e a sua avaliação em um ensaio com a lectina de *Bauhinia purpurea*, em *Science* **1996**, *274*, 1520
- ⁸⁰ L.C.Hsieh-Wilson, X.-D.Xiang e P.G.Schulz, *Acc. Chem. Res.* **29**, 164 (1996)
- ⁸¹ P.W.Bridgman, *Phys. Rev.* **48**, 825 (1935); John J.Gilman, *Science* **274**, 65 (1996). Há inúmeros exemplos de reações causadas por compressão, fratura e cisalhamento. Algumas são extremamente curiosas, por exemplo $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$.
- ⁸² Na extrusão, uma massa polimérica fundida é fortemente cisalhada. Essa violenta ação mecânica provoca quebra de cadeias, e a consequente formação de radicais livres, que são muito reativos e podem originar muitos produtos diferentes. Entre outros, resultam: cadeias ramificadas, produtos de oxidação e desproporcionamento.
- ⁸³ J. Kaiser, *Science* **1996**, *274*, 2013
- ⁸⁴ "Pressure to change", in *Scientific American* **1996** (11), 26.
- ⁸⁵ A composição da superfície de polímeros é regularmente diferente da do seu interior. Em termoplásticos, material amorfo e pontas de cadeia ocupam a maior parte da superfície, vide P. Brant et al, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5628 e K.Tanaka et al, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3040; Oliveira et al, *J. Appl.Polym Sci.* **1988**, *35*, 1791.
- ⁸⁶ O alumínio metálico reage com água quase tão violentamente como o sódio metálico, se a sua superfície for mantida isenta da usual cobertura de óxido de alumínio. Isto é conseguido, por exemplo, amalgamando-se o metal com mercúrio.
- ⁸⁷ M. Kühner e E. Sackmann, *Langmuir*, **1996**, *12*, 4866
- ⁸⁸ F. Galembeck, *J. Polym.Sci.Polym.Let.Ed.*
- ⁸⁹ Por exemplo, a revista *Chemistry of Materials*, da American Chemical Society, dedicou todo o seu número de agosto de 1996 a "nanostructured materials".
- ⁹⁰ P.Wallich, "Molecular Molds", *Scientific American* **1996** (11), 30
- ⁹¹ Redes de agulhas de 50 e 144 elementos foram apresentadas no congresso da American Vacuum Society, em 1996, por grupos de Cornell e Stanford. R.F.Service, *Science*, **1996**, *274*, 723.
- ⁹² J.Zhang, J.Liu, J.L.Huang, P.Kim, C.M.Lieber, *Science*, **1996**, *274*, 757
- ⁹³ Há um importante atrazo na disseminação de idéias, mesmo quando há grupos brasileiros fazendo contribuições marcantes, a nível internacional. Este é o caso de sistemas dinâmicos, em que pesquisadores como Mauricio Mattos Peixoto, Jacob Pallis e vários outros têm feito contribuições fundamentais. Infelizmente, a disseminação deste trabalho até o nível da forma-

- ção dos engenheiros, físicos, químicos, biólogos, economistas e outros pesquisadores brasileiros ocorreu, em grande parte, *a partir do Exterior*.
- ⁹⁴ S.K.Scott, *Chemical Chaos*, Clarendon Press, Oxford, 1991
- ⁹⁵ Este é um outro tópico em que há contribuições significativas de grupos nacionais, particularmente de Recife (Departamento de Física da UFPe).
- ⁹⁶ O grupo da Profa. Suzana P. Nunes, da Unicamp, tem feito contribuições importantes a este tema.
- ⁹⁷ J. Glanz, *Science*, **1996**, 274, 718
- ⁹⁸ G. Heinicke, *Tribochemistry*, Hanser, Munique, 1984, Munique, 1984
- ⁹⁹ N.H.Damrauer, G.Cerullo, A.Yeh, T.R.Boussie, C.V.Shank, J.K.McKusker, *Science* **1997**, 275, 54
- ¹⁰⁰ S.Mann, D.D.Archibald, J.M.Didymus, T.Douglas, R.Heywood, F.C.Meldrum, N.J.Reeves, *Science* **261**, 1286 (1993)
- ¹⁰¹ J.S.Beck *et al.*, *J.Am.Chem.Soc.* **114**, 10834 (1992) (este trabalho tem doze autores)
- ¹⁰² Por exemplo, um recente trabalho do grupo de Ozin (N.Varaksa *et al.*, “Calcitropic Non-ionic Surfactant Lamellar Phases”, *Chem. Mat.* **8**, 1084 (1996) demonstra a formação de diferentes fosfatos de cálcio, obtidos a partir de cálcio incluído em lamelas de $C_{16}(EO)_{10}$
- ¹⁰³ A.H.Heuer, D.J.Fink, V.J.Laraia, J.L.Arias, P.D.Calvert, K.Kendall, G.L.Messing, J.Blackwell, P.C.Rieke, D.H.Thompson, A.P.Wheeler, A.Veis e A.I.Caplan, *Science* **1992**, 255, 1098
- ¹⁰⁴ B.C.Bunker, P.C.Rieke, B.J.Tarasevich, A.A.Campbell, G.E.Fryxell, G.L.Graff, L.Song, J.Liu, J.W.Virden, G.L.McVay, *Science* **1994**, 264, 48
- ¹⁰⁵ E. Borg e S. Allen Counter, “The Middle-Ear Muscles”, *Scientific American* 261, 74 (1989)
- ¹⁰⁶ A.B.Metzner, J.L.White, M.M.Denn, *Chem. Eng. Progr.* **1966**, 62, 81
- ¹⁰⁷ B. Bhushan, J.N.Israelachvili e U. Landman, “Nanotribology: Friction, Wear and Lubrication at the Atomic Scale”, *Nature* **1995**, 374, 607
- ¹⁰⁸ P. Calvert, *Nature* **1996**, 384, 311
- ¹⁰⁹ B.W.Vigon *et al.*, Relatório EPA/600/R-92/036, Contrato nº 68-CO0003, Office of R&D, U.S. Environmental Protection Agency, Novembro de 1992
- ¹¹⁰ A.P.Gast, *Langmuir* **1996**, 12, 4061
- ¹¹¹ Em um recente congresso, o Prof. E.Schuchkin (das universidades Johns Hopkins e de Moscou) declarou que, no seu entender, o nosso problema atual deriva do fato de apenas Gibbs e Deus terem realmente chegado a uma satisfatória compreensão da Termodinâmica.
