

Desafio da Nanotecnologia na Engenharia

Prof. Martin Schmal

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - schmal@peq.coppe.ufrj.br

1. Introdução

Sistemas nanoestruturados são de grande interesse, tanto do ponto de vista da ciência fundamental quanto das aplicações tecnológicas. Atualmente, em termos gerais, qualquer material que contenha grãos, clusters, lamelas ou filamentos de dimensões inferiores a 10 nm podem ser considerados como nanoestruturados, contanto que suas propriedades difiram daquelas do sólido extendido. Esses materiais têm sido extensivamente estudados nos últimos anos pois, o pequeno tamanho de suas unidades primárias de construção

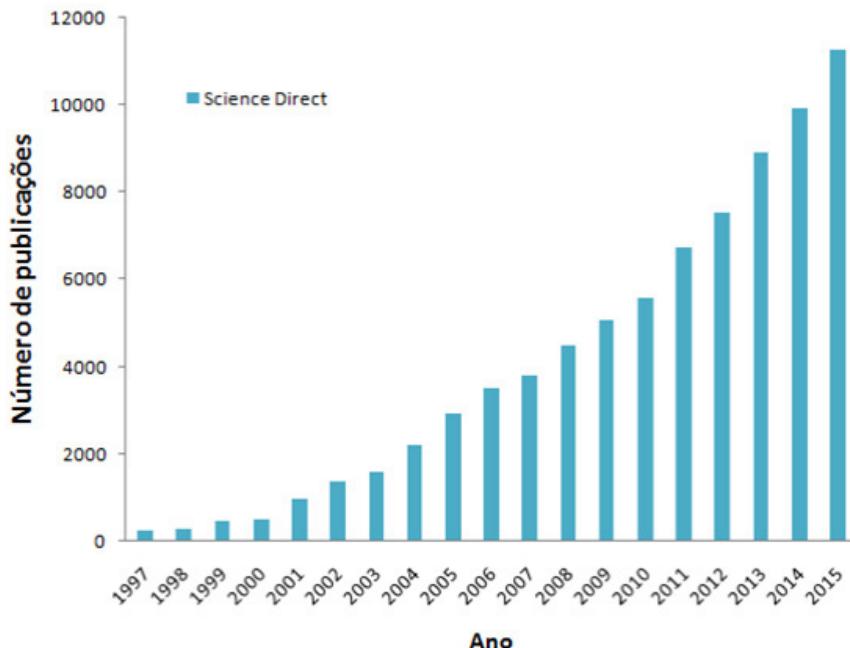


Figura 1 - Crescimento das publicações de artigos relacionados ao termo CNT realizados no portal science direct.

