

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO À NANOTECNOLOGIA

Rafaela C. Sanfelice,¹ Adriana Pavinatto,² Daniel S. Corrêa³

1.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE A NANOTECNOLOGIA E NANOCI- ÊNCIA

A possibilidade de se manipular e controlar coisas “muito pequenas” foi vislumbrada há mais de seis décadas pelo físico norte-americano Richard Feynman (ganhador do prêmio Nobel de Física em 1985), em sua seminal palestra ministrada durante o encontro da Sociedade Americana de Física em Pasadena, Estados Unidos. Nessa palestra, Feynman conjecturou que não haveria limites físicos para, por exemplo, se escrever na cabeça de um alfinete, sugerindo que “havia muito espaço lá embaixo”.¹ Apesar da manipulação da matéria na escala atômica ou nanométrica já existir, sua comprovação experimental esbarrava na necessidade do desenvolvimento de técnicas avançadas de microscopia que permitissem a visualização e a manipulação de átomos e moléculas e seus arranjos. Em 1974 o professor Norio Taniguchi associou o conceito “nano” à tecnologia, época em que já havia se tornado possível a obtenção de materiais

1 Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG

2 Instituto Científico e Tecnológico, Universidade Brasil, São Paulo, SP

3 Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

na escala nanométrica, devido principalmente à evolução dos microscópios eletrônicos.²

De fato, um dos feitos mais importantes para o desenvolvimento da nanociência foi a invenção, em 1981, do microscópio de tunelamento por varredura (STM, do inglês *scanning tunneling microscope*) pelos cientistas Gerd Binnig e Heinrich Rohrer na IBM de Zurich, Suíça. A descoberta permitiu o imageamento bidimensional de superfícies condutoras com resolução atômica, e ambos os pesquisadores foram agraciados com o prêmio Nobel de Física em 1986 pela importante descoberta.¹ Alguns anos depois, Binnig e colaboradores desenvolveram o microscópio de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscope*), que não demandava utilização de corrente elétrica no imageamento e possibilitava varrer qualquer tipo de superfície, fosse ela condutora elétrica ou não.³ Desde então, muito se tem avançado no desenvolvimento de técnicas e tecnologias empregadas na formação e caracterização de diversos tipos de nanoestruturas, bem como em investigações sobre muitas de suas interessantes propriedades e potenciais aplicações, em áreas diversas como eletroeletrônica, medicina, agricultura e pecuária e meio ambiente. Nesse contexto, dois termos são conhecidos e vêm sendo cada vez mais difundidos em nosso cotidiano: a **nanociência** e a **nanotecnologia**. Enquanto a nanociência diz respeito ao estudo e conhecimento dos fenômenos que envolvem a manipulação, seja no desenho, controle e modificação dos materiais nas diferentes escalas (atômica, molecular e macromolecular), estando relacionada às diversas áreas do conhecimento (engenharia, física, química, biologia, eletrônica, computação, medicina), a nanotecnologia diz respeito à produção, caracterização e aplicação dos nanomateriais nas mais diferentes áreas.^{4,5} Sendo assim, nanociência e nanotecnologia objetivam a compreensão, o controle e aplicação da matéria na escala nanométrica.

1.2 A ESCALA NANOMÉTRICA

Segundo a normativa ISO TS 27687, publicada em 2008,⁶ são considerados nanomateriais os objetos que possuem ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (1-100 nm). Assim, a nanociência compreende o estudo dos materiais na escala nanométrica enquanto a nanotecnologia refere-se ao emprego tecnológico destes materiais. A nanotecnologia também relaciona a capacidade de se trabalhar a nível atômico ou molecular, para se criar grandes estruturas com elevada organização, visando produzir novos materiais e dispositivos com propriedades únicas. Desse modo, antes de nos aprofundarmos no assunto, é importante tentarmos visualizar o quão pequeno é um nanomaterial. Para facilitar esse entendimento, vejam a interessante comparação feita pelo pesquisador Michael Hochella:⁷ “Se você tentar encontrar uma nanopartícula na superfície de uma bola de futebol, será tão difícil quanto encontrar uma bola de futebol na superfície da Terra”. Essa afirmação está ilustrada na Figura 1.1(a), a qual compara a razão entre os diâmetros de uma nanopartícula (de diâmetro 4 nm) com o de uma bola de futebol, e desta com o diâmetro do planeta Terra. Adicionalmente, a Figura 1.1(b) mostra as dimensões de alguns objetos conhecidos em

escala nanométrica, lembrando que 1 nanômetro equivale a um bilionésimo do metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

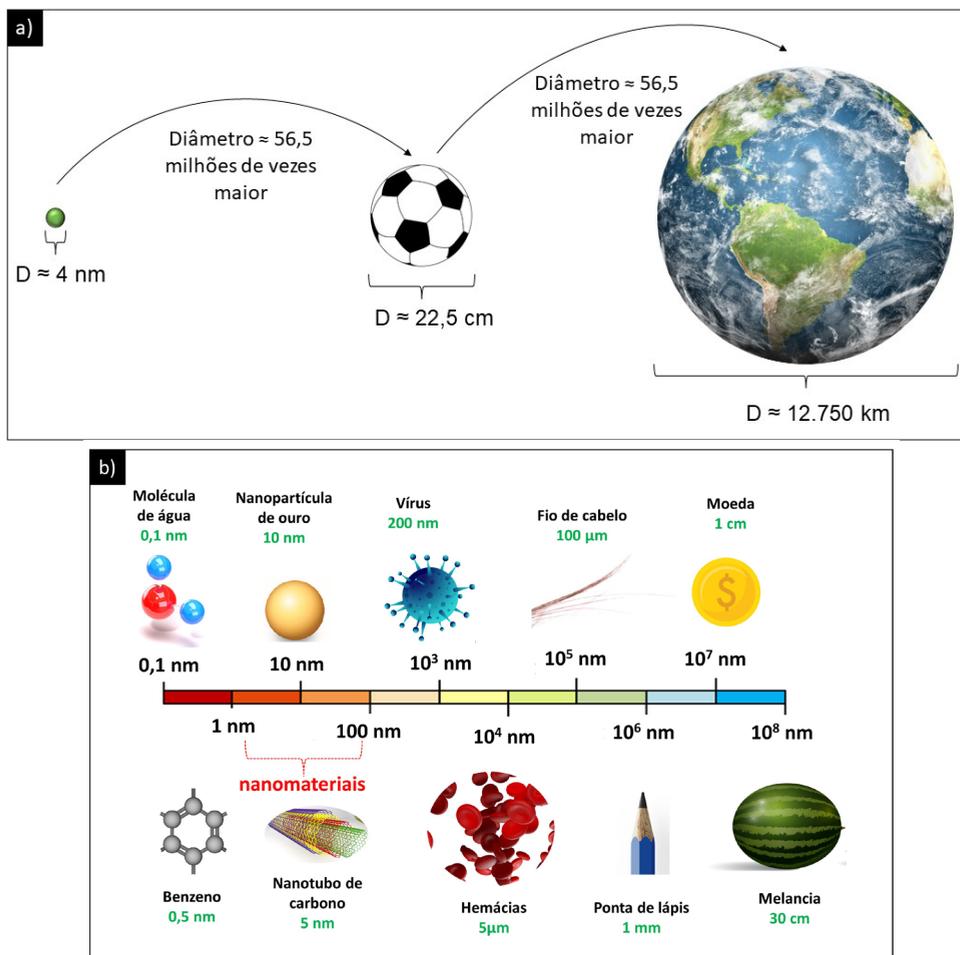


Figura 1.1 – (a) Comparação do tamanho de uma nanopartícula com uma bola de futebol, e desta com o planeta Terra, para entendermos quão pequenos são os objetos na escala nanométrica. (b) Dimensões de objetos conhecidos em escala nanométrica.

