

# 14

## NANOMATERIAIS

*M. Clara Gonçalves*

- 14.1 O QUE É A NANOTECNOLOGIA: BREVE INTRODUÇÃO
- 14.2 OS NANOMATERIAIS NA ARTE
- 14.3 OS NANOMATERIAIS NA NATUREZA
- 14.4 O TAMANHO CONTA
- 14.5 A MOTIVAÇÃO PARA CRESCER
- 14.6 LEI DAS ESCALAS
- 14.7 PROPRIEDADES DEPENDENTES DO TAMANHO
- 14.8 ABORDAGENS *TOP-DOWN* E *BOTTOM-UP*
- 14.9 NANOMATERIAIS EM ENGENHARIA CIVIL: ESTUDO DE CASOS
- 14.10 NANOTECNOLOGIA E TOXICIDADE
- 14.11 CONCLUSÃO



### 14.1 O QUE É A NANOTECNOLOGIA: BREVE INTRODUÇÃO

Na última década, o termo *nano* é introduzido no vocabulário do dia-a-dia. *Nano* está presente no cinema, na rádio, na televisão e na imprensa escrita. Nanoescala, nanociência e nanotecnologia são três dos termos chave numa área emergente — a nanotecnologia. Os optimistas consideram-na um portal de novas e inimagináveis oportunidades, os cépticos aguardam para ver.

A nanotecnologia centra-se no estudo e no desenvolvimento de novos materiais funcionais (artificiais), dispositivos e sistemas, a uma escala nanométrica. Um nanomaterial (ou uma nanoestrutura) tem pelo menos uma dimensão crítica inferior a 100 nm. *Nano* é a palavra grega para anão. Um nanómetro (nm) é a milésima milionésima parte do metro, i.e.,  $10^{-9}$  m, e equivale ao comprimento de 10 átomos de hidrogénio ou de 5 átomos de silício, alinhados. A Figura 14.1 ilustra uma escala de medida.

Os nanomateriais são tipicamente classificados em 0-D (nanopartículas), 1-D (nanotubos, nanofilamentos e nanofibras), 2-D (nanofilmes e nano-revestimentos), e 3-D (maciço). Esta classificação baseia-se no número de dimensões não confinadas à escala *nano*.

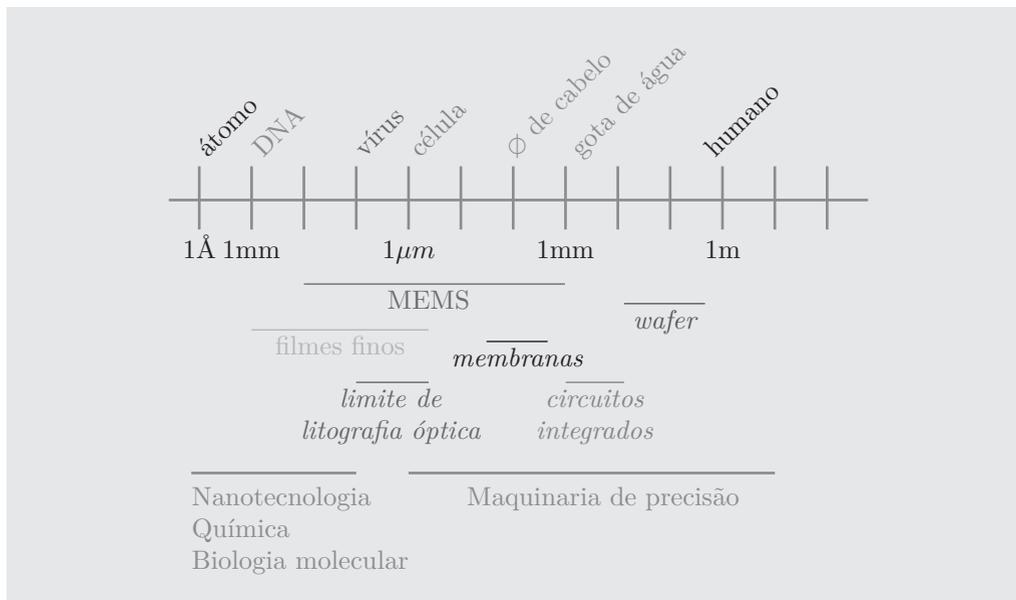
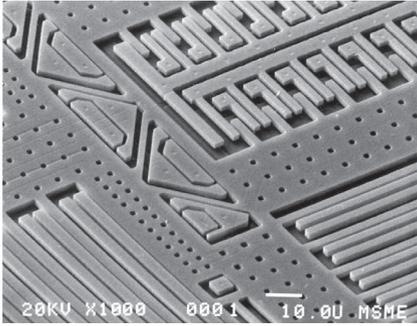


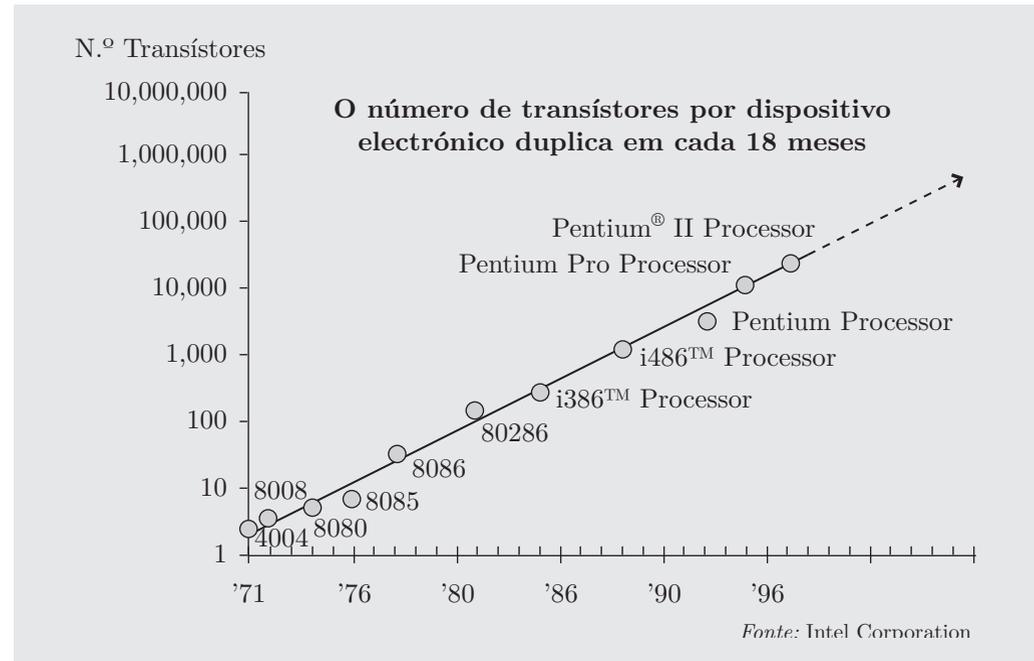
FIGURA 14.1: Uma escala de medida.



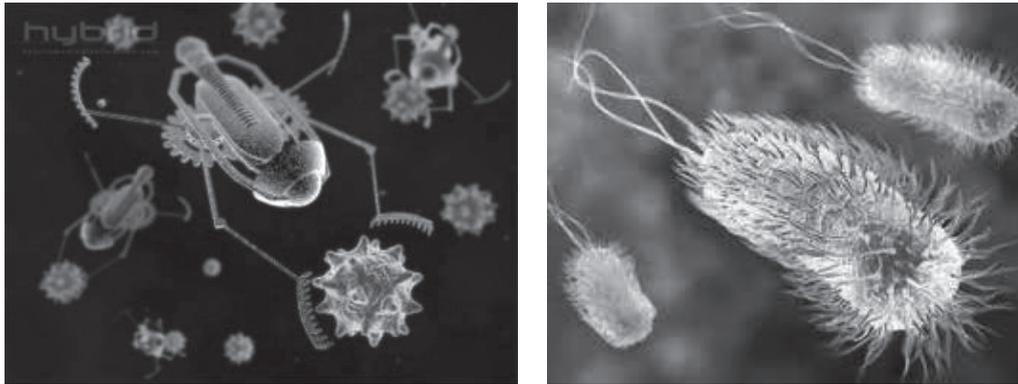
**FIGURA 14.2:** Dispositivo MicroElectroMecânico (MEMS) motor de um giroscópio.

A 29 de Dezembro de 1959, o galardoado com o Prémio Nobel de Física Richard Feynman, publica a clássica palestra *There's Plenty of Room at the Bottom* [1], onde discute, pela primeira vez, a possibilidade de manipular átomos ou moléculas para a produção de novos materiais de propriedades melhoradas e/ou acrescidas. Abrem-se novas perspectivas de investigação e define-se uma nova área multidisciplinar. No entanto, o termo nanotecnologia é introduzido somente em 1974, por Norio Taniguchi [2], quando se refere à exactidão e à precisão de tolerâncias em maquinaria.

Embora os nanomateriais estejam presentes ao longo da História, o enorme interesse na nanotecnologia é hoje motivado pela indústria dos semicondutores, interessada permanentemente na redução de tamanho de dispositivos (Figura 14.2), e suportada pela actual capacidade de caracterização e de manipulação à escala *nano*. O contínuo decréscimo do tamanho de dispositivos tem seguido a lei de Moore [3], enunciada em 1965, e que se ilustra na Figura 14.3. Segundo Moore, um dispositivo electrónico reduzirá as suas dimensões para metade, em cada dezoito meses, o que tem acontecido até ao presente — veja-se a actual dimensão dos nanotransístores.

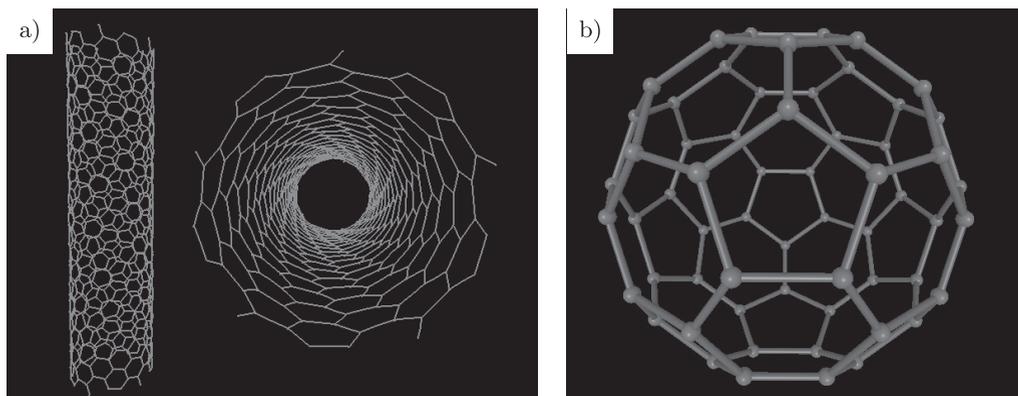


**FIGURA 14.3:** Lei de Moore.

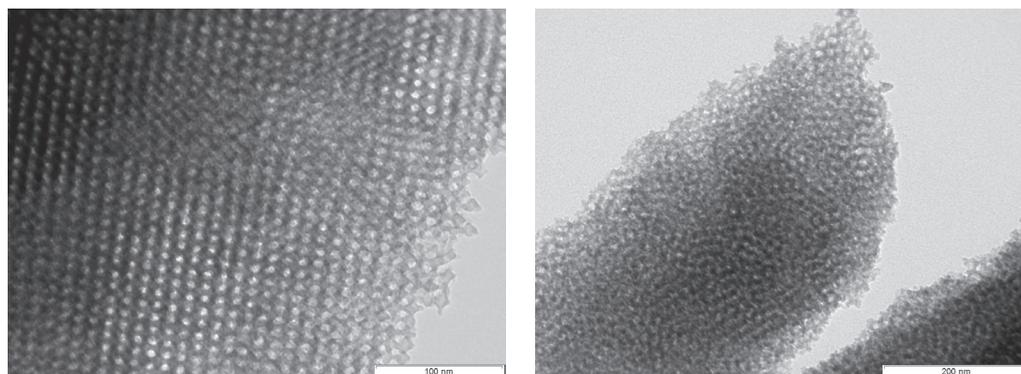


**FIGURA 14.4:** *Nanorobot*: exemplos de dispositivos desenhados para nanomedicina.

A miniaturização não está, no entanto, limitada à indústria electrónica dos semi-condutores. Aplicações promissoras de nanotecnologia em medicina (nanomedicina) têm atraído a comunidade científica, sendo hoje um campo em enorme crescimento [4]. Uma das aplicações mais atractivas em medicina é a fabrico de dispositivos simultaneamente desenhados para terapia e diagnóstico — *nanorobots* (Figura 14.4). Dispositivos de hiato fotónico, como lentes ou transístores de heterojunção bipolar, têm vindo a ser desenvolvidos com propriedades ópticas e electrónicas inovadoras [5, 6]. A descoberta de materiais sintéticos, como fullerenos e nanotubos de carbono [7] (Figura 14.5), ou de materiais nanoestruturados mesoporosos [9, 10] (Figura 14.6), tem vindo a complementar o domínio da nanotecnologia.



**FIGURA 14.5:** Novas moléculas de carbono: (a) nanotubo quiral e (b) fullereno  $C_{60}$  [8].



**FIGURA 14.6:** Filmes de sílica nanoestruturada mesoporosa (imagem TEM).

O que tem afinal de tão especial a nanotecnologia? Em primeiro lugar, é um campo incrivelmente vasto e interdisciplinar — exige competências integradas em Física, Química, Ciência de Materiais, Biologia, Engenharias Mecânica e Electrónica e, por vezes, Medicina. Em segundo lugar, é um domínio fronteira entre átomos /moléculas e o mundo macro. E, em terceiro, é o derradeiro desafio científico, onde a nanoarquitetura e o controlo das propriedades dos materiais poderão ser realizados a nível atómico.