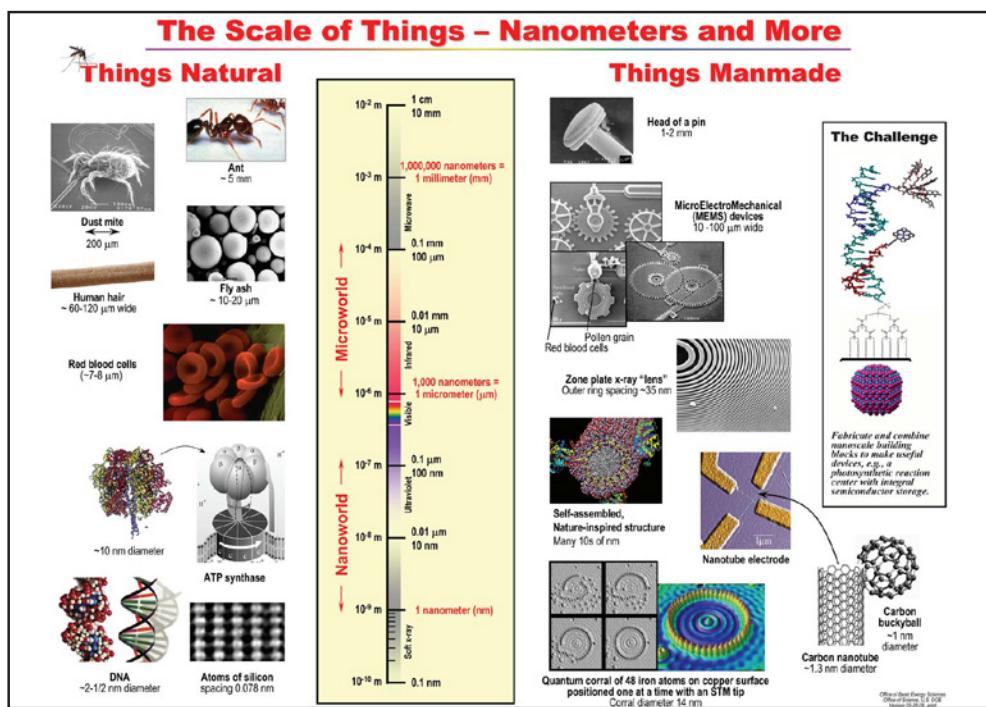


Figura 2. Fonte: http://www.nnn.org/sites/default/files/files/scale_of_things_26may06.pdf

(sejam estas partículas, grãos ou fases) e a alta razão superfície/ volume resultam em propriedades mecânicas, ópticas, eletrônicas e magnéticas singulares (Figura 1).

Em nanopartículas de metais de transição surgem novos comportamentos oriundos dos efeitos relacionados à redução de tamanho. Alterações da sua estrutura eletrônica proporcionam o desenvolvimento de novas características de reatividade, além das

outras citadas anteriormente, originais com relação àquelas apresentadas pela estrutura mássica. Esses comportamentos também estão associados a efeitos de superfície como superplasticidade, dinâmica de sinterização diferenciada.

Dentro da engenharia, devem ser ressaltadas as propriedades associadas a diferentes morfologias, onde atividades e seletividades são fortemente afetadas pela forma e tamanho de partícula e, no caso de fases metálicas cristalinas, pela orientação e exposição diferencial das faces cristalinas. As reações que sofrem influência dos fatores citados anteriormente (morfológicos) são conhecidas como reações sensíveis à estrutura do material. Como resultado da diminuição de tamanho a alta razão superfície/volume, comparada aos materiais "bulk", proporcionando excelentes características de reatividade. Existem várias estruturas naturais e sintetizadas que tem características específicas, mas envolvem praticamente todas as aplicações na engenharia e na medicina. Uma visão geral de aplicação de sistemas nanoestruturados e suas aplicações é mostrado na figura 2 [1].

2. Materiais Nanoestruturados

São várias as rotas que podem ser trilhadas visando à síntese de sistemas nanoestruturados. A metodologia pode envolver a preparação de um novo composto a partir de um precursor, e neste caso o método de síntese é denominado químico. Ou, pode

envolver somente um processo de vaporização e resfriamento do próprio material em questão, sob condições controladas.

Experimentos permitem obter nanocrystalis numa ampla faixa de tamanhos e formas apresentando sitios ativos que permitem promover reações químicas diversas. O controle a nível molecular sobre a natureza dos centros ativos é importante. Assim, foram estudados e sintetizados diferentes sistemas, utilizando processos químicos coloidais ou dendrimeros. Dessa forma foram obtidos nanoestruturas com distribuição bastante homogênea que dependem fundamentalmente dos métodos utilizados, como por exemplo, nanotowers, nanocone, nanobottle, nanoflowers, nanoarrows,

descoberta em 1991 por Sumio Iijima. Os nanotubos de carbono consistem em uma estrutura tubular oca, formada por átomos de carbono com hibridização sp^2 , dispostos de forma hexagonal, como uma lâmina de grafeno enrolada, podendo ter as extremidades fechadas ou não. O diâmetro destes tubos comumente encontra-se na faixa de 2-50 nm. Podem ser formados por uma camada (SWNT) ou multicamadas (MWNT). Suas propriedades podem ser resumidas assim [3]:

- Os SWNTs podem ser condutores ou semi-condutores de eletricidade: arm-chair (condutor), chiral (semi-condutor) ou zig-zag (semi-condutor)
- Os MWNTs são condutores de eletricidade
- Possuem grande estabilidade

Propriedade	SWNT	MWNT	Comparação
Módulo de Young (GPa)	1054	1200	208 (Aço)
Resistência Mecânica (GPa)	150	150	0,4 (Aço)
Condutividade Térmica (W/m ² .K)	3000	3000	2000 (Diamante)
Área Específica (m ² /g)	200-400	400-900	1000 (C. Ativado)

nanorod, nanowires. Filmes finos ou membranas porosas e nanotubos de óxidos condutores quimicamente estáveis, com altas áreas superficiais e funcionalizadas foram obtidas aplicadas para uso em sistemas fotovoltaicos, fotodetectores, fotoelectroquímico, fotocatálise, eletrodos químicos [2].