Materiais na escala nanométrica podem apresentar propriedades físicas (por exemplo, propriedades elétricas ou magnéticas) e químicas (por exemplo, propriedade catalíticas) bastante diferentes daquelas apresentadas pelo material de mesma composição na escala micro - ou macroscópica. Essas propriedades são modificadas devido, principalmente, ao aumento da razão da área de superfície do material em relação ao seu volume, conforme ilustrado na Figura 1.2. Nessa figura é mostrado um cubo com arestas de 1 cm e, portanto, com uma área de superfície total de 6 cm^2 e volume de 1 cm^3 . Ao se dividir esse cubo em cubos menores, com arestas de 1 mm, o volume é mantido, mas a área total de superfície aumenta para 60 cm^2 . Agora, se esse cubo for

dividido em cubinhos ainda menores, com arestas de 1 nm, então a área total de superfície atingirá 60.000.000 cm². Observe que, apesar do volume total ser mantido (1 cm³), quando o material é dividido em pedaços menores, tem-se um aumento acentuado da relação área de superfície/volume, especialmente quando as dimensões do cubo se aproximam da escala nanométrica. Esse enorme aumento da porcentagem de átomos na superfície do material é um dos fatores responsáveis pelas propriedades diferenciadas dos materiais na nanoescala. Quando a razão área de superfície/volume é elevada, ocorre um aumento na energia da superfície do material, tornando-o mais reativo, já que os átomos presentes na superfície apresentam menor número de coordenação, o que os leva a uma menor estabilidade e maior reatividade em comparação com os átomos do seu interior.

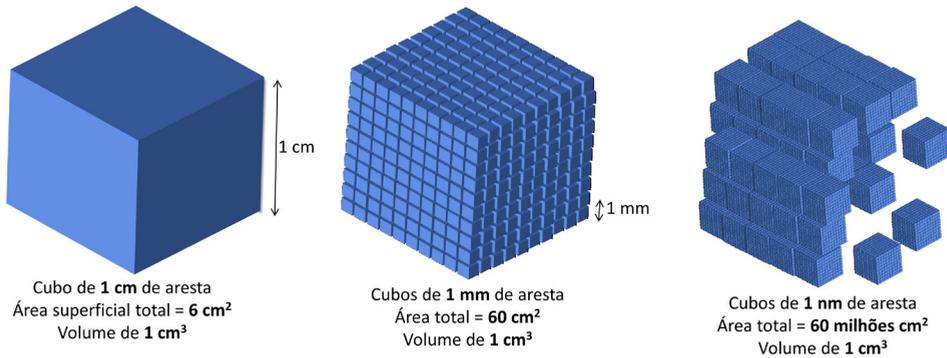


Figura 1.2 – Representação do drástico aumento da razão área de superfície/volume de um cubo originalmente de 1 cm de aresta, dividido em cubos menores de 1 mm e de 1 nm de aresta. Em todos os casos o volume total é mantido como 1 cm³.

Além da elevada área de superfície, nanoestruturas com diâmetros muito pequenos (geralmente menores que 10 nm) podem se comportar como pontos quânticos,⁸ ou seja, como átomos isolados e, por isso, podem assumir níveis discretos de energia, com um aumento do *bandgap* do material.⁹

1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

Nanomateriais podem ser classificados com base nas dimensões do material que se encontra na escala macrométrica (ou das dimensões que não estão na escala nanométrica),¹⁰ conforme mostrado a seguir e ilustrado na Figura 1.3:

- Nanomateriais de zero-dimensão (0D): todas as dimensões do material (x, y, z) se encontram na escala nanométrica, como no caso das nanopartículas e os pontos quânticos (do inglês *quantum dots*).

- Nanomateriais de uma dimensão (1D): o material apresenta uma dimensão fora da escala nanométrica, como no caso de nanofibras, nanotubos e nanofios.

- Nanomateriais de duas dimensões (2D): materiais nos quais duas de suas dimensões estão fora da escala nanométrica, como no caso dos filmes finos.

- Nanomateriais de três dimensões (3D): materiais formados pelo arranjo de nanoestruturas 0D, 1D e 2D, ou estruturas porosas 3D, cujo formato atinge dimensões micro/macrométricas, mas que preservam a estrutura nanométrica dos seus constituintes. Exemplos incluem dispersões de nanopartículas, feixes de nanofibras e nanotubos ou, ainda filmes finos contendo várias camadas.

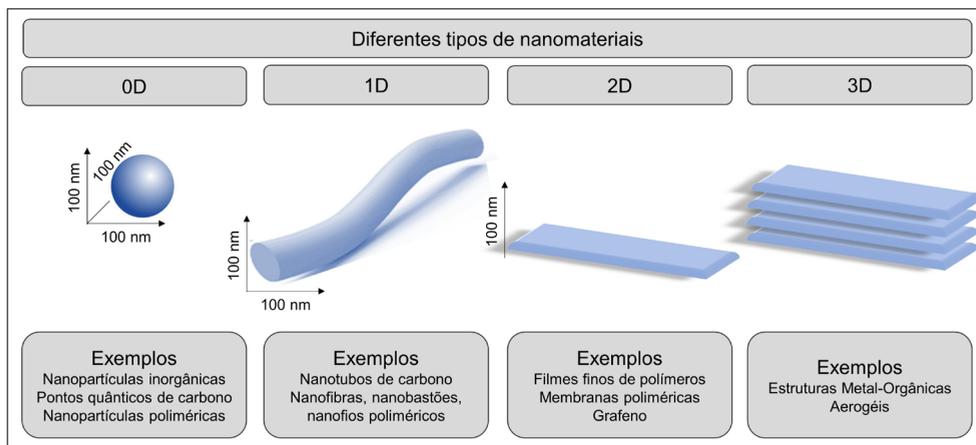


Figura 1.3 – Representação de nanomateriais classificados com Zero-dimensão (0D), Uma-dimensão (1D), Duas-dimensões (2D) e Três-dimensões (3D).

1.3.1 PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS

A produção de nanomateriais pode ser realizada a partir de duas abordagens principais, conhecidas como métodos “*bottom-up*” (de baixo para cima) e “*top-down*” (de cima para baixo). As técnicas que utilizam a abordagem “*bottom-up*” consistem na produção de nanoestruturas construídas átomo a átomo, ou molécula por molécula, ou mesmo através de aglomerados de átomos ou moléculas. São exemplos de técnicas com essa abordagem as diferentes sínteses químicas, técnicas que visam a auto-organização dos átomos e moléculas e técnicas que visam a organização determinada de moléculas e átomos. Já as técnicas com abordagem “*top-down*” têm a perspectiva de obtenção de nanomateriais a partir do material na escala macroscópica, ou seja, a produção a partir do “macro para o nano”. São exemplos de técnicas dessa abordagem o processo de moagem, as técnicas fotolitográficas e de engenharia de precisão.^{5,11} A Figura 1.4 representa esquematicamente dois tipos de processo de formação de nanoestruturas, enquanto a Tabela 1.1 apresenta algumas das principais técnicas utilizadas para formação de nanoestruturas por rotas *top-down* e *bottom-up*. Essas abordagens são utilizadas para fabricação de nanomateriais 0D, 1D, 2D e 3D.