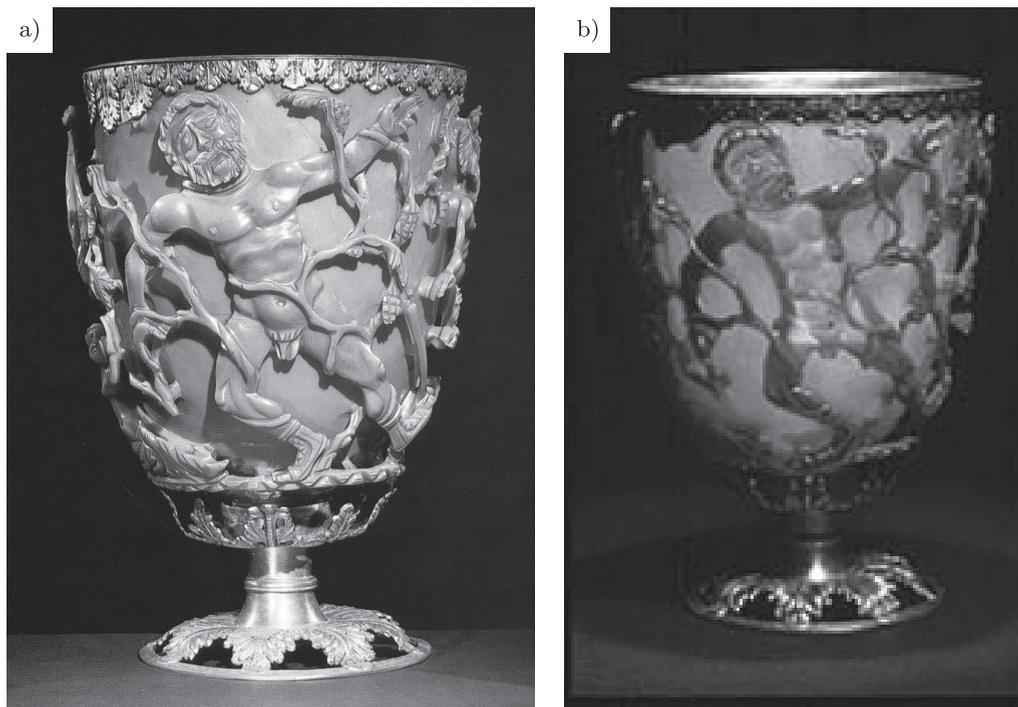
## 14.2 OS NANOMATERIAIS NA ARTE

Embora o conceito de nanotecnologia seja actual, alguma da tecnologia nela envolvida não o é. Nanopartículas de carbono têm sido usadas no reforço de pneus, nos últimos 100 anos, e algumas proteínas têm sido utilizadas na produção de vacinas, desde o início do século XX. Para além destes dois exemplos, alguns processos tecnológicos antigos conduziram à incorporação e/ou formação de nanopartículas no produto final. À época não existia a compreensão do fenómeno e o conhecimento tecnológico assentava na experiência, com base na tentativa e erro.

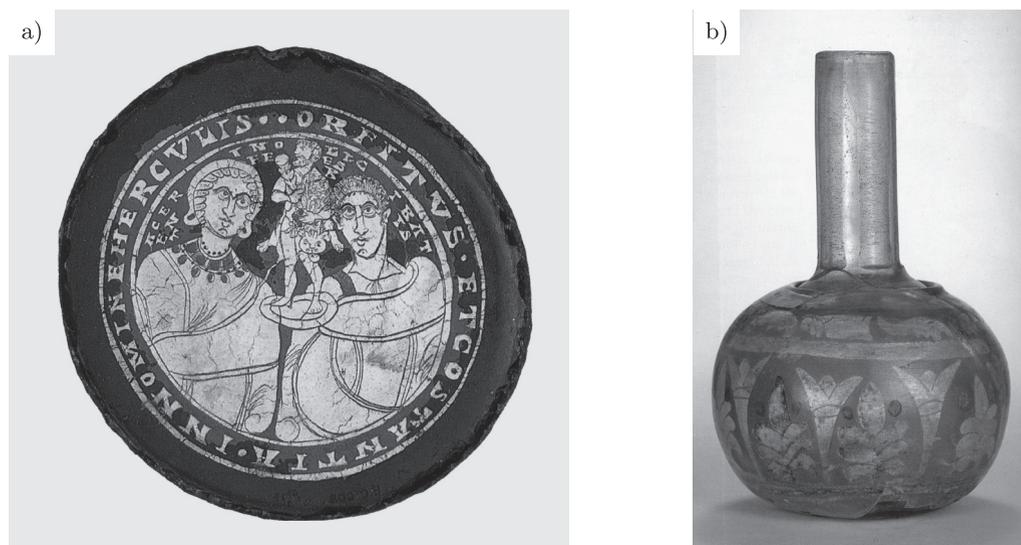
A segunda metade do século III e o século IV d.C. representam o apogeu do vidro lapidado na Roma Antiga. Deste período são expoente máximo as *diatreta* — taças de vidro lapidado com motivos decorativos, sobre um vidro base espesso. A taça mais emblemática deste período é a Taça de Licurgo [11] (Figura 14.7). A cor da taça é muito invulgar — verde-ervilha à luz ambiente (luz reflectida) e magenta quando a fonte de luz é interior (luz transmitida). A presença das duas cores na peça de vidro poderia ter ocorrido acidentalmente, pela presença de dois vidros de cor distinta na cana de sopro

manual [11]. Porém, sabe-se hoje que a Taça de Licurgo contém nanopartículas de ouro (numa concentração de 40 ppm [12]). A introdução de pequenas partículas de ouro ( $\text{Au}^0$ ) e de prata ( $\text{Ag}^0$ ) metálicas (de poucos nm a algumas centenas de micra) no banho fundido, os prolongados tempos de fusão e o ambiente redutor no forno terão dado origem à formação de nanopartículas metálicas (ver Capítulo 8). A baixa solubilidade de metais em matrizes vítreas silicatadas terá conduzido à sua precipitação. Estas nanopartículas podem sofrer excitação plasmónica (oscilação de electrões livres à superfície da nanopartícula metálica). A Taça de Licurgo é hoje um ícono no domínio dos nanomateriais, sendo um exemplo, fora do seu tempo, do fenómeno plasmónico de superfície [13].

O fabrico de vidro-dourado (séc. III), onde uma folha fina de ouro (de algumas centenas de micra) é intercalada entre duas folhas de vidro (Figura 14.8 (a)), é outra das técnicas romanas de fabrico de vidro decorativo. Esta técnica, utilizada em Roma até ao séc. IV, é difundida para o mundo árabe em 500. As peças de vidro-dourado sírio que chegaram



**FIGURA 14.7:** Taça de Licurgo — taça romana de vidro comemorativa da vitória de Constantino sobre Licínio da Trácia, 324 d.C.. A taça exhibe uma cor verde-ervilha, em luz reflectida (a), e magenta em luz transmitida (b).



**FIGURA 14.8:** Vidro-dourado: (a) romano, séc. III, e (b) sírio, 500.

aos nossos dias revelam, porém, a presença de uma dispersão coloidal de nanopartículas de ouro ( $\text{Au}^0$ ) na massa vítrea (Figura 14.8 (b)) [11].

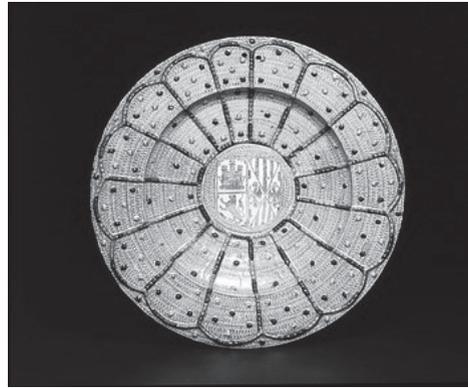
A cor rubi, presente em vidros da Antiguidade e medievais, deve-se a uma dispersão de micropartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) (resultante da *digestão* incompleta da sílica no banho de fusão) (ver Capítulo 8) e/ou de uma dispersão de nanopartículas de ouro metálico ( $\text{Au}^0$ ) na massa vítrea [12] (Figura 14.9).

A presença de nanopartículas de estanho metálico ( $\text{Sn}^0$ ) em vidrados (*luster*), em cerâmica medieval e renascentista, é responsável por um brilho metálico iridescente. Este vidrado metálico terá tido origem no Médio Oriente, no séc. IX, de onde se terá difundido para o Egito e Espanha. O período áureo desta técnica ocorre no séc. XV, em Espanha [11] (Figura 14.10).

O fabrico do vidrado metálico (*luster*) baseia-se em dois passos. No primeiro é preparado um pó (vidrado) a partir da moagem de minerais e/ou óxidos de estanho ( $\text{Sn}$ ) e de cobre ( $\text{Cu}$ ). Este vidrado é aplicado sobre a peça cerâmica, procedendo-se à primeira cozedura. Obtém-se um vidrado fino e duro. Na segunda etapa, prepara-se uma mistura de pigmentos metálicos (normalmente cobre ( $\text{Cu}$ ) e prata ( $\text{Ag}$ )) e de argilas. Este pó é aplicado sobre o vidrado da primeira cozedura e *escovado*. A peça é submetida a uma



**FIGURA 14.9:** Vidrado medieval, *Royal Gold Cup*, exibindo cor rubi, 1370–1380, época Tudor, Inglaterra.



**FIGURA 14.10:** Prato cerâmico com vidrado metálico (*luster*), Valência, Espanha, 1470–1500.



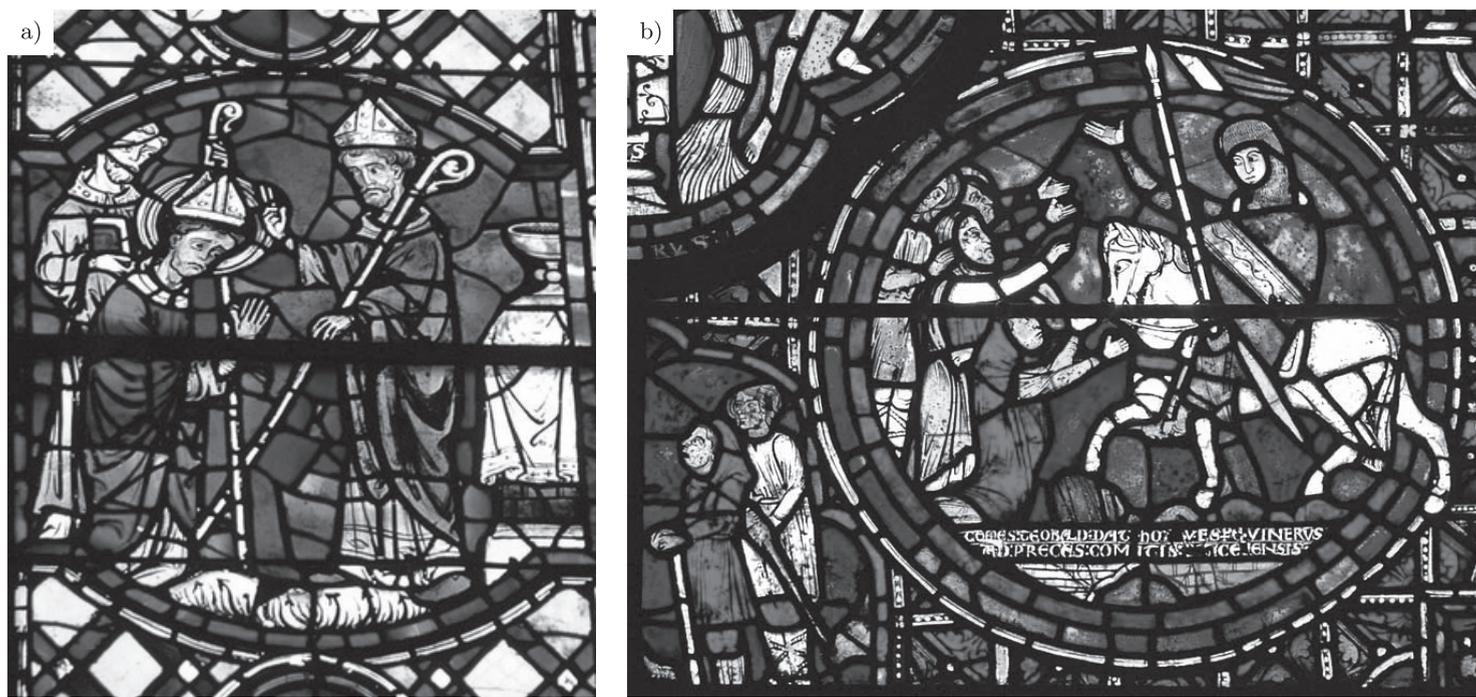
**FIGURA 14.11:** Pote cerâmico com vidrado metálico, séc. XIX, Wedgwood, Inglaterra.

segunda cozedura, em atmosfera fortemente redutora. A peça final é polida, exibindo um brilho metálico iridescente.

Foram realizados vários estudos em vidrados metálicos medievais e renascentistas, por microscopia electrónica de transmissão (TEM), para identificação da composição e da microestrutura. A presença de nanopartículas metálicas de prata ( $\text{Ag}^0$ ) e de cobre ( $\text{Cu}^0$ ) na matriz do vidrado é comum a todas as composições, sendo responsável pelo brilho metálico e pela iridescência [12]. O vidrado metálico é ainda hoje usado, sendo um dos *ex libris* da fábrica Wedgwood (Figura 14.11).