3. Nanotubos (NTC)

Trata-se de uma forma alotrópica do carbono, assim como o grafite ou o diamante,

térmica (condutores térmicos)

A produção de nanotubos de carbono pode ser feita a partir de um precursor catalítico. A formação de NTC foi verificada em alguns precursores empregados sob determinadas condições reacionais. Apresentam ótimas propriedades mecânicas e eletrônicas, e são considerados promissores materiais produzidos em nanoscalas. Os NTC podem ser empregados como suporte de partículas metálicas

para diversas reações, como catalisador na decomposição de metano, ou ainda atuar como um nano-reactor com nanopartículas metálicas depositadas em seu interior.

Os NTC são materiais com alta área específica e quimicamente inertes em meio ácido ou básico e devido a estas características podem ser utilizados na catálise como catalisador ou suporte. Como catalisadores, podem ser utilizados na decomposição do metano e em algumas reações de oxidação, esterificação e hidroxilação. Porém, os NTC são mais utilizados como suporte para partículas metálicas em diversas reações como hidrogenações, polimerizações, decomposição e síntese de amônia, oxidações, Fischer-Tropsch, dentre outras. Há a necessidade de ativação ou funcionalização da superfície do NTC para criar pontos de ancoragem para as partículas metálicas, podendo assim atuar como suporte. Os NTC provaram ser atrativos e competitivos em processos catalíticos devido à combinação de sua morfologia única e propriedades eletrônicas, mecânicas, térmicas e de adsorção, especialmente para a melhora do desempenho catalítico.

4. Grafenos

Grafenos são camadas atômicas bi-dimensionais planares do tipo sp^2 , e tem a dimensão de 34 nm, sendo atualmente conhecidos excelentes condutores eletrônicos, apresenta alta estabilidade mecânica, especial uso em sistemas óticos, térmicos e catalíticos [4]. Ainda apresenta

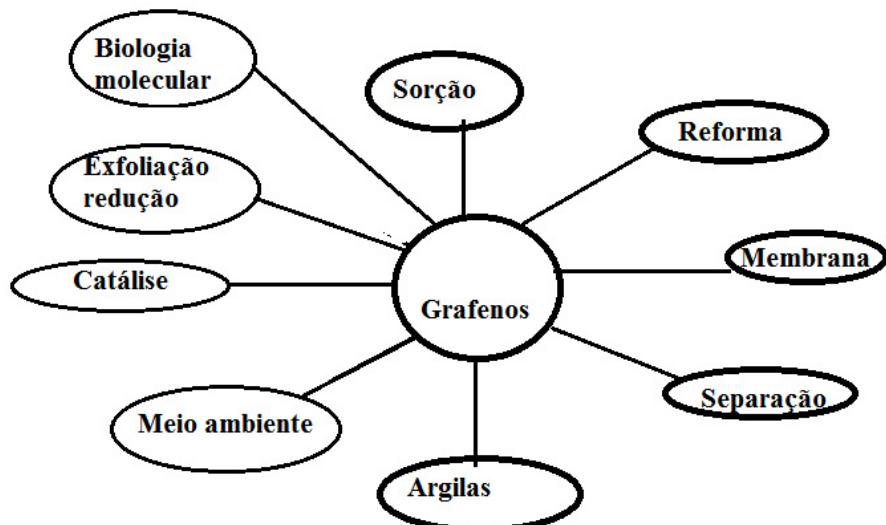


Figura 3. Adapted from S. Gadipelli, Z.X. Guo [5]

dificuldades para a produção em massa. O óxido de grafeno contém muitos grupos funcionais, hidroxídos e carbonílicos nos cantos das camadas de grafeno.

A síntese de grafeno é preparada a partir oxidação do grafite e da redução do óxido de grafite por dois métodos: químico e térmico. O procedimento para oxidação do grafite utilizado teve como base o método aprimorado de Hummers, descrito por Marhado e coautores [4].