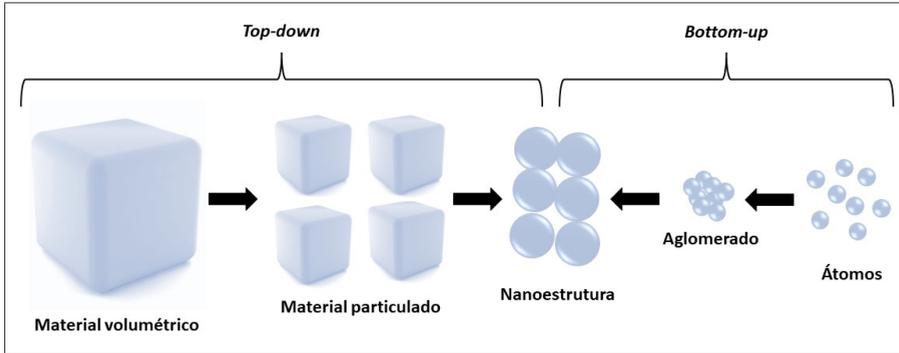


Figura 1.4 – Representação esquemática da produção de nanoestruturas através dos processos “*bot-tom-up*” e “*top-down*”.

Tabela 1.1 – Métodos comuns de nanoestruturação^{5,12–20}

Técnicas com abordagem “ <i>Top-down</i> ”		Técnicas com abordagem “ <i>Bottom-up</i> ”	
Litografia ^{13,14}	Fotolitografia	Técnicas na fase vapor	Técnicas de deposição:
	Litografia por feixe de elétrons (geração de máscaras)		Epitaxia de fase de vapor
	Litografia por imersão		Deposição química de vapor de metal orgânico
	Litografia por ultravioleta extrema (raio-X suave)		Epitaxia de feixe molecular
	Litografia de raio-X		Deposição química de vapor assistida por plasma
	Litografia por feixe de elétrons		Deposição por camada atômica (ALD)
	Litografia por feixe de íons focalizado		Deposição de laser pulsado
	Litografia de impressão <i>step-and-flash</i>		Pulverização (<i>sputtering</i>)
Corrosão (<i>Etching</i>) ¹⁵	Litografia suave (<i>soft</i>)	Técnicas de deposição na fase líquida	Evaporação
	Corrosão “úmida” (<i>Wet Etching</i>)		Síntese por chama
	Corrosão a seco (<i>Dry Etching</i>)		Descarga por arco
	Corrosão iônica reativa		
	Corrosão por plasma		
Ablação por laser ¹⁶	Espiramento (<i>sputtering</i>)	Técnicas de automontagem ²⁰	Precipitação
	Eletr deposição (<i>electrospinning</i>) ^{17,18}		Síntese solvotérmica
Moagem ¹⁹	Moagem mecânica		Síntese sonoquímica
	Moagem criogénica		Irradiação por micro-ondas
	Ligação mecânico-química		Micela reversa
			Eletr deposição
			Automontagem eletrostática
			Monocamadas automontadas (<i>Self-assembled monolayers</i> – SAMs)
		Filmes Langmuir-Blodgett	

1.3.2 NANOMATERIAIS 0D

Dentre os nanomateriais 0D, podemos destacar os pontos quânticos e as nanopartículas de diferentes composições, formatos e tamanhos. Assim como as nanopartículas metálicas e cerâmicas, as nanopartículas poliméricas apresentam preferencialmente formato esférico, porém também é possível obter nanopartículas na forma cúbica e poligonal, podendo ser amorfas, uni ou policristalina.⁹ Além de pontos quânticos e nanopartículas, podemos também classificar como nanomateriais poliméricos 0D aqueles formados a partir de compósitos. Estes são formados pela combinação de materiais de diferentes naturezas, que apresentam propriedades otimizadas quando comparadas com os materiais constituintes individuais (maiores detalhes serão fornecidos no Capítulo 4).

1.3.3 NANOMATERIAIS 1D

Nanomateriais 1D são representados principalmente por nanofibras, nanotubos, nanobastões e nanofios. Os nanomateriais poliméricos 1D são representados, principalmente, pelas nanofibras que podem ser encontradas na natureza, formadas por polímeros naturais, como colágeno, celulose e fibroína, ou podem ser obtidas a partir de polímeros sintéticos empregando-se diferentes técnicas de fabricação. O diâmetro das nanofibras depende da natureza do polímero, se é natural ou sintético, e do método de produção, bem como das condições empregadas em seu processamento. Podemos encontrar nanofibras de diâmetro muito pequeno, e fibras com diâmetros de vários micrômetros (neste último caso, a fibra não é considerada uma nanofibra, mas sim uma microfibras). As nanofibras sintéticas podem ser obtidas por diferentes técnicas, conforme ilustrado na Figura 1.5. Maiores detalhes do processo de produção de nanofibras serão fornecidos no Capítulo 6, com ênfase nas fibras produzidas por eletrospinning, devido à versatilidade do processo e à possibilidade de utilização de vários polímeros.

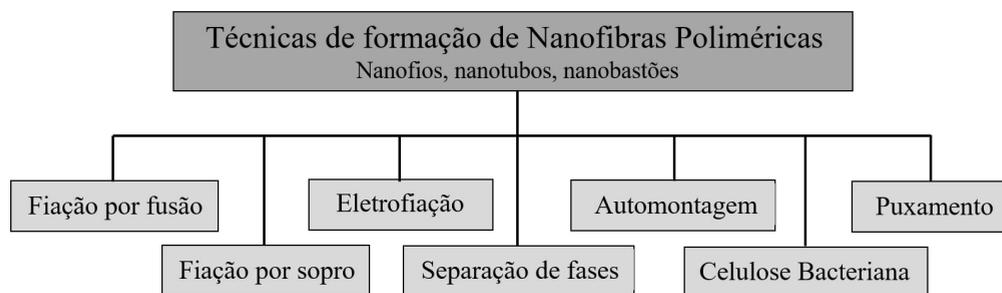


Figura 1.5 – Diferentes técnicas utilizadas para a obtenção de nanofibras poliméricas.

1.3.4 NANOMATERIAIS 2D

Nanomateriais 2D são principalmente representados pelos filmes finos, que apresentam geralmente a espessura na escala nanométrica. Devido às suas propriedades únicas, os filmes finos de polímeros despertam grande interesse em diferentes áreas de pesquisa. Muitos estudos observaram que esses filmes exibem propriedades singulares quando comparados aos materiais na macroescala, como redução no grau de cristalinidade na temperatura de transição vítrea, por exemplo. Existem muitos métodos para a produção de filmes finos, cada um com suas próprias vantagens e limitações. As diferentes técnicas estão resumidas na Figura 1.6, e serão detalhadas nos Capítulos de 8 a 12. O princípio básico de funcionamento de todas as técnicas é produzir um filme homogêneo em um substrato que pode estar em diferentes orientações, podendo ser plano ou não. Cada técnica de formação de filme fino possui seu próprio método de formação com diferentes aparatos experimentais e de controle da espessura do filme.