O azul-cobalto, presente em muitos vitrais medievais de catedrais francesas (Figura 14.12), deve-se à presença de nanopartículas de cobalto metálico ( $\text{Co}^0$ ) na massa vítrea (introduzido no banho de fusão, sob a forma de óxidos de cobalto, originários da Boémia) [12].

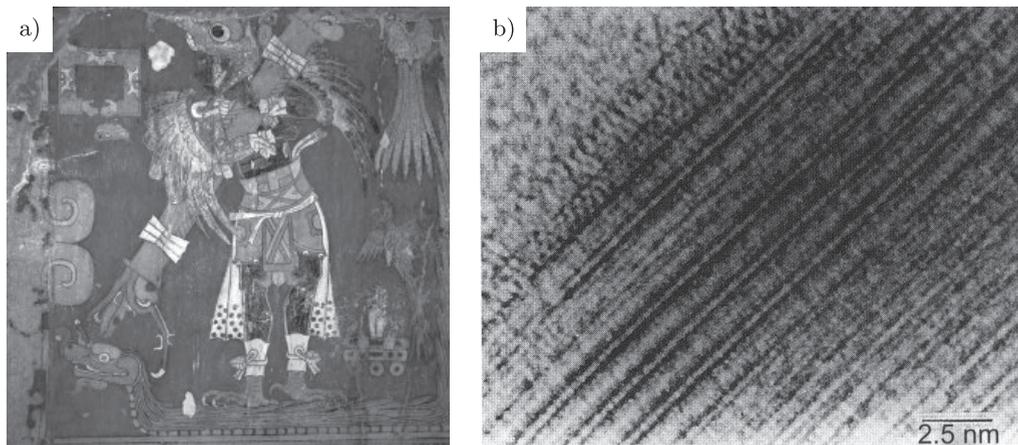
O azul maia tem sido um desafio na arte e na tecnologia (Figura 14.13 (a)). O azul maia resiste ao tempo, a alcalis naturais, a oxidantes, a ácidos, a agentes biológicos e até a solventes químicos actuais. Porém, pode ser removido pela água com enorme facilidade, sempre que não exista uma substância capaz de promover a sua aderência ao objecto sobre o qual foi colocado. Ao contrário dos azuis europeu e asiático, baseados em cobalto e lápis lazúli, o azul maia tem origem num corante vegetal de origem local



**FIGURA 14.12:** O azul-cobalto em vitrais medievais em França: (a) pormenor de um vitral da Catedral de Saint-Gatien de Tours e (b) de um vitral da Catedral de Chartres.

— o anil — usado em têxteis pré-colombianos para a obtenção da cor índigo. O índigo pré-colombiano, porém, não resiste a ácidos nem apresenta a intensidade e a iridescência do azul maia.

No azul maia foi identificada a presença de *paligorskite* (um aluminossilicato de nanoestrutura em placas e/ou agulhas (Figura 14.13 (b))). A *paligorskite* terá sido moída com folhas de anil, e a mistura resultante, fundida. Nos murais maias foram analisadas várias impurezas metálicas — de ferro ( $\text{Fe}^0$ ), de manganês ( $\text{Mn}^0$ ) e de crómio ( $\text{Cr}^0$ ) — e detectada a presença de metais oxidados à superfície. O azul maia resulta então da dispersão da luz (e que é função do tamanho e da forma das nanopartículas presentes) e da cor, atribuída à presença de grupos cromóforos (óxidos metálicos). Quantidades quase vestigiais de nanopartículas poderão ter um efeito significativo nas propriedades ópticas por efeito plasmónico. A enorme resistência à corrosão parece estar associada à presença da nanoestrutura do aluminossilicato *paligorskite*. As interessantes propriedades do produto final resultam da mistura complexa de vários nanomateriais naturais [12].



**FIGURA 14.13:** Azul maia: (a) mural de Cacaxtla e (b) imagem SEM da nanoestrutura de *malachite* presente.

Um importante legado cultural europeu são os *frescos* medievais, com particular incidência em Itália (Figura 14.14). No método *buon fresco*, os pigmentos misturados com água são aplicados sobre cal acabada de assentar, pelo que os pigmentos impregnam a estrutura de carbonato de cálcio. Para além da elevada qualidade estética e da intensidade da cor, os *frescos* são resistentes a agentes químicos e biológicos. Com o tempo, porém, a migração de sais através da estrutura porosa do carbonato (quando hidratado) pode originar cristais. A degradação do *fresco* pode então ocorrer na forma de placas ou por pulverização [12].

Embora os artesãos de todos os tempos não dominassem, do ponto de vista científico e/ou tecnológico, os processos químicos que conduzem aos efeitos ópticos e desconhecem-se que o seu processo de fabrico empírico originava nanopartículas, o desenvolvimento baseado na tentativa e erro conduziu a peças de arte notáveis.

### 14.3 OS NANOMATERIAIS NA NATUREZA

A vida terá tido origem na Terra há cerca de 3800 milhões de anos. Desde então, as várias formas de vida aprenderam a reproduzir-se e a adaptar-se a condições, por vezes, de extrema toxicidade. A natureza é o laboratório mais experiente alguma vez testado, capaz de produzir materiais sofisticados, de transformar energia de diferentes formas, de auto-reparar-se e de armazenar informação de um modo incrivelmente eficiente. E



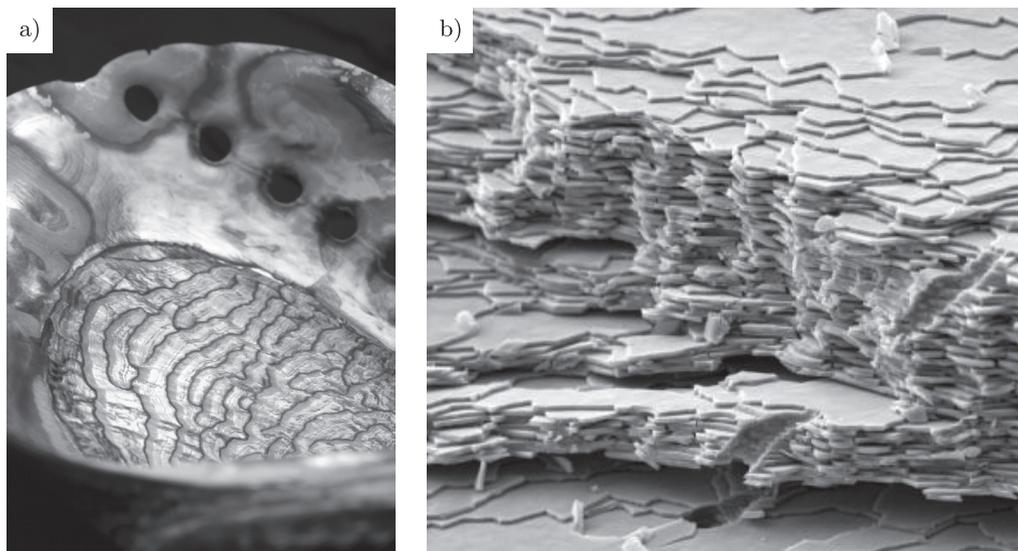
FIGURA 14.14: *Buon frescos*, do Ciclo dos Meses, Castelo de Buonconsiglio, Trento.

muito do que a natureza faz, fá-lo à escala nano. Ao longo da História temos tentado controlar a natureza, mas negligenciámos, do ponto da vista da engenharia, os milhares de exemplos de materiais nanoestruturados naturais. Na era *nano* olhamos a natureza e deixamo-nos inspirar por milhões de anos de evolução.

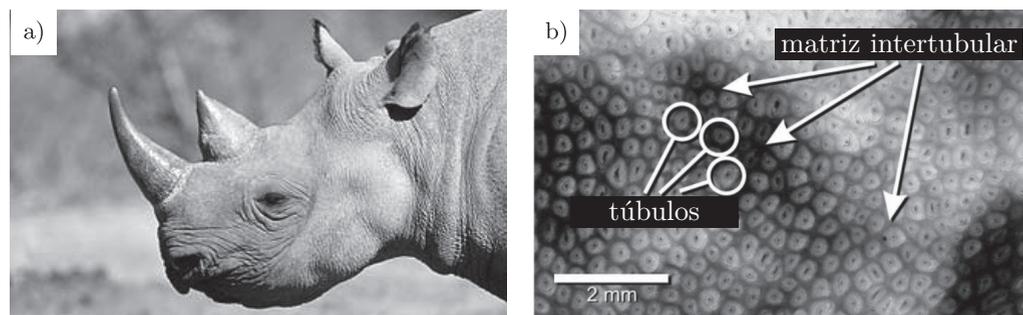
#### 14.3.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

O molusco de águas quentes haliote (ou *abalone*) (Figura 14.15 (a)), constrói a sua própria concha com materiais naturais, carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e uma proteína, formando um nanocompósito estratificado, extremamente forte e resiliente. Ao microscópio electrónico (SEM), a concha do haliote apresenta uma nanoestrutura com uma topologia idêntica à de uma parede de tijolos, em que os tijolos são agora o carbonato de cálcio e o elemento ligante, a proteína (maioritariamente formada por cisteína, histidina e arginina) (Figura 14.15 (b)). A formação destas conchas inicia-se com a segregação da proteína, seguida da sua auto-organização numa nanoestrutura lamelar. Entre as lamelas proteicas ocorre a precipitação de cristais de carbonato de cálcio (a partir dos iões marinhos de cálcio e carbonato). O resultado final é uma carapaça com dureza dupla da dos melhores cerâmicos *high-tech* actuais.

A razão do excelente desempenho mecânico da concha do haliote reside na arquitectura lamelar. Sob tensão aplicada, uma fenda na carapaça pode propagar-se rapidamente no



**FIGURA 14.15:** Concha do haliote: (a) visão macro e (b) visão nano (imagem SEM).



**FIGURA 14.16:** Chifre do rinoceronte: (a) visão macro e (b) visão nano (imagem SEM).

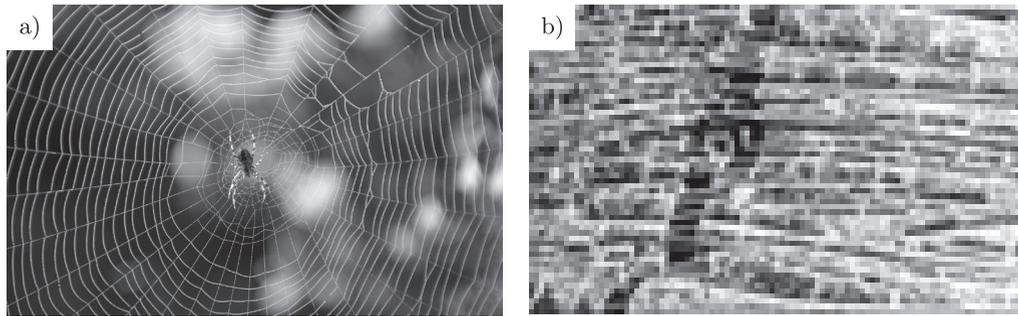
material cerâmico (frágil), mas será deflectida, assim que atingir a proteína. Em lugar de um material frágil, em que as fendas se propagariam catastróficamente até à fractura, a carapaça do haliote é dúctil e resiliente [12].

O chifre do rinoceronte é outra nanoarquitetura biológica (Figura 14.16 (a)). Os chifres apresentam na sua constituição queratina (a fibra do cabelo e das unhas) numa estrutura compósita auto-organizada. O compósito é constituído por fibras de queratina, de 300 a 500  $\mu\text{m}$ , densamente empilhadas ( $\sim 40$  camadas celulares), embebidas numa matriz também de queratina (Figura 14.16 (b)). Sendo a matriz e as fibras do mesmo material, a tensão interfacial é baixa, conduzindo a um material rígido de elevada resistência à fractura [12]. A mimetização deste material conduziu ao fabrico de nanoestruturas tubulares embebidas em matrizes de idêntica composição química. São disso exemplo a dispersão de nanofilamentos e de nanotubos em matrizes poliméricas.

O fio da teia de aranha é uma nanoarquitetura biológica, de excelente desempenho mecânico (Figura 14.17(a)). A sua estrutura assenta num nanocompósito de matriz polimérica (facilmente deformável) reforçada por nanocristais (rígidos) orientados. A matriz polimérica confere-lhe excepcionais propriedades de absorção de energia, e o reforço, uma elevada resistência mecânica.

O fio da teia de aranha inicia-se com a secreção de uma proteína líquida, que é depois puxada através de um canal (à medida que a aranha recua), promovendo o alinhamento molecular na fibra proteica. O produto final é uma fibra alinhada, insolúvel em água e com surpreendentes propriedades mecânicas [12].