Os grafenos e NTC são frequentemente utilizados como suportes para produzir catalisadores eficientes, com alta área superficial. Apresentam forte interação entre metal e superfície, excelentes propriedades eletrônicas, que permitem aumentar o processo de adsorção-desorção e reação química.

Suas aplicações podem ser esquematizadas na figura 3.

Uma das aplicações mais interessantes foi para a Síntese de Fischer Tropsch, visando a produção de diesel

ou hidrocarbonetos de grande cadeia carbonica, oxigenados e outros produtos. Até o momento a maioria dos catalisadores foi estudada para sistemas metálicos e bimetálicos suportados em óxidos e óxidos mistos. Esta experiência mostra a inovação para sistemas já plenamente conhecidos na industria[6].

5. Nanotecnologia em Polímeros e Fármacos

Os polímeros são um importante tipo de materiais e são os mais extensamente utilizados no mundo de hoje [7]. Assim, não é difícil encontrar a suas aplicações nas diferentes áreas do conhecimento que a nanotecnologia abrange, por exemplo, os nano reatores baseados em polímeros que podem ser utilizados em aplicações medicas, ou a preparação de estruturas poliméricas “chamado de polimerossomos” para tratamento de enfermidades (ex. câncer), ou micelas poliméricas

para aplicações terapêuticas em medicina, ou vesículas/capsulas poliméricas para aplicações em diagnostico em medicina, ou nanopartículas poliméricas para formação de imagens na área medica, ou nanopartículas poliméricas para uso como carregadores de fármacos ou outras substancias ativas como, vacinas, fitoterápicos, cosméticos, ou nanopartículas para uso em tintas aquosas, adesivos, recobrimentos, látex redispersáveis, adesivos sensíveis a pressão, eletrônica, optoeletrônica [8].

Para a obtenção de nanocapsulas são usados diversos processos tais como, layer by layer self-assembly, block copolymer assembly, evaporação do solvente, e polimerização em miniemulsão. A técnica de polimerização em miniemulsão é um sistema bifásico, neste caso o monômero e o co-estabilizador são dispersados em água.

As principais aplicações que envolvem polímeros são nas membranas de troca de protones como ligante entre os eletrodos e a matriz de placas bipolares[9] .

Os fármacos necessitam estar em um meio biologicamente favorável para sua absorção e ação e a dissolução do fármaco nos fluidos biológicos é uma das principais vertentes para uma biodisponibilidade adequada do mesmo [10,11].

Dentro dos desafios das ciências farmacêuticas, aumentar a solubilidade de compostos muito lipofílicos nos fluidos biológicos têm ganhado destaque nos últimos anos, com o intuito de mel-

horar as vias de administração; biodisponibilidade, metabolismo e toxicidade dos fármacos

Neste contexto, a nanotecnologia vem crescendo significativamente em Ciências Farmacêuticas, como por exemplo, os nanocristais e nanopartículas poliméricas, pois atuam em diversas áreas resolvendo problemas associados aos fármacos, como a baixa biodisponibilidade de fármacos pela alta lipofilicidade

Nanotecnologia e medicina

A nanotecnologia e a medicina regenerativa são as grandes inovações desse século [12-16]. A associação dessas duas áreas inovadoras, através da combinação do uso de nanofibras e células podem quebrar diversos paradigmas, e vem mostrando ser o futuro da terapia regenerativa de órgãos e tecidos e, consequentemente, a esperança para inúmeras doenças como câncer, diabetes, lesões medulares, queimaduras e outras até então consideradas incuráveis.

Nanoestruturas biomédicas são altamente promissoras para diferentes aplicações, como por exemplo.

- A cartilagem articular é um tecido vascular contendo um relativamente longarinas e numero de células de condrocitos que cobre as articulações. É um processo pelo qual os iões contaminantes energéticos são feitas para impingir em silício, o que resulta na penetração dos ions abaixo da superfície do alvo e, assim, dar origem a, distribuições dopantes

controlada e previsível.)

- Ortopedia

Poli (metacrilato de metilo) (PMMA) é amplamente utilizado como cimento ósseo, que é principalmente usado para fazer aderir a hastes de próteses totais de articulações na cavidade do osso. Uma vez que actua como uma interface entre o componente de prótese e o tecido ósseo, é necessário que este material é biologicamente compatível com osteoblastos (células formadoras de ossos) a fim de melhorar a formação da matriz e a mineralização que em última instância irá apoiar osseointegração do implante com o tecido circundante.