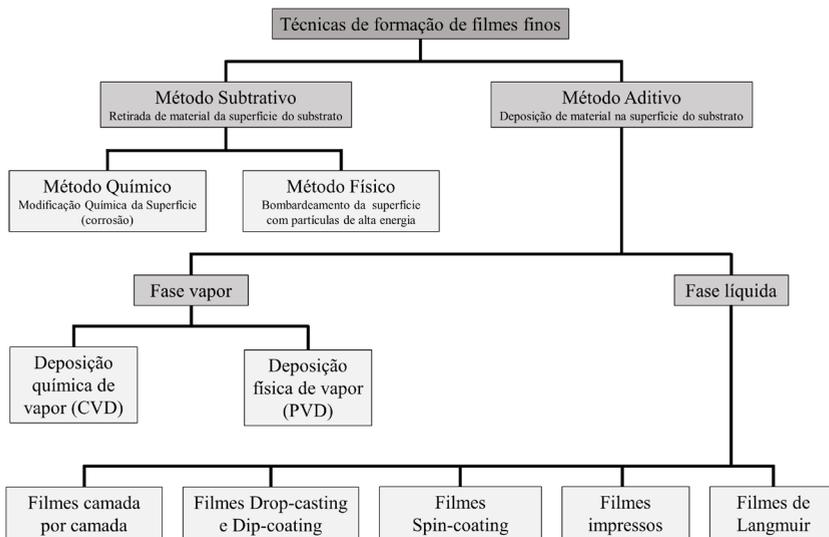


Figura 1.6 – Representação das diferentes técnicas utilizadas para a obtenção de filmes finos.

1.3.5 NANOMATERIAIS 3D

Algumas definições sugerem a inclusão de mais uma classificação de nanomateriais, chamada de nanomateriais 3D. Essa definição pode inicialmente induzir ao erro de se imaginar que se as três dimensões do material se encontram fora da escala nanométrica, e que, portanto, ele não seria considerado um nanomaterial. Contudo, essa classificação engloba os materiais formados por diferentes camadas de materiais nanométricos, ou seja, os nanomateriais 3D, que, diferentemente dos materiais macro/micrométricos, mantém a estrutura na nanoescala de seus constituintes. Por exemplo, no caso de filmes finos, podemos obter diferentes números de camadas altamente organizadas (cada uma em escala nanométrica), mas com espessura final do material resultante em escala micrométrica. Portanto, para classificar esses tipos de materiais formados por várias camadas em escala nanométrica, mais especificamente filmes finos multicamadas, utilizaremos o termo nanomaterial 3D.

1.4 PROPRIEDADES DOS NANOMATERIAIS

Materiais que não apresentam nenhuma dimensão na escala nanométrica frequentemente são chamados de material volumétrico, uma tradução do termo usado em inglês (*bulk material*). No material volumétrico, as propriedades físicas são independentes do tamanho e do formato do material, diferentemente do que ocorre nos nanomateriais, para os quais as propriedades químicas, elétricas, mecânicas e ópticas têm relação direta com o tamanho e com a forma do material. Uma relação resumida

das propriedades de nanomateriais e dos materiais volumétricos pode ser vista na Figura 1.7.

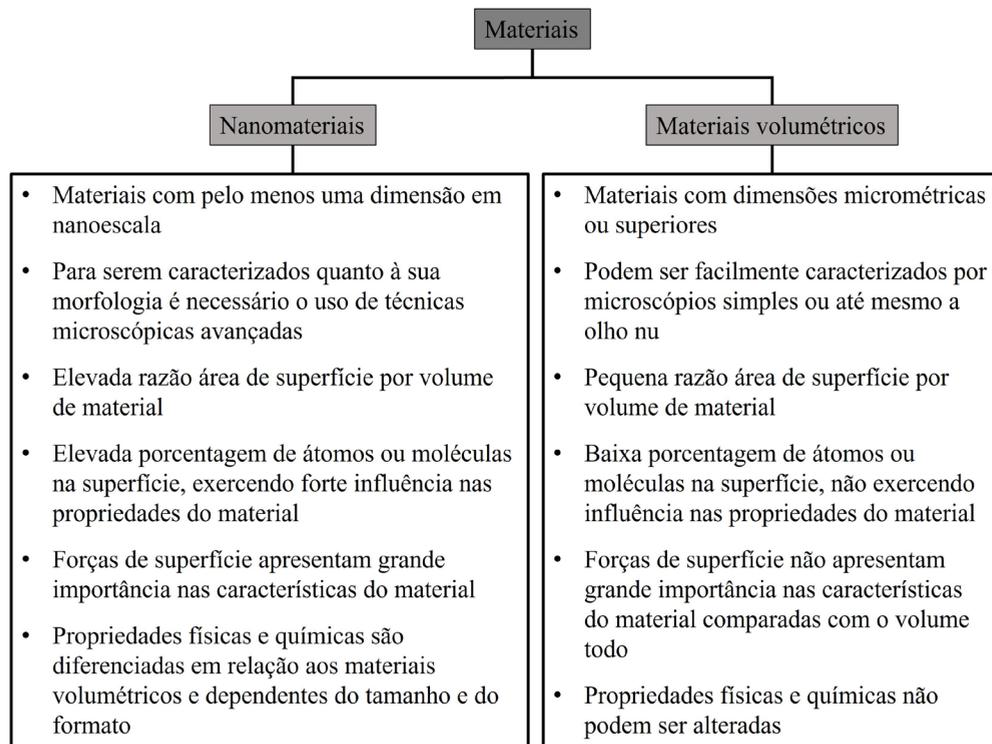


Figura 1.7 – Propriedades gerais de nanomateriais em comparação com materiais volumétricos.²¹

1.4.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS – REATIVIDADE

Como visto nas seções anteriores, nanomateriais apresentam elevada razão área de superfície por volume e, conseqüentemente, uma maior densidade de átomos são encontrados na sua superfície em comparação com o interior. Isso implica no aumento da reatividade desses materiais, e conseqüente menor estabilidade química, fazendo com que esses materiais sejam mais facilmente degradados ou oxidados quando expostos a, por exemplo, luz, temperatura, outros compostos químicos etc. Essa reatividade característica dos nanomateriais, aliada à possibilidade de manipulação da sua morfologia, faz com que eles sejam amplamente empregados como catalisadores. A densidade de átomos na superfície do material influencia suas propriedades, e quanto menor for a partícula, maior será a concentração de átomos presentes na superfície.²² Logo, pode-se considerar que o aumento da reatividade é devido a uma somatória de fatores, pois uma partícula pequena apresenta uma área de superfície específica (área reacional) maior e também uma menor barreira de difusão, graças ao pequeno diâmetro das partículas. Isso leva a um favorecimento da cinética da reação,

fazendo com que transformações químicas aconteçam sob condições mais amenas. Nanopartículas metálicas, por exemplo, experimentam mudanças significativas em suas propriedades catalíticas quando comparadas aos materiais de mesma composição na macroescala.²³

Átomos presentes no interior das partículas apresentam-se rodeados, por todos os lados, por átomos da mesma partícula, e isso faz com que as forças sejam igualmente atrativas em todas as direções, diferentemente do que ocorre com os átomos da superfície, que se encontram apenas rodeados parcialmente por átomos semelhantes, como ilustrado na Figura 1.8. Nesse último caso, esse “desequilíbrio” origina uma força resultante atrativa direcionada para o interior da partícula, relacionada à energia livre de superfície. Essa energia é a responsável, por exemplo, pela formação de gotas esféricas em líquidos (tensão superficial), numa tentativa de se minimizar a área de contato da superfície e balancear essa força resultante. Por esse mesmo motivo, é mais comum se encontrar nanopartículas esféricas do que com outros formatos. Defeitos cristalográficos também podem estar presentes na superfície das nanopartículas e podem resultar em arranjos irregulares de átomos ou moléculas na superfície do cristal, criando ligações incompletas para os átomos em torno dos defeitos, alterando assim a reatividade nessa região. Esses defeitos podem ser representados por um arranjo irregular de alguns átomos ou por vacâncias.