A fibra da teia de aranha tem servido de modelo a nanocompósitos sintéticos. O reforço de elastómeros de poliuretano com nanopartículas de aluminossilicatos é um desses

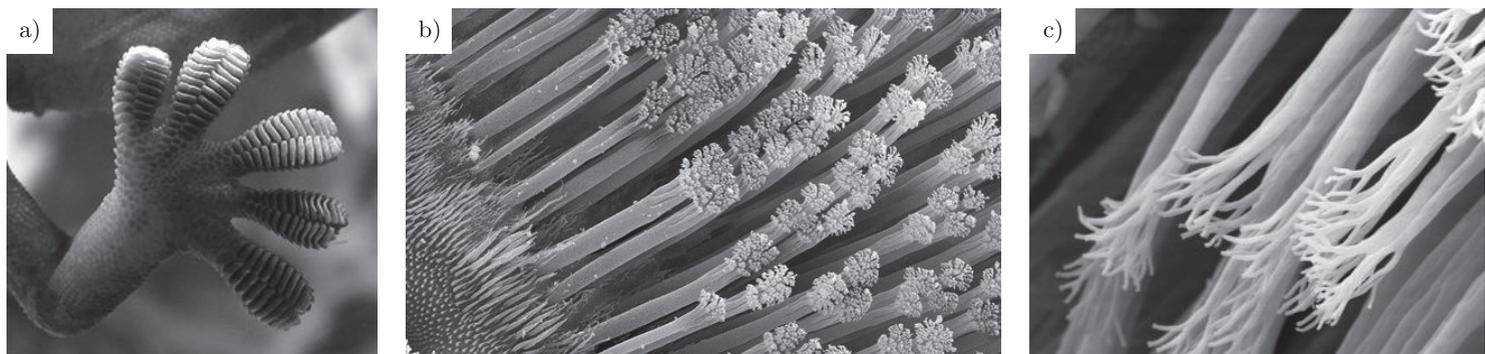


**FIGURA 14.17:** Teia de aranha (a) e imagem SEM de uma fibra de poliuretano reforçada com nanopartículas de aluminossilicatos, ricas em magnésio (b).

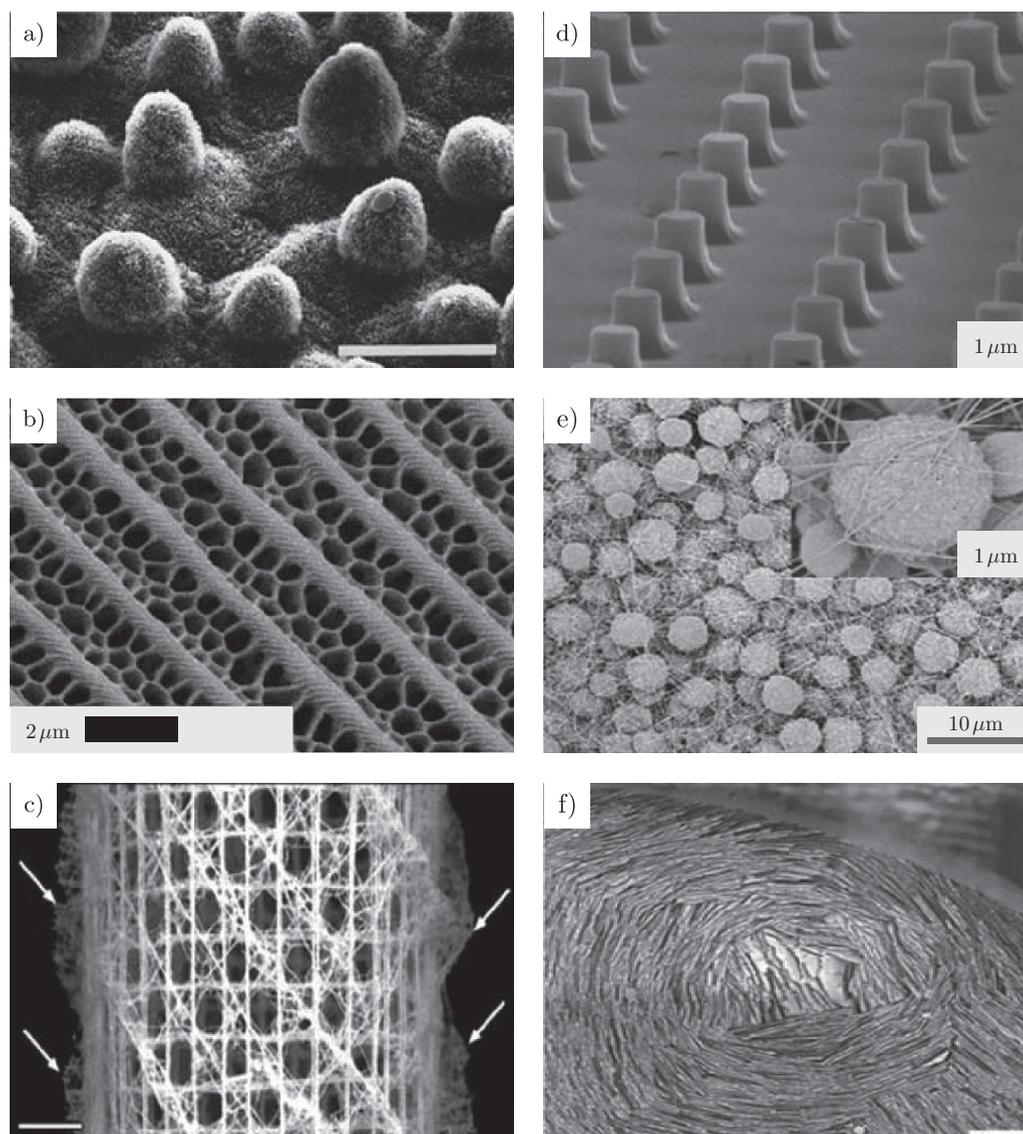
exemplos (Figura 14.17(b)). Membranas de baixo peso, filmes finos de elevada resistência mecânica e dispositivos biomédicos são algumas das potenciais aplicações.

#### 14.3.2 PROPRIEDADES DE ADESÃO

A base dos dedos da osga (Figura 14.18 (a)) é revestida por um conjunto de filamentos finos (*setae*), de 200 nm de diâmetro, (Figura 14.18 (b)), que se subdividem nas extremidades em *nanoamortecedores* (*spatulas*) (Figura 14.18 (c)). Cada um destes filamentos desenvolve uma pequeníssima força de adesão de  $10^{-7}$  N, por interações de *van der Waals*. Meio milhão de filamentos (o número estimado por osga), porém, desenvolvem uma força de adesão de 10 N de intensidade [12]. A capacidade de adaptação dos filamentos à topografia das superfícies e a elevada força de adesão, permitem que o animal possa caminhar em tectos ou em superfícies sem rugosidade, como paredes de aquário. Mimetizando esta nanoestrutura natural, fabricaram-se *patches* de nanotubos de carbono e de fibras de polipropileno de elevada adesão.



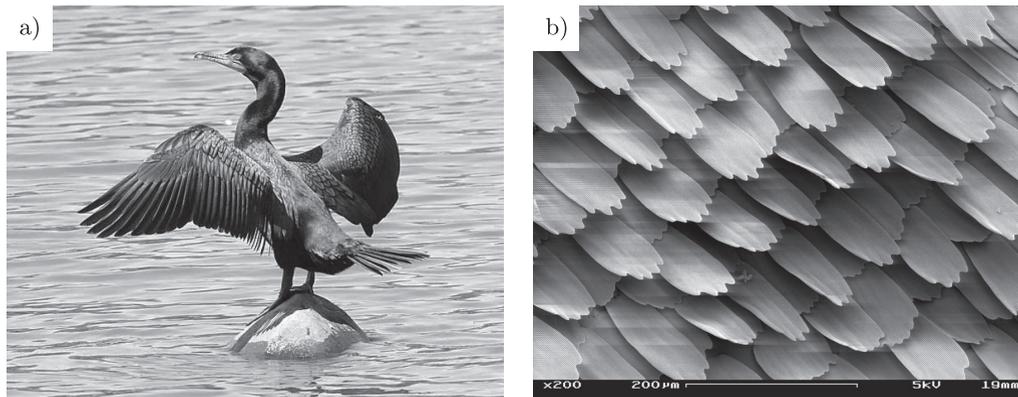
**FIGURA 14.18:** Pé de osga: (a) pormenor do pé, (b) microfilamentos que revestem os dedos (*setae*) e (c) *nanoamortecedores* terminais (*spatulla*) (imagens SEM).



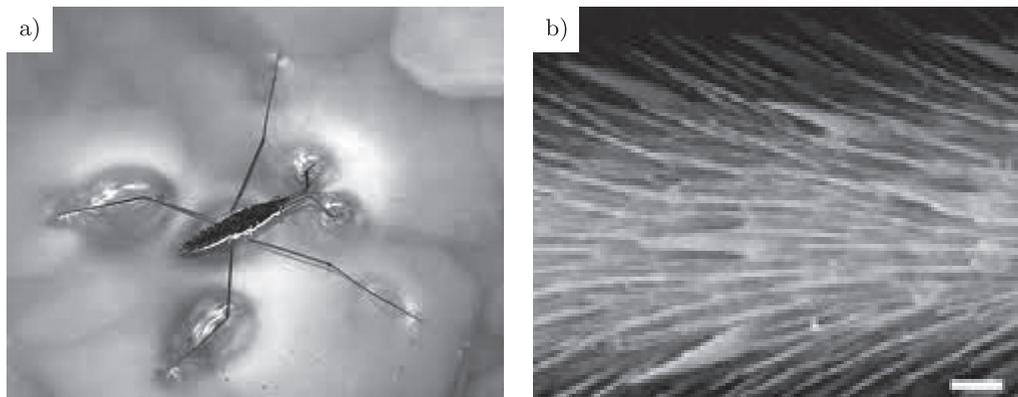
**FIGURA 14.19:** Materiais naturais e artificiais nanoestruturados: (a) superfície rugosa de uma folha de lótus (*N. Nucifera*), superhidrófoba (barra de escala 20  $\mu\text{m}$ ); (b) nanoestrutura de uma asa de borboleta (*P. Ulysses*), iridescente; (c) nanoestrutura de uma esponja (*Euplectella sp.*), dura e mecanicamente resistente; (d) nanoestrutura artificial de cilindros sobre bolacha de silício, mimetizando superfícies naturais com capacidade de auto limpeza e superhidrofobia; (e) nanofilme de poliestireno reforçado com microesferas e nanofibras, superhidrófoba; (f) alumina porosa com nanoestrutura em camadas, dura e mecanicamente resistente (barra de escala 500  $\mu\text{m}$ ) (imagens SEM).

### 14.3.3 SUPERHIDROFOBIA

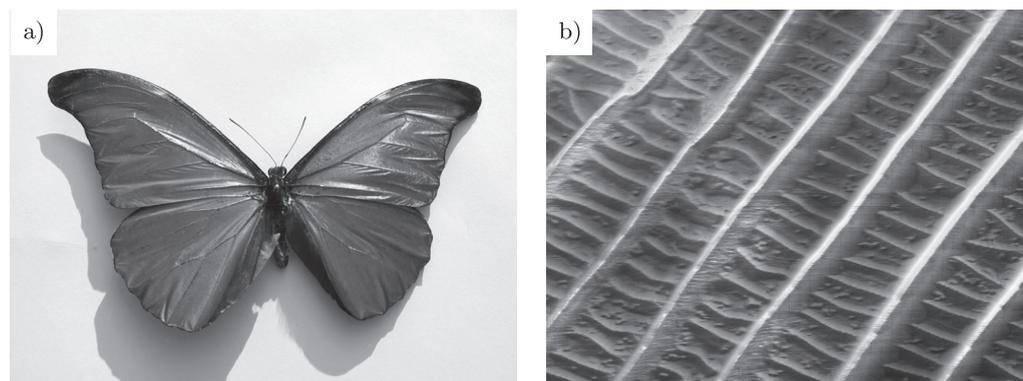
Uma outra propriedade de interesse na escala *nano* é a superhidrofobia. As folhas de várias plantas exibem uma rugosidade superficial a várias escalas, o que as torna superhidrófobas; a folha do lótus (Figura 14.19 (a)) e a da esponja (Figura 14.19 (c)) são alguns dos exemplos. As penas de diversas aves apresentam uma nanoestrutura de nanofarpas e de nanobárbulas, também responsável por superhidrofobia (Figura 14.20 (a) e (b)). O mosquito da água (alfaiate) é capaz de repousar ou de se deslocar sobre uma superfície aquosa (Figura 14.21 (a)); as pernas revestidas por pêlos muito finos, que terminam em nanoentalhes, torna-as superhidrófobas (Figura 14.21 (b)). Várias superfícies artificiais têm sido desenvolvidas com nanoarquitaturas a várias escalas, o que confere elevada superhidrofobia ao produto final (Figura 14.19 (d), (e) e (f)).



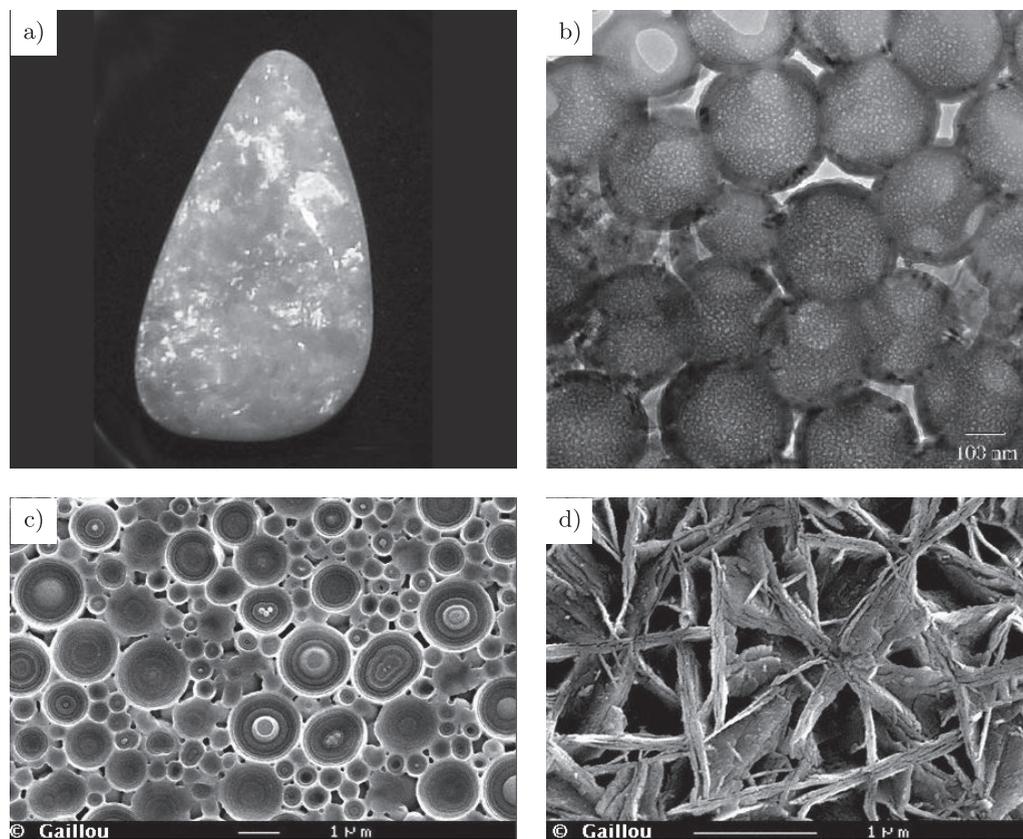
**FIGURA 14.20:** Corvo-marinho: (a) macroimagem e (b) nanoestrutura da pena (imagem SEM).