- ¹¹² Tive a oportunidade de ouvir recentemente e já por duas vezes, de dirigentes de grupos industriais importantes, algo que pode ser assim resumido: “não sei dizer o que estaremos fabricando daqui a quinze ou vinte anos, mas sei que isso, provavelmente, ainda não existe”.
- ¹¹³ Este grupo realizou excelentes encontros, em 1996. O relatório de um workshop de prospectiva ainda não estava disponível, à época da redação deste texto, mas o material já distribuído pela Secretaria Técnica do subprograma é de alta qualidade, e muito ins-trutivo.
- ¹¹⁴ Lembremos que a eletrônica embarcada e militar das extintas União Soviética e Alemanha Oriental eram competitivas com as dos países de economias de mercado, enquanto que as respectivas eletrônicas das atividades civis eram muito inferiores a estas.
- ¹¹⁵ E.Zhecheva *et al.*, *Chem. Mat.* **1996**, 8, 1429 (*ref. básica para materiais eletroquímicos*)
- ¹¹⁶ M. Grätzel, *Nature* **1993**, 366, 206
- ¹¹⁷ C.K.Narula, J.E.Allison, D.R.Bauer e H.S.Gandhi, “Materials Chemistry Issues Related to Advanced Material Applications in the Automotive Industry”, *Chem. Mat.* **8**, 984 (1996)

-
- ¹¹⁸ A questão do custo é obviamente fundamental para viabilizar a introdução de qualquer novo material no mercado. No caso de polímeros, é bem conhecido que o log(preço de um polímero) é função linear de log(escala de produção). Portanto, a viabilização de um novo material só ocorrerá se for alcançada uma escala de produção inicial compatível com o preço que o mercado estará disposto a pagar pelo material. Por outro lado, uma vez que o material esteja em produção, poderá ir encontrando novas aplicações e novos mercados, o que o tornará cada vez mais competitivo - nos mercados novos e nos antigos.
- ¹¹⁹ Projeto “Aplicação de Materiais de Origem Vegetal nos Veículos Mercedes-Benz”, submetido ao Prêmio ECO 1996
- ¹²⁰ Haraldo Rehder, Comunicação ao Workshop do Grupo Técnico do subprograma de Novos Materiais do PADCT, 1996
- ¹²¹ H.A.Ketelson, M.A.Brook, R.Pelton e Y.M.Heng, *Chem. Mat.* **1996**, 8, 2195
- ¹²² G.J.Hutchings, C.S.Heneghan, I.D.Hudson e S.H.Taylor, *Nature*, **1996**, 384, 341
- ¹²³ K.W.Goossen et al., *IEEE Photon.Technol.Lett.* **1995**, 7, 360
- ¹²⁴ K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, S.P.Duttgupta e P.M.Fauchet, *Nature*,
- ¹²⁵ S. Mittler-Neher, A. Otomo, G.I.Stegeman, C.Bosshard, W.H.G.Horsthuis, G.R.Möhlmann, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 463
- ¹²⁶ H.Schwoerer, D.Erni, A.Rebane, U.P.Wild, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 457
- ¹²⁷ H. Ahari, C.L.Bowes, T.Jiang, A.Lough, G.A.Ozin, R.L.Bedard, S.Petrov e D.Young, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 375
- ¹²⁸ M.C.Lonergan, E.J.Severin, B.J.Doleman, S.A.Beaber, R.H.Grubbs, N.S.Lewis, “Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black-Polymer Resistors”, *Chem. Mat.***1996**, 8, 2298.
- ¹²⁹ Esta é uma frente de pesquisa extremamente ativa, em todo o mundo. Na última reunião anual da SBQ foram apresentadas quatro comunicações, sobre este assunto.
- ¹³⁰ Evidenciado pela expressão “o leite das crianças”, de uso muito disseminado.
- ¹³¹ O fato de se reciclar plásticos no Brasil, em grande escala, é determinado por alguns fatores importantes: uma histórica falta de matérias-primas, particularmente nos anos 50-80; a disponibilidade de mão de obra barata (“catadores” e “separadores”); o baixo nível de exigência do consumidor.
- ¹³² Miguel Zorrozuza Ibarlucea (Companhia Vidraria Santa Marina), contribuição ao workshop sobre prospectiva do subprograma de materiais do PADCT, 1996
- ¹³³ S. Menchen, B.Johnson, M.A.Winnik e Bai Xu, *Chem. Mat.***8**, 2205 (1996)