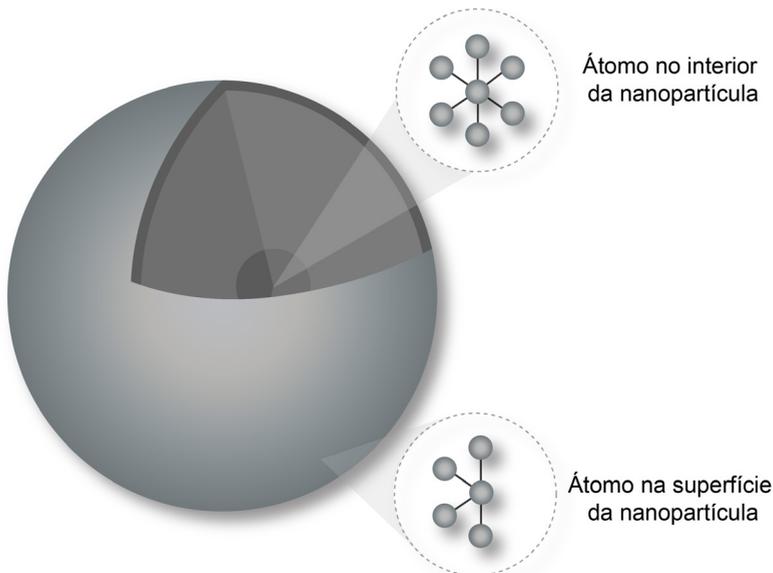


Figura 1.8 – Ilustração das forças atuantes em átomos localizados na superfície e no interior de uma nanopartícula.

1.4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Algumas propriedades ópticas como absorção, emissão, reflexão e transmissão são consideravelmente dependentes da estrutura eletrônica do material. Essa por sua vez, é dependente da composição, do tamanho e da morfologia do material. As propriedades ópticas dependentes do tamanho do material apresentam a contribuição de dois fatores: do espaçamento dos níveis de energia (efeito quântico) e da ressonância plasmônica de superfície,²⁴ detalhados a seguir.

Quando um material absorve luz, os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução e, ao retornar para seu nível de energia original, parte dessa radiação pode ser emitida na forma de luz, gerando os efeitos de luminescência. A energia necessária para que o elétron passe de uma banda de valência para uma banda de condução é determinada pelo espaçamento energético entre essas duas bandas, isto é, do *bandgap* de energia do material. Sabe-se que o *bandgap* aumenta com a diminuição do tamanho das partículas,^{25,26} em particular para nanomateriais formados por materiais semicondutores ou condutores. Assim, a absorção e emissão de luz em certos comprimentos de onda dependem fortemente do tamanho e da forma desses nanomateriais devido a esses efeitos de confinamento quântico.

Quando uma partícula metálica ou semicondutora apresenta dimensões menores que o comprimento de onda da radiação incidindo sobre este material, pode-se observar o fenômeno óptico chamado de ressonância de plasmon de superfície (do inglês *Surface Plasmon Resonance (SPR)*), ilustrado na Figura 1.9. Isso se deve ao tamanho diminuto das partículas, cujo comportamento se assemelha ao de átomos isolados, nos quais os elétrons da superfície são facilmente perturbados pela radiação incidente. Especificamente, quando um campo eletromagnético incide na nanopartícula, seus elétrons livres se deslocam no sentido contrário desse campo, formando um dipolo elétrico na partícula, como observamos na Figura 1.9. Esse dipolo elétrico induz à formação de um campo elétrico na partícula, que será o responsável por restabelecer o equilíbrio de cargas. A combinação dessas duas forças – a força de indução do dipolo elétrico e a força do campo elétrico restaurador – gera a ressonância plasmônica.²⁷ A intensidade da ressonância plasmônica de superfície resultante é diretamente proporcional ao número de elétrons excitados na partícula (e, por consequência, ao número de átomos de superfície) e à constante dielétrica do meio. Nanopartículas de metais (como ouro e prata) podem apresentar modos de plasma em que os elétrons livres no material ressoam em uma frequência que depende da composição, tamanho e do formato da partícula²⁵ com grande variação de cores, praticamente ao longo de todo o espectro visível.

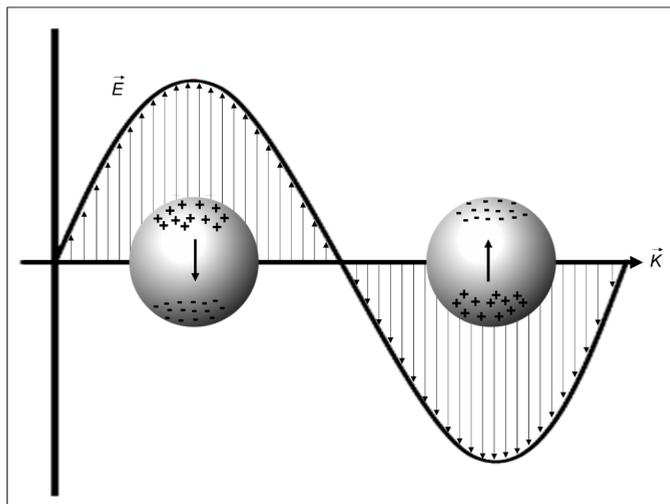


Figura 1.9 – Representação da origem de um dipolo elétrico induzido em uma nanopartícula metálica na presença de um campo eletromagnético.²⁸

1.4.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Assim como nos materiais convencionais, as propriedades elétricas de nanomateriais estão associadas ao transporte de elétrons, mais especificamente, aos portadores de carga. No caso dos nanomateriais, contudo, as propriedades elétricas são também fortemente influenciadas pelo tamanho e formato dos mesmos, como já mencionado no caso do efeito de confinamento quântico.²⁹ De uma forma geral, semicondutores nanoestruturados tendem a apresentar menor condutividade elétrica comparados com sua contraparte na macroescala, devido ao aumento do *bandgap* à medida que ocorre a diminuição das dimensões das partículas, mas outros efeitos podem também influenciar a condutividade.^{30,31}

Na Figura 1.10 estão representadas as bandas de valência e de condução de materiais condutores, semicondutores e isolantes, genericamente representados, bem como da dependência do *bandgap* com o tamanho da partícula.³⁰ Um material metálico apresenta uma região de sobreposição entre as bandas de valência e de condução (em alguns casos, a banda de valência pode ser semipreenchida), indicando que os elétrons da banda de valência não precisam de muita energia para ocuparem a banda de condução, tornando esses materiais bons condutores elétricos. No caso de nanomateriais, ocorre a formação de níveis de energia dentro dos orbitais de valência e de condução, representados por linhas na Figura 1.10, e também a formação de uma região de *bandgap*. Para um elétron ocupar um dos níveis de energia da camada de condução do material, ele precisa adquirir uma certa quantidade de energia para superar a energia do *bandgap*. Logo, quanto maior for o *bandgap* do material, menor a sua condutividade elétrica.