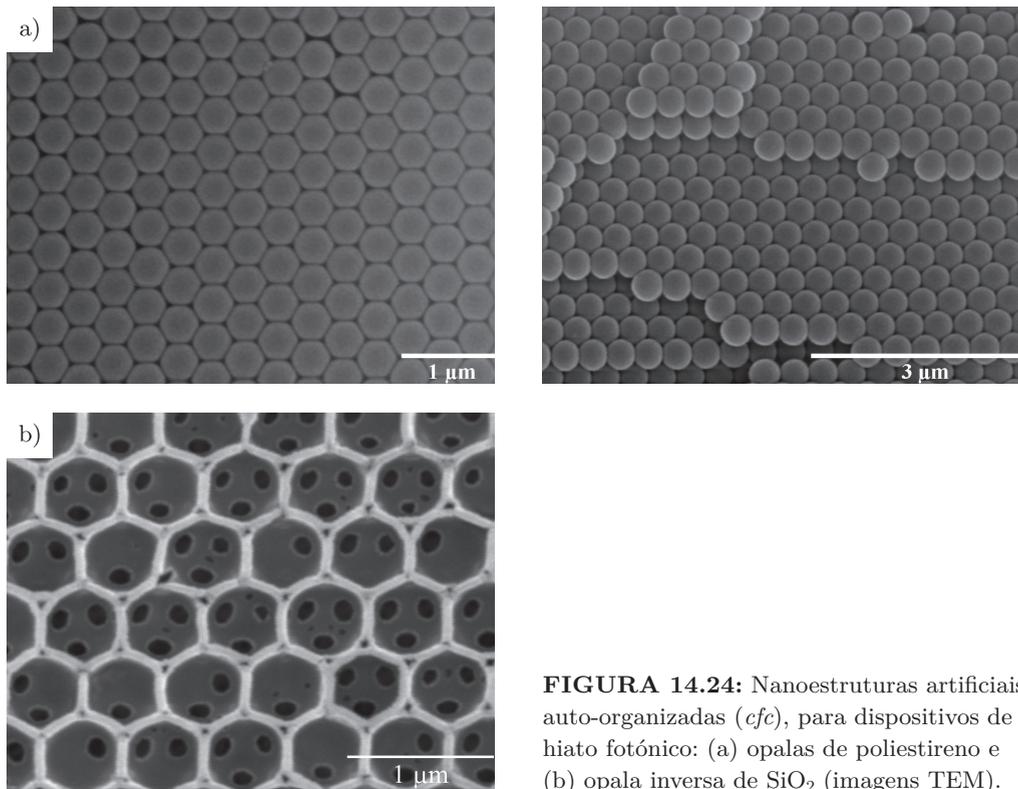
**FIGURA 14.21:** Mosquito da água (alfaiate): (a) macro imagem e (b) nanoestrutura dos pêlos de revestimento das pernas (imagem TEM).



**FIGURA 14.22:** Asa de borboleta: (a) visão macro e (b) visão nano (imagem SEM).



**FIGURA 14.23:** Opala natural: visão macro (a); visão nano evidenciando as nanoesferas de SiO<sub>2</sub> (b), o crescimento esférico (c) e o crescimento agulha de SiO<sub>2</sub> (d) (imagens SEM).



**FIGURA 14.24:** Nanoestruturas artificiais auto-organizadas (*cfc*), para dispositivos de hiato fotônico: (a) opalas de poliestireno e (b) opala inversa de  $\text{SiO}_2$  (imagens TEM).

#### 14.3.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Muitas outras nanoestruturas naturais têm inspirado a engenharia. A nanoarquitetura das asas da borboleta (Figuras 14.19 (b) e 14.22) e da opala natural (Figura 14.23), por exemplo, responsáveis por iridescência, são fonte de inspiração para muitos materiais fotônicos. Um cristal fotônico é um material dielétrico com periodicidade na constante dielétrica (ou no índice de refração) [5, 6]. A propagação da luz através do material é, então, proibida (por reflexão de Bragg), num intervalo de comprimentos de onda (designado por *stop band*), centrado num valor da ordem de grandeza do período espacial da estrutura fotônica. Opalas artificiais (Figura 14.24 (a)), que resultam da auto-organização de nanoesferas, e opalas inversas (Figura 14.24 (b)), que resultam da eliminação dos motivos no cristal *cfc* anterior, têm sido alguns dos nanocristais fotônicos sintetizados por metodologias *bottom-up* [14, 15].

#### 14.3.5 AUTO-REPARAÇÃO

Outra propriedade notável dos materiais naturais é a capacidade de auto-reparação (*self-healing*), essencial para a sobrevivência. Os materiais artificiais raramente exibem esta propriedade. A síntese de materiais artificiais capaz de, por exemplo, reparar fendas ou de restaurar propriedades e/ou funções é um dos desafios da engenharia.

O osso é um material biológico complexo formado por uma matriz orgânica de colagénio, reforçada por nanofibras de colagénio, estas por sua vez, reforçadas por nanocristais de apatite (Figura 14.25). O colagénio aparece aqui na forma de fibras de ~100 nm de diâmetro e de 5–10  $\mu\text{m}$  de comprimento; a apatite é formada por nanocristais de 1,5–4,5 nm de diâmetro. As fibras de colagénio estão embebidas numa matriz de colagénio e apatite.

A propriedade notável que resulta desta hierarquia é a capacidade de o osso suportar carga e absorver energia sem se fragmentar. Embora o mecanismo de deformação não esteja ainda perfeitamente compreendido, a interface entre a matriz e as fibras de colagénio tem a capacidade de partir e reformular sob carga, promovendo um mecanismo de reparação à escala molecular.

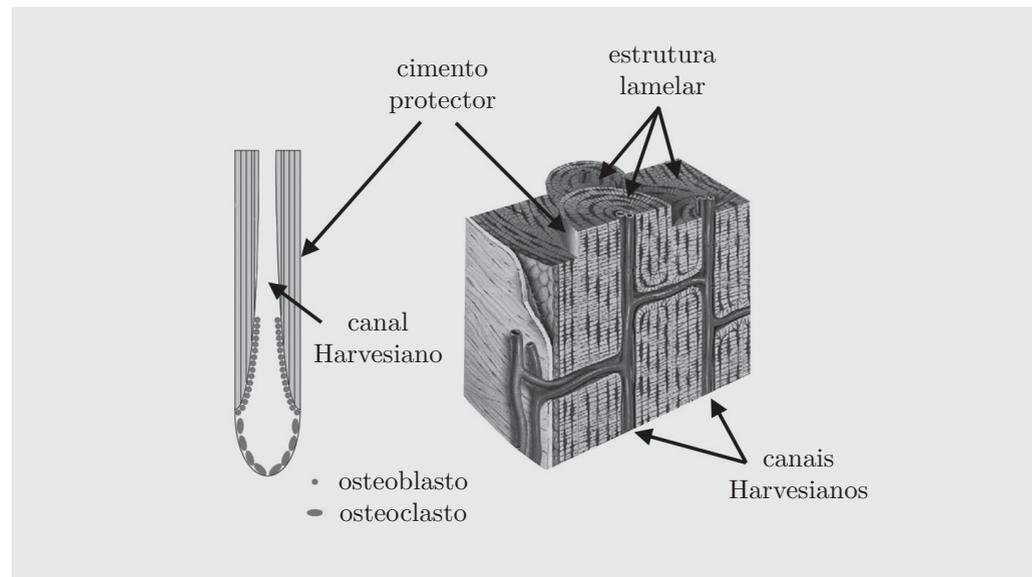


FIGURA 14.25: Estrutura do osso.

O osso é ainda capaz de auto-reparação, podendo eliminar partes danificadas e repor tecido novo. Um osso fracturado interrompe a corrente sanguínea, conduzindo à morte celular. Nesta etapa remove-se a área danificada após o que se reinicia o fornecimento de sangue e o envio de células estaminais. As células estaminais são precursoras de células funcionais, capazes de produzir por exemplo, cartilagem, tecido fibroso ou tecido ósseo.

A pele é outro dos tecidos com capacidade de auto-reparação. A auto-reparação inicia-se com a formação de um coágulo de sangue, que impermeabiliza a entrada de químicos e de bactérias a partir do exterior. Posteriormente, forma-se uma rede de capilares, de 8 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro, responsável pelo fornecimento de nutrientes e da manutenção das actividades celulares.

Com base nestes conceitos, foram desenvolvidos materiais auto-reparadores, que contêm agentes de cura e catalisadores micro ou nano encapsulados, em matrizes compósitas. Após fractura, a micro ou nano cápsula fracturar-se-á e libertará o agente de cura, que reagirá com o catalisador iniciando a reparação.

Para além de vários *nano* objectos já fabricados e inspirados no mundo natural, a possibilidade de novas nanoestruturas e a sua hierarquização são limitadas, somente, pela imaginação humana.

#### 14.4 O TAMANHO CONTA

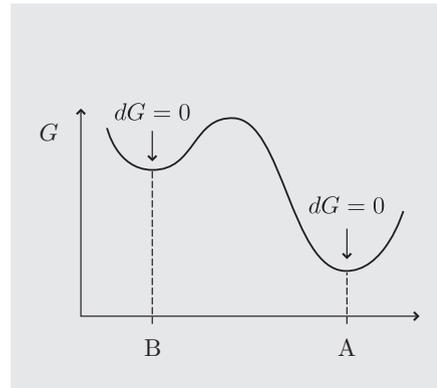
Uma das diferenças fundamentais entre os materiais à escala *nano* e à escala micro (ou macro) é o facto de a área específica atingir valores notáveis nos primeiros. À escala *nano*, porém, a elevada energia superficial confere aos materiais instabilidade ou metaestabilidade termodinâmica. Para produzir e estabilizar nanomateriais ou nanoestruturas é necessário vencer a elevadíssima energia das superfícies.

##### 14.4.1 ESTABILIDADE, INSTABILIDADE E METAESTABILIDADE TERMODINÂMICAS

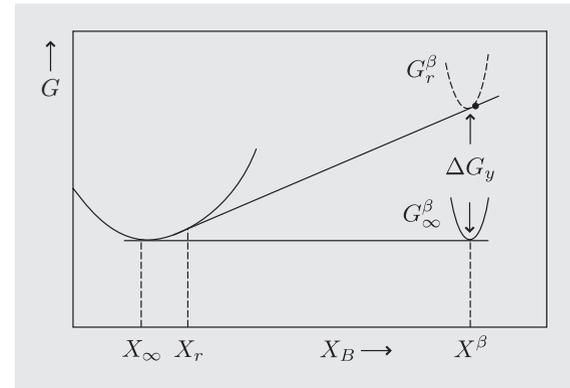
Um sistema diz-se em equilíbrio termodinâmico quando se encontra no estado mais baixo de energia, o que corresponde ao mínimo da função  $G$  (A na Figura 14.26), ou, matematicamente

$$dG = 0 \quad (14.1)$$

Em A, pequenas variações no arranjo atómico não produzirão variações em  $G$ .



**FIGURA 14.26:** Variação da energia livre de Gibbs de um sistema:  
A — equilíbrio termodinâmico  
B — estado metaestável.



**FIGURA 14.27:** Efeito da energia interfacial na solubilidade de nanopartículas (adaptado de [16]).

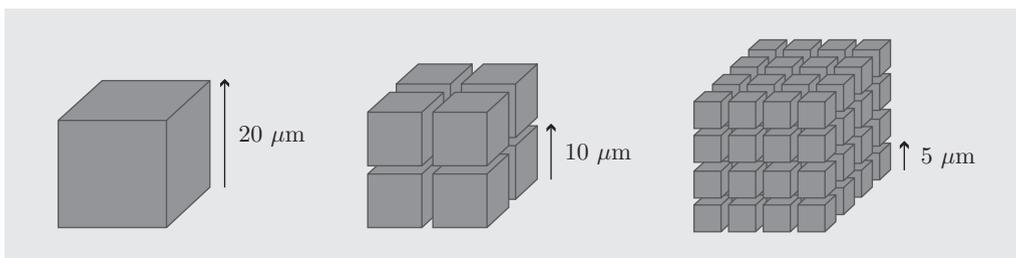
Porém, existem configurações para as quais embora a eq. (14.1) se verifique, não correspondem a mínimos absolutos, mas a mínimos locais de energia do sistema (situação B da Figura 14.26). Estas configurações designam-se por *metaestáveis*. As configurações para as quais  $dG \neq 0$  designam-se por *instáveis*, e correspondem a eventos muito limitados no tempo.