- Sangue

Sangue de contacto com dispositivos polímeros sintéticos são amplamente utilizados em implantes de contacto com o sangue e dispositivos. Usando próteses vasculares, por exemplo, vasos sanguíneos artificiais utilizadas clinicamente são construídos com mais frequência a partir de politetrafluoretileno expandido (ePTFE) ou poli (tereftalato de etileno) (PET). As principais preocupações associadas com os dispositivos de contacto com o sangue são a infecção, trombose, e estenose.

- Materiais específicos forma desenvolvidos que utilizam o nano-tamanho da substância quimioterapêutica. Ambos circulam mais tempo na corrente sanguínea e atingem o tecido tumoral através de poros (nanométricos) em vasos sanguíneos com fugas.

- Nanoparticulas magnéticas tem recebido atenção especial. Aplicação biológica de nanoparticulas de óxido de ferro (IONPs) em imagens de ressonância magnética, células marcadas, hipertermia, ensaios imunológicos, separação de células e drogas são promissores. É importante considerar a biocompatibilidade e toxicidade desses materiais. ●

Referências:

- [1] http://www.nnn.org/sites/default/files/files/scale_of_things_26may06.pdf
- [2] Wikipedia: the free encyclopedia. http://pt.wikipedia.org/wiki/Usu%C3%A1rio:Lucas_Sassi/S%C3%ADntese_de_Materiais_Nanoestruturados
- [3] M. R. Loos & S. H. Pezzin & S. C. Amico & C. P. Bergmann L. A. F. Coelho, The matrix stiffness role on tensile and thermal properties of carbon

nanotubes/epoxy composites, *J Mater Sci* (2008) 43:6064–6069

[4] Bruno F. Machado and Philippe Serp, Graphene-based materials for catalysis, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 54–75

[5] Srinivas Gadipelli, Zheng Xiao Guo, Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation, *Progress in Materials Science*, 69, Pages 1-6 (2015)

[6] Saba Karimi, Ahmad Tavasoli, Yadollah Mortazavi, Ali Karimi, Cobalt supported on Graphene – A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst, *Applied Catalysis A: General* 499 (2015) 188–196. [7]http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=116&Itemid=2, 2016.

[8]http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=116&Itemid=2, acessado em 09 de Março de 2016

[9] 3M Science Applied to Life.TM - < http://www.3m.com/3M/en_US/company-us/all-3m-products/?N=5002385+8711017&Ntt=tegaderm+ag&LC=en_US&co=cc&gsaAction=scBR&rt=rs&type=cc > Acesso em 20 dez. 2016.

[10] Priscilla B. Cardoso, Pedro H. H. Araújo, Claudia Sayer, *Macromol.*

Symp.

2013, 324, 114–123.
[11] ALONSO, María J.; SANCHEZ, Alejandro; CAMPOS, Angela M. de. Chitosan Nanoparticles: a new vehicle for the improvement of the delivery of drugs to the ocular surface. Application to cyclosporin A. *International Journal Of Pharmaceutics*, Santiago de Compostela, v. 1, n. 224, p.159-168, jun. 2001.

[12] BIOMEDICAL NANOSTRUCTURES, Edited by Kenneth E. Gonsalves, WILEY-INTERSCIENCE AJOHNWILEY&SONS, INC., PUBLICATION

[13] Aldrin E Sweeney, Nanomedicine concepts in the general medical curriculum: initiating a discussion, *Int J Nanomedicine*. 2015; 10: 7319–7331.

[14] <http://cepof.ifsc.usp.br/pesquisa/metamateriais-plasmonicos> > Acesso em 12 dez. 2016

[15] 3M Science Applied to Life.TM - < http://www.3m.com/3M/en_US/company-us/all-3m-products/?N=5002385+8711017&Ntt=tegaderm+ag&LC=en_US&co=cc&gsaAction=scBR&rt=rs&type=cc > dez. 2016.

[16] Anti-Cancer Polymersomes (<http://pubs.rsc.org/en/content/chapter/bk9780854049561-00300/978-0-85404-956-1#!divabstract>)

**EDUCAR PESSOAS PARA
TRANSFORMAR O MUNDO**



CENTRO UNIVERSITÁRIO
FRANCISCANO

*As suas
aspirações
desenham
nossa
história*