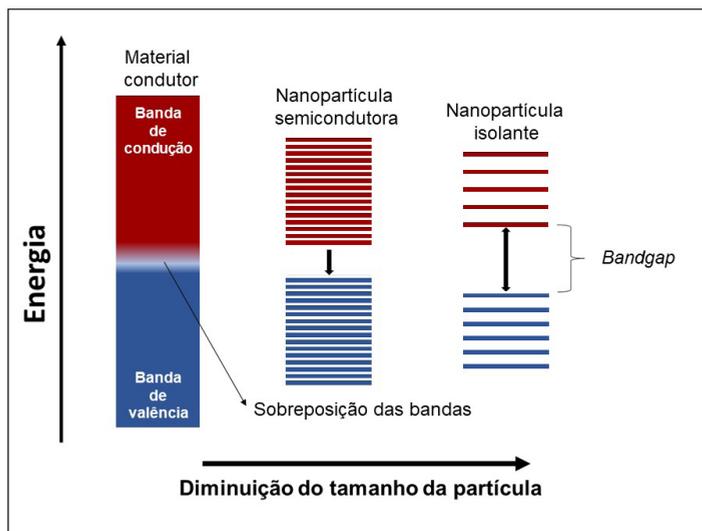


Figura 1.10 – Representação das bandas de valência e de condução de materiais condutores, e de semicondutores e isolantes e da dependência do *bandgap* com o tamanho da partícula.

Importante mencionar que a discussão apresentada é válida para nanomateriais 0D. Para nanomateriais 1D ou 2D, a condutividade elétrica pode até aumentar com a diminuição do tamanho pois, dito de forma resumida, a redução nas dimensões do material pode ocasionar a diminuição de defeitos em sua estrutura, levando a aumento da condutividade elétrica do material.³¹

1.4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Devido à elevada área de superfície específica, muitos nanomateriais podem apresentar melhora nas propriedades mecânicas, em comparação com os materiais volumétricos, devido à redução na probabilidade da existência de defeitos em suas nanoestruturas. Isso é válido especialmente para nanomateriais 1D (como nanofios e nanowhiskers). Nesse contexto, uma estratégia para melhorar as propriedades mecânicas de matrizes poliméricas é através da adição de nanomateriais inorgânicos formando nanocompósitos, e que será mais detalhado no Capítulo 4. Por exemplo, a adição de nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2) em matriz de poliuretano acrílico melhora as propriedades mecânicas do polímero, principalmente a sua dureza, resistência ao impacto, abrasão e adesão. No entanto, a adição de uma maior concentração de SiO_2 à matriz polimérica pode reduzir suas propriedades mecânicas, pois a presença de SiO_2 pode diminuir as interações polímero-polímero.^{21,32} Em outro trabalho, verificou-se que a adição de nanotubos de carbono à uma matriz polimérica de policaprolactona (PCL) aumentou o módulo de elasticidade e a resistência à tração do compósito em comparação ao polímero puro.

1.5 CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS

O desenvolvimento de um novo material com propriedades desejadas exige um amplo estudo e conhecimento das rotas empregadas na sua síntese e/ou processamento. Tão importante quanto conhecer os mecanismos de obtenção de um novo material é caracterizá-lo adequadamente, a fim de se obter informações quanto à sua estrutura, composição química e propriedades. No caso de materiais em escala nanométrica, além das caracterizações usualmente empregadas para os demais tipos de materiais, é necessário obter informações a respeito de suas dimensões, forma e suas propriedades de superfície, as quais afetam fortemente o desempenho final. Por isso, a determinação com acurácia das propriedades dos nanomateriais é de extrema importância e exige o emprego de diferentes técnicas capazes de avaliar as propriedades na nanoescala.^{33,34} As técnicas mais comumente utilizadas para determinar a distribuição de tamanho de nanomateriais e suas respectivas faixas de medição confiáveis estão listadas na Tabela 1.2. As técnicas de microscopia listadas a seguir são também utilizadas para avaliar a existência de aglomerado de nanoestruturas (especialmente de partículas). Como dito anteriormente, o desenvolvimento e domínio dessas técnicas foi um marco importante na nanotecnologia/nanociência, pois permitiu a visualização e consequente manipulação de átomos e moléculas, possibilitando grande desenvolvimento na área.

Tabela 1.2 – Principais técnicas utilizadas para a determinação do tamanho de nanomateriais.³⁵

Método (abreviação)	Faixa de medição
Microscopias eletrônicas de varredura (SEM) ou transmissão (TEM)	A partir de 1 nm
Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	5 – 500 nm
Microscopia de Força atômica (AFM)	A partir de 1 nm
Difração de raio X (XRD)	A partir de 1 nm

O último capítulo desse livro (Capítulo 15) se destina à discussão das principais técnicas empregadas na caracterização de materiais na nanoescala. Desse modo, neste capítulo iremos descrever sucintamente a importância de algumas caracterizações e citar as principais técnicas usadas para cada objetivo. Para evitar resultados e classificações incorretas na hora de se caracterizar os nanomateriais, deve-se dar atenção especial ao preparo das amostras que serão analisadas, seguindo a preparação recomendada para cada técnica específica.

1.5.1 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE DIÂMETRO E ESPESSURA

Como visto ao longo deste capítulo, o grande diferencial dos materiais na nanoescala, comparado aos materiais convencionais, é a escala em que se encontram suas estruturas. Por essa razão, não se pode caracterizar completamente um nanomaterial se não quantificarmos suas dimensões, seja no diâmetro e formato de nanopartículas

e nanofibras, na espessura de filmes finos ou da presença de organização molecular (materiais nanoestruturados). Algumas técnicas podem ser aplicadas com esse propósito, incluindo o espalhamento dinâmico de luz (do inglês DLS – *Dynamic Light Scattering*) e as microscopias eletrônicas e de força atômica. O DLS é uma técnica rápida, fácil e não destrutiva, que usa um feixe de luz monocromático, como um laser, para medir o espalhamento de luz e correlacionar com o tamanho das nanopartículas dispersas em solução ou suspensão. As técnicas microscópicas são importantes para examinar e visualizar detalhes estruturais de nanomateriais, permitindo a visualização de nanoestruturas, estruturas presentes dentro das nanoestruturas ou em sua superfície, dependendo da técnica utilizada e das características da amostra.³⁶ Diferente da microscopia óptica, onde se utiliza fonte de luz visível e lentes ópticas para produzir imagens ampliadas na escala micrométrica, a microscopia eletrônica utiliza feixes de elétrons acelerados e lentes eletrostáticas ou eletromagnéticas para gerar imagens de alta resolução, alcançando a escala atômica.