Para o cálculo da energia livre de Gibbs considera-se sempre um cristal perfeito e infinito. Superfícies, limites de grão e interfaces não são contabilizadas. Os cristais reais, porém, para além destas descontinuidades, apresentam defeitos pontuais e lineares. Por esta razão, o equilíbrio termodinâmico num cristal real (finito e com defeitos) só será atingido quando todas as interfaces e deslocções forem eliminadas. Para os efeitos pontuais existe, porém, uma concentração de equilíbrio termodinâmico.

A contribuição das interfaces adquire particular relevância nas etapas iniciais de formação (precipitação, segregação, etc.) de uma fase  $\beta$  (à escala *nano*) no seio de uma matriz  $\alpha$  (Figura 14.27). É esta a razão pela qual as nanopartículas são estruturas metaestáveis e não correspondem à situação de menor energia livre de Gibbs. A solubilidade de uma fase  $\beta$  numa matriz  $\alpha$  é também função do tamanho da nanopartícula (em especial no intervalo de 1–100 nm), o que se designa por efeito de Gibbs-Thomson [16].

#### 14.4.2 A IMPORTÂNCIA DO TAMANHO

Se desagregarmos uma *micropartícula* esférica de 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro em múltiplas nanopartículas de 10 nm (de diâmetro), obteremos  $10^9$  nanopartículas. A razão dos raios é  $10^3$



**FIGURA 14.28:** Efeito de desagregação num cubo de aresta inicial  $20\ \mu\text{m}$  em múltiplos cubicos de aresta de  $5\ \mu\text{m}$ .

**TABELA 14.1:** Efeito de desagregação num cubo de aresta inicial  $20\ \mu\text{m}$  em múltiplos cubicos de aresta de  $5\ \mu\text{m}$ .

Número de cubos, $n$	1	8	64
Comprimento da aresta, $l$ ( $\mu\text{m}$ )	20	10	5
Área superficial total: $l^2 \times 6n$ ( $\mu\text{m}^2$ )	2,400	4,800	9,600
Volume total: $l^3 \times n$ ( $\mu\text{m}^3$ )	8,000	8,000	8,000
Área superficial/volume: $6/l$	0.3	0.6	1.2

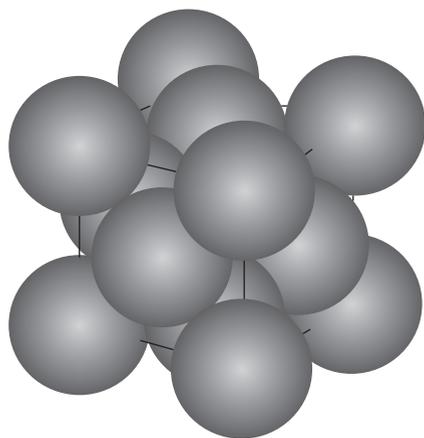
e a razão das áreas superficiais  $10^6$ , pelo que a área específica cresce de um factor de  $10^3$ ! (O valor desta estimativa não tem em linha de conta a contracção devido à tensão superficial). O aumento da área específica é acompanhado pelo aumento do número de átomos superficiais (relativamente ao número total de átomos). Este aumento é tanto mais acentuado quanto menor for o tamanho da nanopartícula (Figura 14.28 e Tabela 14.1).

Consideremos uma nanopartícula metálica de, por exemplo, ouro (Au), prata (Ag), níquel (Ni), alumínio (Al), cobre (Cu) ou platina (Pt), materiais que cristalizam no sistema cúbico de faces centradas (*fcc*). A célula unitária *fcc* ilustra-se na Figura 14.29. Para nanopartículas do tamanho da célula unitária, todos os (14) átomos são superficiais, pelo que não existem átomos no interior. Se adicionarmos uma camada de átomos à célula unitária *fcc*, o número de átomos superficiais passa a ser:

$$N_{\text{Total}}^S = 12n^2 + 2 \quad (14.2)$$

e o número de átomos no interior:

$$N_{\text{Total}}^I = 4n^3 - 6n^2 + 3n - 1 \quad (14.3)$$



**FIGURA 14.29:** Célula unitária *cfc* [3].

**TABELA 14.2:** *Números mágicos* para a estrutura cristalina *cfc* [12].

$n$	$N^s$ Átomos Superficiais	$N^I$ Átomos Interiores	$N^s / N^I$	$N^s$ (%)
1	14	0	—	100
2	50	13	3,85	79,3
3	110	62	1,78	63,9
4	194	171	1,13	53,1
5	302	364	0,83	45,3
6	434	665	0,665	39,4
7	590	1098	0,535	34,9
8	770	1687	0,455	31,3
9	974	2456	0,395	28,3
10	1202	3429	0,350	25,9
100	120 002	3 940 299	0,0304	2,9

As equações (14.2) e (14.3) exprimem o número de átomos à superfície e no interior da estrutura *cfc*, em função do número  $n$  de camadas em torno da célula unitária. Estes números designam-se por *números mágicos*, e indicam-se na Tabela 14.2.

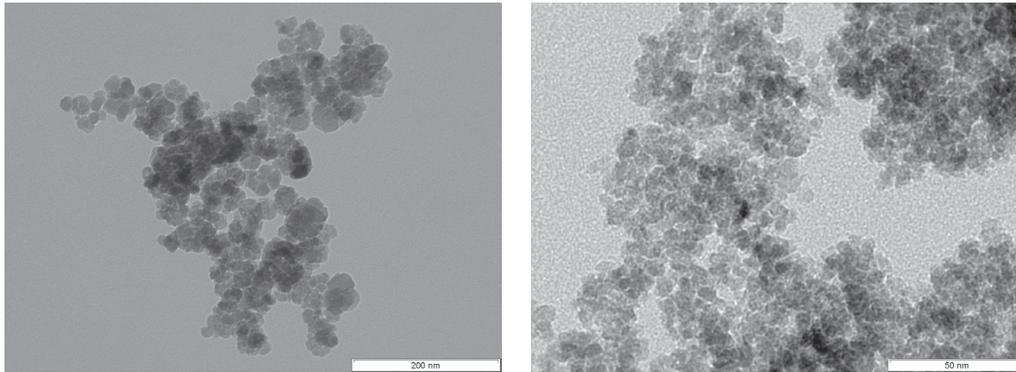
À medida que o cristal cresce a percentagem de átomos superficiais diminui. Existe uma fronteira a partir da qual o número de átomos superficiais pode desprezar-se relativamente ao número total de átomos. Essa é a fronteira entre os domínios *nano* e *micro*, onde as propriedades em volume (ou em massa) passam a predominar.

#### 14.4.3 A IMPORTÂNCIA DA FORMA

Nos nanomateriais, a forma deve ser tomada em consideração, uma vez que contribui para o valor da área específica. É o facto de as propriedades dependerem do *tamanho* e da *forma* que confere aos nanomateriais um tão grande potencial.

##### Nanopartícula esférica

A forma mais comum em nanopartículas é a esférica (forma adoptada por nanopartículas de líquidos e sólidos isotrópicos), pois é esta a forma que minimiza a razão área superficial por unidade de volume.



**FIGURA 14.30:** Imagens TEM de nanopartículas de óxido de ferro, obtidas por precipitação.

Para uma esfera de raio  $r$ , a área superficial é dada por

$$A = 4\pi r^2 \quad (14.4)$$

e o volume por

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (14.5)$$

Pelo que a razão área superficial por volume é dada por

$$\frac{A}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{3}{r} \quad (14.6)$$

À medida que o raio da nanopartícula decresce, aproximamo-nos de um valor crítico, a partir do qual o aumento da área superficial é muito acentuado. Sabendo que é na interface que ocorrem muitos dos fenómenos reaccionais, o aumento da área superficial conduzirá a um aumento significativo de reactividade da nanopartícula.

#### **Nanopartícula poliédrica**

No caso de materiais anisótipos, como acontece com um grande número de sólidos cristalinos, a forma adoptada pelas nanopartículas não é a esférica, mas a poliédrica. Este facto é observado nas fases iniciais do crescimento de cristais (Figura 14.30).

Consideremos então um dado material cristalino. Do ponto de vista termodinâmico, a forma de equilíbrio de um cristal é determinada por:

$$\sum A_i \gamma_i = \text{mínimo} \quad (14.7)$$

em que  $\gamma_i$  é a energia de superfície de cada face  $i$ , e  $A_i$ , a respectiva área. A planos cristalográficos de diferentes densidades atômicas correspondem energias de Gibbs distintas.

No caso de estrutura *fcc*, a energia superficial dos planos de elevada simetria,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  e  $\{111\}$  (Figura 14.31), vem dada, respectivamente, por:

$$\gamma_{\{100\}} = \frac{4\varepsilon}{a^2} \quad (14.8)$$

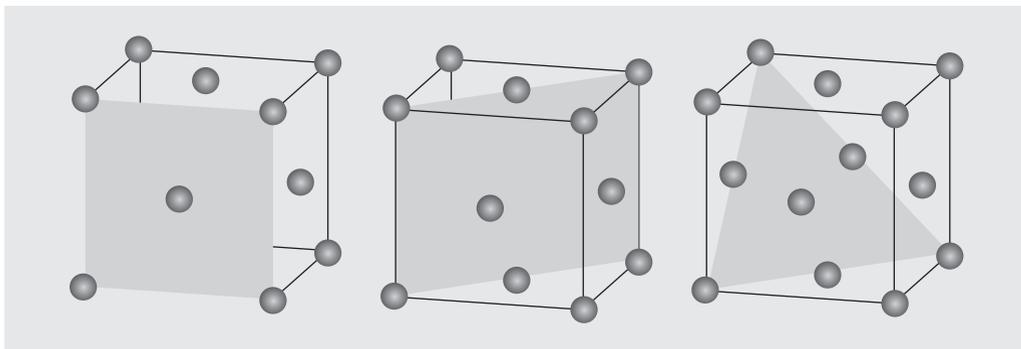
$$\gamma_{\{110\}} = \frac{5}{\sqrt{2}} \frac{\varepsilon}{a^2} \quad (14.9)$$

$$\gamma_{\{111\}} = 2\sqrt{3} \frac{\varepsilon}{a^2} \quad (14.10)$$

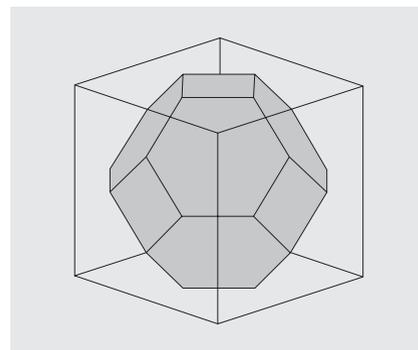
e ordena-se, num cristal monoatômico *fcc*, do seguinte modo,  $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{110\}} < \gamma_{\{100\}}$ , contrária à da densidade planar,  $\rho_{a\{111\}} > \rho_{a\{110\}} > \rho_{a\{100\}}$  [17].

Os planos exteriores de um cristal (e, logo, a sua forma poliédrica) podem ser determinados teóricamente (o algoritmo de *Wulff* é um método gráfico expedito para essa determinação) minimizando a energia de Gibbs do cristal.

Para a estrutura *fcc* (e no caso de um metal puro), a forma do cristal, em equilíbrio termodinâmico, será a de um cubo-octaédrico de 14 lados, com 12 átomos superficiais e



**FIGURA 14.31:** Planos  $\{111\}$  (a),  $\{110\}$  (b) e  $\{100\}$  (c) da estrutura *fcc* [8].



**FIGURA 14.32:** Estrutura cubica-octaédrica comum em nanocristais de metais puros *fcc* [8].

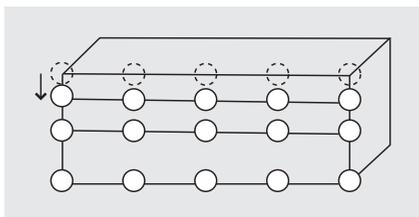
1 átomo interior (Figura 14.32). É importante realçar que nem sempre a forma de um cristal que cresceu em equilíbrio termodinâmico é a prevista teoricamente.

Acontece, por vezes, que acima de uma dada temperatura a diferença de energias entre os diferentes planos se esbate, pelo que o cristal passa de poliédrico a esférico. Esta temperatura é designada por *temperatura de desbaste* (*roughening temperature*). Se um dado cristal crescer a temperaturas superiores à *temperatura de desbaste*, não dará origem a um poliedro facetado mas a uma esfera. Critérios cinéticos podem, também condicionar a forma do cristal. Para a estrutura cubica-octaédrica é também possível efectuar o cálculo dos *números estruturais mágicos* (Tabela 14.3).

No caso dos cerâmicos, a determinação da geometria de nanocristais é mais complexa, uma vez que, para além do cálculo energético, o equilíbrio local de cargas terá de ser considerado. Para alguns compostos, a interacção dos electrões de valência pode ainda interferir na morfologia e/ou no tamanho do nanocristal. É o que acontece, por exemplo, na formação de agregados (*clusters*) de potássio ou de érbio [18].

**TABELA 14.3:** *Números mágicos* para a estrutura cristalina *cubica-octaédrica* [12].

$n$	$N^s$ Átomos Superficiais	$N^I$ Átomos Interiores	$N^s / N^I$	$N^s$ (%)
2	12	1	12	92,3
3	42	13	3,2	76,4
4	92	55	1,6	62,6
5	162	147	1,1	52,4
6	252	309	0,8	44,9
7	362	561	0,6	39,2
8	492	923	0,5	34,8
9	642	1415	0,4	31,2
10	812	2057	0,39	28,3
100	98 000	3 280 000	0,029	3,0



**FIGURA 14.33:** Parâmetro de rede à superfície e no interior de um cristal.

## 14.5 A MOTIVAÇÃO PARA CRESCER

Um dos maiores desafios no fabrico e processamento de nanomateriais é o de *conviver* com a elevada energia de superfície e impedir que nanoestruturas ou nanomateriais aglomerem ou cresçam, motivados pela redução da energia de superfície.

A redução da energia superficial é a força motriz para os fenómenos de relaxação ou reestruturação superficiais, de oxidação ou passivação, adsorção química ou física, segregação composicional, formação de nanocristais facetados (em lugar de nanoesféricos), sinterização (a temperaturas próximas da ambiente), *maturação* de Ostwald (*Ostwald ripening*) ou aglomeração. Todos estes mecanismos permitem reduzir a energia superficial em nanopartículas, nanoestruturas ou nanosistemas.

### 14.5.1 O PARÂMETRO DE REDE EM NANOPARTÍCULAS

Os sólidos reais são finitos. Por este motivo, o ambiente químico em torno dos átomos à superfície é distinto do dos átomos no interior. À superfície, os átomos têm algumas das ligações quebradas, pelo que o seu número de coordenação, NC (ou número de primeiros vizinhos), é inferior ao NC dos átomos no interior (Figura 14.33).

O ambiente químico em torno de cada átomo superficial é assimétrico. Esta assimetria coloca os átomos superficiais sob a acção de uma força, orientada do exterior para o interior; os átomos superficiais são *puxados* para o interior do cristal. O comprimento das ligação químicas envolvendo os átomos superficiais é inferior ao das ligações químicas no interior do sólido (Figura 14.33). Em nanopartículas, a elevada razão superfície/volume torna muito expressiva o número de ligações químicas envolvendo átomos superficiais, pelo que a constante de rede vem apreciavelmente reduzida [17].

## 14.6 LEI DAS ESCALAS

### Força gravítica *versus* força de van der Waals

Consideremos um objecto de massa  $m$ , e de dimensão linear característica  $L$ . A área é função de  $L^2$

$$S \approx L^2 \quad (14.11)$$

o volume, de  $L^3$

$$V \approx L^3 \quad (14.12)$$

e a massa, de  $L^3$

$$m \approx L^3 \quad (14.13)$$

Consideremos agora o objecto sob acção de um campo gravítico. A força da gravidade é uma das forças mais importantes à superfície terrestre, sendo dada por  $F_g = mg$ , onde  $g$  é a aceleração da gravidade, pelo que

$$F_g \approx L^3 \quad (14.14)$$

A força exercida por um corpo sobre o solo vem dada por  $P_g = F_g/S$ , pelo que

$$P_g \approx L^3/L^2 = L \quad (14.15)$$

À escala microscópica, porém, as forças de adesão não podem ser desprezadas. Consideremos então a adesão entre duas superfícies por forças de *van der Waals*  $F_{vdW}(x)$  (principal força de adesão para distâncias  $x$  compreendidas entre 2 e 10 nm).  $F_{vdW}(x)$  é proporcional à área de contacto, pelo que

$$F_{vdW}(x) \approx L^2 \quad (14.16)$$

Como  $F_g$  e  $F_{vdW}$  variam de forma distinta com  $L$ , a sua razão é dimensional, e função de  $L$

$$F_{vdW}/F_g \approx L^{-1} \quad (14.17)$$

À escala microscópica, a força de adesão predomina sobre a força gravítica. O valor crítico para o qual a força gravítica e a força de adesão apresentam igual intensidade é função de  $x$  e da natureza do meio entre as duas superfícies. Para valores de  $L < 1$  mm,  $F_g$  é inferior a  $F_{vdW}$ . A força gravítica é assim negligenciável, às escalas micro e *nano* [19].

#### **Forças de atrito**

Quando duas superfícies deslizam uma sobre a outra, existe uma força de atrito,  $F_f$ , que se opõe ao movimento. A força de atrito é tanto menor quanto menor for a rugosidade das superfícies em contacto e quanto menor a adesão entre estas.

Ao nível macroscópico,  $F_f$  é independente da área de contacto (área da superfície de deslizamento), pois considera-se que dois corpos rugosos apresentam poucos pontos de contacto. A força de atrito é definida por  $F_f = \mu F_g = \mu mg$ , onde  $\mu$  é o coeficiente de atrito. Para  $m$  constante,

$$F_f \approx L^3 \quad (14.18)$$

À escala micro, as forças interatómicas, embora de curto alcance, são intensas e responsáveis pelo aumento dos pontos de contacto entre as superfícies deslizantes — a adesão entre as superfícies não pode agora ser desprezada. A força de atrito à escala micro,  $F_s$ , contém as contribuições da fricção e da adesão, pelo que passa a ser função da área de contacto

$$F_s \approx L^2 \quad (14.19)$$

Esta relação é válida para  $L$  pequeno ( $\sim$  alguns nm), enquanto a relação (14.18) é válida para  $L$  elevados ( $>$  algumas dezenas de nm). Não é, porém, possível estabelecer o valor de  $L$ , para o qual  $F_f$  e  $F_s$  são da mesma ordem de grandeza. Parâmetros como a rugosidade das superfícies em contacto ou a resistência dos materiais sob tensão são alguns dos parâmetros determinantes. À escala *nano*, porém,  $F_s$  é seguramente predominante [19].

#### 14.7 PROPRIEDADES DEPENDENTES DO TAMANHO

Embora micromateriais sejam diariamente usados, não despertam o interesse dos nanomateriais. A razão é que as propriedades dos micromateriais são essencialmente as propriedades observadas na escala macro. À escala *nano*, porém, as propriedades fundamentais dos materiais são função do *tamanho* e da *forma*, para além da *composição*.

Estruturas cristalinas presentes em macromateriais estão também presentes na escala nanométrica, mas materiais ferroelétricos e ferromagnéticos podem perder a sua ferroelectricidade e ferromagnetismo quando reduzidos à escala nanométrica (é o que acontece a nanopartículas de cobre, de dimensão inferior a 70 nm, ou a nanopartículas de ferro, de dimensão inferior a 15 nm). Condutores e semicondutores podem tornar-se isolantes, quando uma das dimensões características é da ordem de nanómetros (o cobre é um desses exemplos).

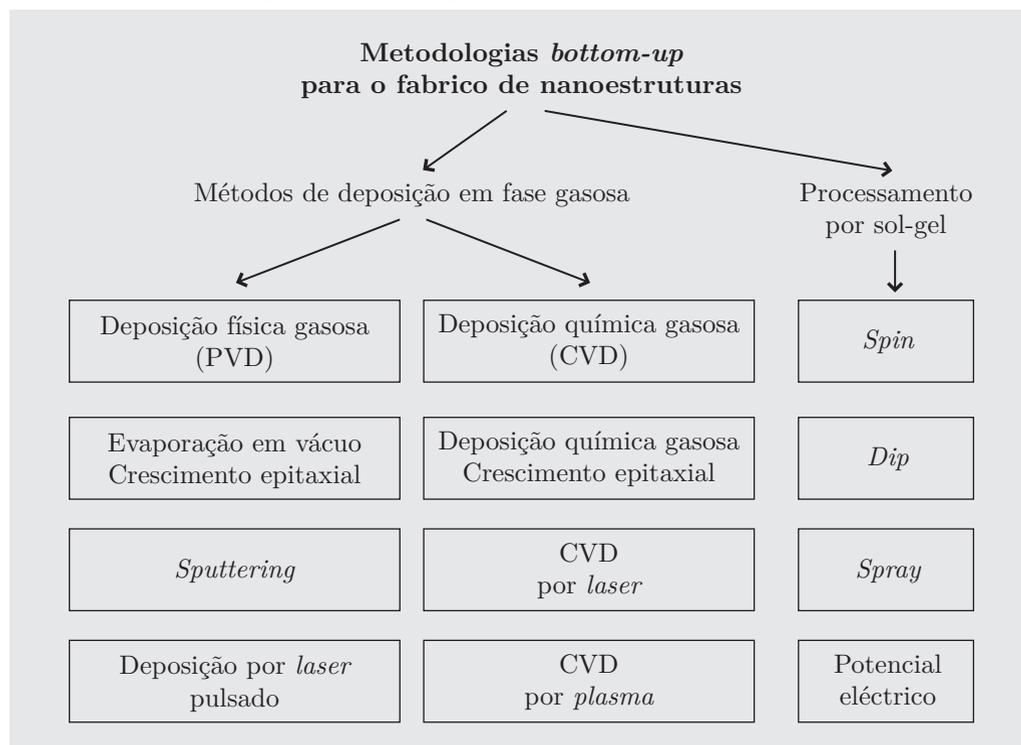
O ouro maciço não apresenta propriedades catalíticas, mas nanocristais de Au são excelentes catalisadores a baixas temperaturas (quando de raio igual ou inferior a 5 nm). O ponto de fusão de nanocristais é significativamente inferior ao do respectivo maciço (a descida pode atingir os 1000 °C!). No caso do ouro, a temperatura de fusão (em massa) de 1064 °C é reduzida para 750–800 °C, para nanopartículas de 5 nm. A constante de rede pode baixar, e até a cor do material pode ser função da nanodispersão (por exemplo, o ouro torna-se vermelho para nanopartículas inferiores a 50 nm) [12, 17, 19].

A física clássica deixa de ser suficiente para compreender as propriedades das nanopartículas — é preciso recorrer à mecânica quântica. Este é um dos aspectos que tornam o estudo da nanotecnologia tão interessante quanto difícil, transformando-o num novo domínio de investigação. Entre as propriedades que dependem do tamanho, encontram-se as propriedades catalíticas, as propriedades electroquímicas, as propriedades térmicas, as propriedades mecânicas, as propriedades magnéticas e as propriedades ópticas.

#### 14.8 ABORDAGENS *TOP-DOWN* E *BOTTOM-UP*

O fabrico de nanomateriais representa um enorme desafio tecnológico. O estado de equilíbrio termodinâmico de um material corresponde a um monocristal infinito. A sua sub-divisão em nanocristais finitos dá origem a uma enorme área superficial, difícil de produzir e de manter. Estas dificuldades foram ultrapassadas nos últimos anos com as técnicas de fabrico designadas por *bottom-up* (*do pequeno para o grande* ou *da base para o topo*) (Tabela 14.4).

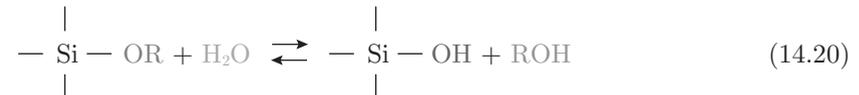
**TABELA 14.4:** Exemplos de metodologias *bottom-up*.



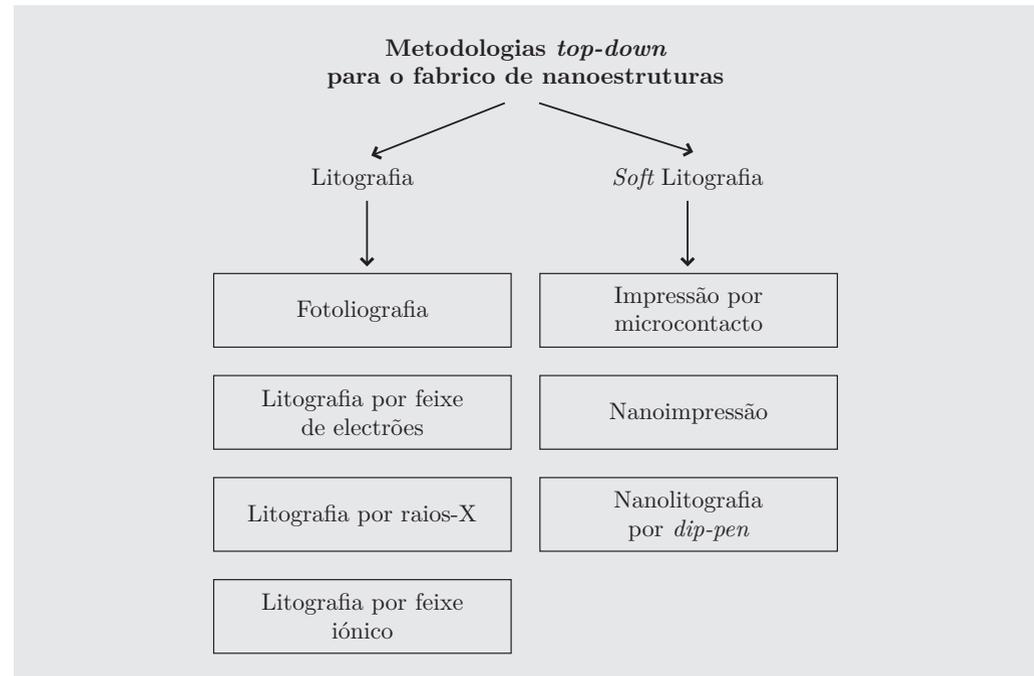
As metodologias *bottom-up* permitem processar/manipular à escala atómica e conduzem a nanomateriais ou a nanoestruturas. Quando os átomos se reagrupam, formam moléculas de complexidade variável, vulgarmente de forma poliédrica (à escala do Å). Estas estruturas contêm várias centenas (ou milhares) de átomos, pelo que as nanopartículas podem crescer até dimensões da ordem do micron. A auto-organização (*self-assembly*) é outra das metodologias *bottom-up* comuns nos processos biológicos.