Já a técnica de microscopia de força atômica (AFM) se baseia na varredura da superfície de uma amostra empregando uma sonda (agulha de dimensões nanométricas) a fim de obter a imagem topográfica com resolução a nível atômico, e também pode fornecer informações relacionadas às propriedades mecânicas e físico-químicas da superfície investigada. Essa técnica foi utilizada por um grupo de pesquisadores para obter a imagem de uma molécula orgânica contendo ligações de hidrogênio, conforme mostra a Figura 1.11.³⁷ Na imagem, observamos que as linhas mais intensas são referentes às ligações covalentes da molécula, e as linhas mais suaves são as ligações de hidrogênio. Trabalhos como esse levantaram discussões na comunidade científica a respeito da ligação de hidrogênio, fortalecendo a hipótese de que esse tipo de ligação na verdade seria uma ligação primária.³⁸ Sem adentrar no mérito dessa discussão, o importante é notar o nível de detalhamento que essas técnicas permitem visualizar, sendo fundamentais para a completa caracterização dos materiais. Recentemente, uma nova técnica denominada pticografia de elétrons foi desenvolvida para superar limitações das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, alcançando resolução recorde na visualização de átomos. Segundo os autores,³⁹ a resolução alcançada possibilita novas perspectivas científicas, uma vez que pode-se descobrir onde estão os átomos de um material de maneira específica e fácil.³⁹

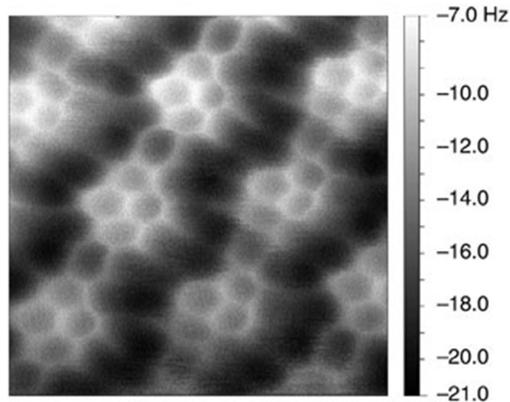


Figura 1.11 – Imagem obtida por AFM de uma molécula orgânica cíclica, onde podemos ver claramente as ligações covalentes e as ligações de hidrogênio. Figura reimpressa com a autorização da referência.³⁷

1.5.2 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E CARGAS DE SUPERFÍCIE

As propriedades elétricas dos nanomateriais podem ser analisadas pela resistência e/ou condutividade elétrica dos mesmos usando instrumentos como um multímetro digital, um medidor de impedância, uma sonda de quatro pontas, e um componente semicondutor isolante de metal.⁴⁰

Para os nanomateriais em solução coloidal, a carga elétrica superficial das nanopartículas é um dos parâmetros mais importantes na determinação das suas propriedades. A carga superficial afeta a estabilidade da dispersão e o estado de agregação das partículas. Quando apresentam alta carga superficial positiva ou negativa, as partículas tendem a se repelir e formar uma dispersão coloidal mais estável, enquanto as partículas com baixa carga superficial tendem a se aglomerar e precipitar. Essa carga superficial pode ser determinada indiretamente por medições do potencial zeta. Nanopartículas com carga positiva ou negativa em sua superfície atraem uma fina camada de contraíons fortemente unidos em sua superfície, formando a camada Stern.⁴¹ Essa camada, por sua vez, é cercada por uma outra camada de íons, mas sendo estes fracamente associados. Assim, essas duas camadas formam a chamada dupla camada elétrica. Conforme a partícula se move devido à difusão Browniana ou a forças externas, um gradiente é criado entre os íons na camada difusa que se movem com a nanopartícula e aqueles que permanecem no meio de dispersão. O potencial elétrico nesse limite é chamado de potencial zeta e está relacionado à carga superficial da nanopartícula. A utilização do potencial zeta na determinação da carga superficial será discutida no Capítulo 14.

1.5.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICA E ESTRUTURAL

As técnicas comumente usadas para realizar a caracterização óptica de nanomateriais são as espectroscopias de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e de luminescência. Já as propriedades relacionadas à estrutura química dos materiais são comumente avaliadas por técnicas como espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS, do inglês *X-ray photo electron spectroscopy*) e espectroscopia Raman, através da atribuição das bandas referentes aos grupos/ligações químicas formadoras do material. Tais técnicas também podem ser utilizadas para determinação de interações entre diferentes nanomateriais, sendo atribuídas através do deslocamento de bandas.

1.6 NANOTECNOLOGIA APLICADA A POLÍMEROS

Polímeros (cuja palavra deriva do grego: *poli* = muitos, e *mero* = unidade de repetição) são macromoléculas formadas por muitas unidades de repetição ligadas quimicamente entre si por ligações covalentes. O número de unidades de repetição pode chegar a centenas de milhares, as quais influenciam diretamente as propriedades finais do material, conforme será visto em mais detalhes no Capítulo 2 e 3. Atualmente, tem-se buscado utilizar polímeros combinados a outros tipos de materiais, originando materiais compósitos (maiores detalhes serão fornecidos no Capítulo 4), com melhora de propriedades voltadas para aplicações nas áreas de engenharia, médica, alimentícia, entre outras. Em alguns casos, quando a fase dispersa na matriz polimérica se encontra na escala nanométrica, tem-se a formação de nanocompósitos, e que podem ter ganhos ainda maiores de propriedades comparados aos compósitos convencionais. Esses materiais têm sido utilizados com sucesso na fabricação de peças de automóveis e aviões. Na área de alimentos, os nanocompósitos poliméricos podem ser aplicados como materiais de barreira para alimentos (processados ou não), ajudando assim no aumento de sua vida útil e podendo torná-los mais seguros. Nanocompósitos poliméricos também apresentam grande potencial em diferentes aplicações biomédicas, porém, quando aplicados nesta área, o material deve apresentar algumas propriedades específicas, como biodegradabilidade e biocompatibilidade. Os nanocompósitos poliméricos podem ainda ser amplamente aplicados em sensores e biosensores eletroquímicos, ópticos e elétricos. Todas essas aplicações dos nanomateriais poliméricos e compósitos são discutidas em mais detalhes nos próximos capítulos.

1.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo apresentamos um breve histórico sobre a Nanociência e Nanotecnologia, as definições e exemplos sobre a escala nanométrica, bem como a classificação dos nanomateriais 0D, 1D, 2D e 3D. Foram também discutidas e apresentadas as principais propriedades atribuídas aos materiais em escala nanométrica, uma vez que

o grande interesse na nanociência se dá devido as propriedades diferenciadas apresentadas por estes materiais. Ainda, foram apresentadas as principais técnicas de caracterização para obtenção de informações estruturais (composição, ligações químicas), morfológicas (tamanho, formato etc.), de cargas de superfície e ópticas dos nanomateriais. Ao final, foi apresentado um tópico dos diferentes tipos de aplicação de nanotecnologia utilizando materiais poliméricos, foco deste livro em questão. Espera-se que esse primeiro capítulo sirva de base conceitual para melhor entendimento dos capítulos subsequentes.

1.8 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Defina os termos “nanotecnologia” e “nanociência”.

Questão 2

Em relação às nanoestruturas formadas, qual a principal diferença entre as classificações de nanomateriais 0D, 1D, 2D e 3D?

Questão 3

Enuncie as diferenças entre os métodos “*top-down*” e “*bottom-up*” para obtenção de nanoestruturas e cite 2 exemplos de técnicas de cada um deles.

Questão 4

De forma geral, como a nanoestruturação influencia nas propriedades dos materiais?

Questão 5

Cite pelo menos 5 formas de obtenção de materiais poliméricos em nanoescala.

REFERÊNCIAS

1. Marcone, G. P. de S.; *Perspect. da Ciência e Tecnol.* 2015, 7, 1.
2. Hunt, W. H.; *JOM* 2004, 56, 13.
3. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C.; *Phys. Rev. Lett.* 1986, 56, 930.
4. Dowling, a; Clift, R.; Grobert, N.; Hutton, D.; Oliver, R.; O’neill, O.; Pethica, J.; Pidgeon, N.; Porritt, J.; Ryan, J.; Et Al.; *London R. Soc. R. Acad. Eng. Rep.* 2004, 46, 618.
5. Şengül, H.; Theis, T. L.; Ghosh, S.; *J. Ind. Ecol.* 2008, 12, 329.
6. ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies — Terminology and definitions for nano-objects nanofibre and nanoplate. Stand. Recomm. S.R. CEN ISO/TS 276872009 2009, 7.

7. Hochella, M. F.; Lower, S. K.; Maurice, P. A.; Penn, R. L.; Sahai, N.; Sparks, D. L.; Twining, B. S.; Science (80-). 2008, 319, 1631.
8. Baker, J. 50 ideias de Física Quântica que você precisa conhecer; Planeta, Ed.; 1. ed.; São Paulo, 2015.
9. Ravin Narain Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications; Elsevier Editora Ltda.: Alberta - Canadá, 2020.
10. Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V.; Mater. Sci. Eng. C 2007, 27, 990.
11. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI); Cart. sobre nanotecnologia 2010.
12. Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M.; Chem. Rev. 2005, 105, 1171.
13. Pimpin, A.; Srituravanich, W. ; Eng. J. 2012, 16, 37.
14. Tran, K. T. M.; Nguyen, T. D.; J. Sci. Adv. Mater. Devices 2017, 2, 1.
15. Andriukaitis, D.; Anilionis, R.; Elektron. ir Elektrotechnika 2008, 77.
16. Ravi-Kumar, S.; Lies, B.; Lyu, H.; Qin, H.; Procedia Manuf. 2019, 34, 316.
17. Mercante, A.; Andre, S.; Macedo, B.; Pavinatto, A.; Correa, S.; Quim. Nova 2021, 44, 717.
18. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y.; States, U.; States, U. 2019, 119, 5298.
19. Prasad Yadav, T.; Manohar Yadav, R.; Pratap Singh, D.; Nanosci. Nanotechnol. 2012, 2, 22.
20. Kajbafvala, A.; Bahmanpour, H.; Maneshian, M. H.; Li, M.; J. Nanomater. 2013, 2013.
21. Saleh, T. A.; Environ. Technol. Innov. 2020, 20, 101067.
22. Mori, T.; Hegmann, T.; J. Nanoparticle Res. 2016, 18, 1.
23. Tsukuda, T.; Hakkinen, H.; J. Phys. Chem. C 2021, 125, 4927.
24. Mittal, A. K.; Banerjee, U. C. In Nanobiomaterials in Drug Delivery; Elsevier, 2016; pp. 147–170.
25. Singh, M.; Goyal, M.; Devlal, K.; J. Taibah Univ. Sci. 2018, 12, 470.
26. Deotale, A. J.; Nandedkar, R. V.; Mater. Today Proc. 2016, 3, 2069.
27. Chang, W.-S.; Willingham, B.; Slaughter, L. S.; Dominguez-Medina, S.; Swan-glap, P.; Link, S.; Acc. Chem. Res. 2012, 45, 1936.
28. Olson, J.; Dominguez-Medina, S.; Hoggard, A.; Wang, L.-Y.; Chang, W.-S.; Link, S.; Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 40.
29. Shi, D.; Guo, Z.; Bedford, N. Nanomaterials and Devices; Elsevier, 2015.

30. Singh, R.; Soni, R. K. In *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*; Elsevier, 2019; pp. 195–238.
31. Cao, G.; Wang, Y. *Nanostructures and Nanomaterials*; World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology; World Scientific, 2011; Vol. 2.
32. Bui, T. M. A.; Nguyen, T. V.; Nguyen, T. M.; Hoang, T. H.; Nguyen, T. T. H.; Lai, T. H.; Tran, T. N.; Nguyen, V. H.; Hoang, V. H.; Le, T. L.; Tran, D. L.; Dang, T. C.; Vu, Q. T.; Nguyen-Tri, P; *Mater. Chem. Phys.* 2020, 241, 122445.
33. Durán, N.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C. de *Nanotecnologia. Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação*; Artliber, Ed.; 1a.; São Paulo, 2006.
34. Shanks, R. A. In *Nanostructured Polymer Blends*; Elsevier, 2014; pp. 15–31.
35. Trotta, F.; Mele, A.; *Nanosponges 2019*, 1.
36. De Assumpção Pereira-da-Silva, M.; Ferri, F. A. In *Nanocharacterization Techniques*; Elsevier, 2017; pp. 1–35.
37. Sweetman, A. M.; Jarvis, S. P.; Sang, H.; Lekkas, I.; Rahe, P.; Wang, Y.; Wang, J.; Champness, N. R.; Kantorovich, L.; Moriarty, P; *Nat. Commun.* 2014, 5, 3931.
38. Zhang, J.; Chen, P.; Yuan, B.; Ji, W.; Cheng, Z.; Qiu, X.; *Science (80-.)*. 2013, 342, 611.
39. Chen, Z.; Jiang, Y.; Shao, Y.-T.; Holtz, M. E.; Odstrčil, M.; Guizar-Sicairos, M.; Hanke, I.; Ganschow, S.; Schlom, D. G.; Muller, D. A.; *Science*, 2021, 372, 826.
40. Shi, D.; Guo, Z.; Bedford, N.; *Nanomater. Devices* 2015, 26, 25.
41. Clogston, J. D.; Patri, A. K. *Zeta Potential Measurement*. 2011; pp. 63–70.

SOBRE OS AUTORES



Rafaela Cristina Sanfelice: Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos (2008), mestrado (2010) e doutorado (2014) em Engenharia e Ciência de materiais pelo Instituto de Física de São Carlos (2010). Realizou por 2 anos pós-doc na Embrapa Instrumentação atuando no desenvolvimento de plataformas poliméricas nanoestruturadas para aplicação em sensores e biossensores. Realizou pós-doc no exterior por um ano e meio, na Universidade Tecnológica de Clausthal, na cidade de Clausthal-Zellerfeld na Alemanha. Atualmente é professora

da Universidade Federal de Alfenas, Campus de Poços de Caldas, MG. Na área de pesquisa, faz parte do Grupo de Bioprocessos do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica – PMPIT-UFTM. Nos programas de pós graduação da Unifal, atua no programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM).



Adriana Pavinatto: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas com habilitação em Química (2008), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2010) e doutorado em Química – ênfase Físico-Química (2014) obtidos pela Universidade de São Paulo (USP – São Carlos). Realizou pós-doutorado pela Embrapa Instrumentação – São Carlos, com período no exterior na Universidade da Califórnia, campus de San Diego (UCSD) (2017). É professora e pesquisadora na Universidade Brasil (UB) desde 2017, campus de São Paulo, atuando como orientadora nos programas de mestrado e doutorado em Engenharia Biomédica (PPGEB). Tem experiência nas áreas de Ciência e Engenharia de Materiais e Química, com ênfase para os seguintes temas: produção e caracterização de filmes finos; produção e caracterização de biomateriais ativos para aplicações biomédicas e desenvolvimento de (bio)sensores com plataforma nanoestruturada.



Daniel Souza Corrêa: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na *Harvard University* (USA) e durante a graduação na *Friedrich-Schiller-University Jena* (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente é chefe de PeD da unidade. É bolsista de produtividade em pesquisa do CNPq e também atua como professor orientador em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É editor associado e membro do corpo editorial de revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.