De entre as várias metodologias *bottom-up*, o processo sol-gel é um dos mais promissores. Este método baseia-se na química coloidal, onde nanopartículas sólidas (monómeros) são hidrolizadas (14.20), dando origem a uma suspensão coloidal (sol); numa segunda etapa, ocorre a condensação (dos monómeros) (14.21 e 14.22), formando-se um gel.

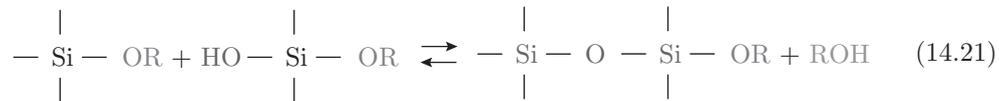
Reacção de hidrólise



**TABELA 14.5:** Exemplos de metodologias *top-down*.



Reacções de condensação



Na metodologia de fabrico inversa, comumente designada por *top-down* (*do topo para a base* ou *do grande para o pequeno*), as estruturas e/ou os mecanismos são miniaturizados a uma escala nanométrica, por processos mecânicos ou químicos. Esta metodologia extrapola os actuais métodos litográficos usados em microelectrónica no fabrico de circuitos electrónicos integrados para a escala *nano* (Tabela 14.5). Em particular, fotolitografia e litografia por feixe de electrões são duas das técnicas *top-down* mais utilizadas. Embora os processos *bottom-up* estejam menos desenvolvidos do que os *top-down*, é nos primeiros que se centram as maiores expectativas.

## 14.9 NANOMATERIAIS EM ENGENHARIA CIVIL: ESTUDO DE CASOS

O sector produtivo da engenharia civil é tradicionalmente conservador e fragmentado, sendo constituído maioritariamente por empresas de pequena e média dimensão. Esta é uma das principais razões pelas quais a investigação e o desenvolvimento de nanoprodutos em engenharia civil se encontram ainda numa fase inicial, quando comparados com sectores como o farmacêutico ou a medicina.

### 14.9.1 MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO TRADICIONAIS COM APLICAÇÃO/DESEMPENHO MELHORADO PELA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS

#### Nanopartículas em cimento Portland

Uma das contribuições desejáveis para a sustentabilidade da produção de cimento inclui alguma reformulação da carga, como a redução do teor de calcário ou a substituição parcial de cimento por sub produtos industriais (ver Capítulo 1). A promoção da melhoria tecnológica do cimento, inclui inovação no processo produtivo, designadamente pela presença de nanoaditivos, capazes de acelerar etapas reaccionais ou de promover propriedades inovadoras, como, por exemplo, a da auto-reparação.

No cimento *Portland*, várias matérias-primas foram já testadas na forma de nanopartículas. A redução do tamanho das nanopartículas interfere na cinética reaccional do cimento — em geral, a cura é mais rápida, e o cimento mais duro. A presença de forças electrostáticas mais intensas e a maior área superficial são responsáveis por este comportamento. A resistência à flexão e à compressão é também melhorada com a presença de nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), de hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou de montemorilonite  $[(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  organicamente modificada.

A presença de nanopartículas de hematite aumenta a resistência à flexão e à compressão, relativamente a um cimento de referência. Este facto foi atribuído ao aumento de reactividade nas reacções de hidratação. A adição máxima recomendada é, porém, de 10 por cento ponderal, sendo o máximo da resistência obtida para 3 por cento ponderal de adição [20].

A substituição de micro por nanopartículas de sílica foi também estudada. O aumento da reactividade das nanopartículas permite a redução, para metade, da sílica na formulação da composição, melhora a auto compactação e a resistência à compressão. No entanto, a redução do intervalo de trabalho, o aumento do custo do produto final e o aumento de fissuras responsáveis pela fractura a cargas inferiores são motivos suficientes para o uso de nanopartículas de sílica ser desaconselhado [21].

A adição de nanopartículas de alumina aumenta o módulo de elasticidade [22].

#### **Nanopartículas em pavimentação**

O aumento do tráfego automóvel (em especial de pesados) e a erosão (acentuada pelas alterações climáticas) provocam um aumento da carga em pavimentação. A ausência de manutenção/reparação após longos períodos em serviço, diminui o tempo de vida, estimado em muitos dos materiais de construção. Os processos de reparação tradicionais, baseados na sobreposição de novos tapetes, conduz a melhorias relativas, mas é acompanhado pela deterioração, em particular em vias sujeitas a tráfego elevado.

A introdução de polímeros modificados com ligantes em materiais de pavimentação foi uma das primeiras tentativas para aumentar a resistência à carga. A adição de nanopartículas às pastas betuminosas é promissora de melhor desempenho e de aumento de tempo de vida. A presença de nanopartículas de carbono nos ligantes para asfaltos, e o seu efeito nas propriedades reológicas com o envelhecimento, é outro dos temas actuais de investigação [23].

A presença de nanopartículas ou de nanofibras aumenta a resistência à abrasão em pavimentação. A resistência à abrasão (que é função directa da resistência à compressão) aumenta com a presença de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , seguida de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  e, só depois, com a presença de nanofibras de polipropileno (PP). Para todas estas incorporações observa-se um valor máximo de concentração de nanopartícula/nanofibras, a partir do qual o efeito na resistência à abrasão decresce [24].

#### **Metais endurecidos com nanodispersão**

Existem vários processos para aumentar a resistência mecânica dos materiais metálicos — endurecimento por solução sólida, por precipitação ou por deformação. Todos estes processos são bem conhecidos e encontram-se exaustivamente estudados. A inovação centra-se em nanodispersões, capazes de melhorar ou inovar as propriedades de materiais tradicionais.

A dureza do cobre (Cu) aumenta quando o tamanho das partículas diminui. Nanopartículas de cobre de 5 nm exibem uma dureza de  $\sim 2000$  MPa, 10 vezes superior ao observado em Cu grosseiro [12].

Os limites de grão actuam como obstáculos à propagação das deslocações — localizam-se desordenadamente e os planos de escorregamento num grão dificilmente são coplanares com os de um grão adjacente (ver Capítulo 9). A resistência oferecida pelo obstáculo é medida pela força aplicada que lhe permitirá atravessar um limite de grão e activar um escorregamento num grão adjacente. Um limite de grão promove a acumulação de deslocações, até ser actuada por uma força de intensidade superior.

Quanto menor o tamanho da nanopartícula, menor o número de deslocações capaz de *ficar em espera* no limite de grão, mas maior a tensão necessária para a sua propagação [12].

#### **Vidros nanorevestidos**

Em vidros, a presença de nanopartículas pode ocorrer de duas formas — à superfície, quando incorporadas em filmes depositados na superfície do vidro (Vidros Revestidos, ver Capítulo 8), ou em massa, tendo sido introduzidas no forno de fusão do vidro. Em qualquer dos dois processos, a presença de nanopartículas pode intensificar ou introduzir novas propriedades ópticas, optoelectrónicas, fotocromicas ou de catálise — os Vidros Revestidos são disso um exemplo (Vidro Anti-Reflexo, Vidro Espelhado, Vidro Baixo-Emissivo). O fabrico de Vidros Revestidos está frequentemente protegido por segredo fabril.

### 14.9.2 MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO ECO-ACTIVOS (FUNÇÕES DESPOLUENTE, ANTIBACTERIANA E DE AUTO-LIMPEZA)

#### O efeito foto-catalítico

O papel fotocatalítico da titânia ( $\text{TiO}_2$ ) é bem conhecido: quando exposta à radiação UV,  $\text{TiO}_2$  não só foto induz processos catalíticos [25], em substâncias adsorvidas à sua superfície, como foto induz a auto conversão hidrofílica [26].

O papel de catalisador permite à  $\text{TiO}_2$  não ser consumida durante os processos reaccionais. É ainda extremamente hidrofílica, pelo que a água (pluvial ou de lavagem) forma um filme contínuo nas superfícies com titânia (em filme/revestimento ou por impregnação com nanopartículas), inibindo a formação de gotas e facilitando a lavagem, por exemplo, em superfícies exteriores de edifícios. Apresenta, ainda, um elevado carácter anti-bacteriano (*Escherichia coli* (*E. Coli*), *Klebsiella pneumoniae* e *Staphylococcus aureus*), sendo recomendada para aplicações interiores/exteriores, onde a limpeza, a sanidade e a higiene são determinantes, como salas cirúrgicas, laboratórios clínicos, hospitais e cantinas/cozinhas de restaurantes.

Na decomposição de agentes poluentes, as reacções fotocatalisadas por  $\text{TiO}_2$  (quer as de oxidação quer as de redução) ocorrem à superfície de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ou à superfície de filmes/revestimentos contendo  $\text{TiO}_2$ . As várias formas de oxigénio activo produzidas  $-\text{O}_2^-$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  e  $\text{O}^\bullet$  — são responsáveis pela decomposição dos agentes poluentes, orgânicos ou inorgânicos:



A elevada eficiência fotocatalítica, a estabilidade termodinâmica e o baixo custo fazem da titânia ( $\text{TiO}_2$ ) o primeiro candidato em aplicações fotocatalíticas à escala industrial. Para facilitar/aumentar o rendimento da fotocatalise, recorre-se à impregnação com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , em massa ou à superfície. De entre as principais aplicações encontram-se a decomposição fotocatalítica de poluentes, a função de auto-limpeza e de

anti-condensação, a sensibilização à radiação visível, o carácter hidrofílico/hidrofóbico e, até, o tratamento de águas residuais ou de solos contaminados.

Em pavimentos, a presença de  $\text{TiO}_2$  permite a conversão de dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ) em nitratos e reduz os níveis de poluição urbanos [27]. O papel fotocatalítico de  $\text{TiO}_2$  é, no entanto, dependente do nível de intensidade solar (nível de UV) e do número de horas de exposição solar (ambos dependentes das coordenadas geográficas e da estação do ano). Em utilizações de interior, a exposição a fontes artificiais de UV é regida por normas específicas de segurança.

#### **Argamassas com propriedades de auto-limpeza**

No âmbito do programa europeu Competitive and Sustainable Growth desenvolveu-se o projecto PICADA (*Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment*), onde se avaliaram laboratorialmente e em escala real os benefícios da presença de titânia ( $\text{TiO}_2$ ), em materiais construtivos e revestimentos. Os objectivos do programa centraram-se no estudo dos mecanismos reaccionais fotocatalíticos, no papel de auto-limpeza e de despoluição, no desenvolvimento e optimização de formulações industriais contendo  $\text{TiO}_2$ , em métodos de aplicação, no estabelecimento de um modelo comportamental em ambiente urbano real e, ainda, no desenvolvimento e *marketing* dos produtos.

No âmbito do projecto PICADA foram testados vários materiais de construção, de que se destacam: uma argamassa sintética de acabamento estético, baseada num cimento Portland branco com um teor de titânia de 3 por cento ponderal, desenvolvida e comercializada pela empresa ITALCEMENTI Co; argamassas cimentícias com incorporações de nanopartículas ( $\sim 21$  nm de diâmetro) de titânia (0,5, 1,3 e 6 por cento ponderal de  $\text{TiO}_2$ , numa razão anatase/rútilo de 80/20 por cento ponderal); um revestimento aquoso para vidros, contendo 5 e 10 por cento ponderal de titânia, a aplicar em construção; uma tinta acrílica branca com um teor de 10 por cento ponderal em  $\text{TiO}_2$ .

A cimenteira italiana ITALCEMENTI patenteou produtos desenvolvidos no âmbito do PICADA e desenvolveu uma gama de produtos com incorporação de titânia designada por TX Active. Da sua aplicação resultou uma redução na concentração em óxidos de azoto da ordem de 60 por cento ponderal, numa rua central de Milão, repavimentada, e uma redução de 45 por cento ponderal, em áreas industriais. ITALCEMENTI estima uma redução de 50 por cento em óxidos de azoto numa cidade para a qual apenas 15 por cento dos revestimentos exteriores (pintura de edifícios, estradas, etc.) fossem realizados por produtos da gama TX Active. Em Roma a Igreja *Dives in Misericordia* foi construída com cimentos da gama TX Active [28].

### **Vidros com propriedades de auto-limpeza**

No âmbito do VI Programa Quadro da Comunidade Europeia (*Sixth Framework Programme for Research and Technological Development* 2004) foi desenvolvido um projecto sobre Vidro Auto-Limpeza, cujos objectivos se centraram no desenvolvimento do conhecimento científico sobre a resposta do vidro em ambiente de elevada poluição, nos mecanismos e na modelação da funcionalidade de auto-limpeza do vidro, no desenvolvimento de métodos de medida de sujidade, no desenvolvimento de normas europeias para o vidro de auto-limpeza e na aquisição de conhecimentos fundamentais em vidros de auto-limpeza. Existem hoje no mercado vários vidros de auto-limpeza, como Radiance Ti™ (AFG Industries), LO-E2 Plus™ (Cardinal IG), DIAMOND GUARD™ (Guardian Ind.), ACTIV™ (Pilkington), SUN CLEAN™ (PPG Industries) e AQUACLEAN (Saint Gobain).

### **Revestimentos cerâmicos com propriedades de auto-limpeza**

Para além da auto-limpeza, o elevado carácter anti-bacteriano faz dos cerâmicos cujo vidro está impregnado com titânia a primeira opção em ambientes onde a higiene e a esterilização são obrigatórias. Existem vários produtos no mercado, como ACTIVE (Active Clean, Austrália), Strata Tiles (Reino Unido), Toto's Hydrotect (Japão).

### **Aços com propriedades de auto-limpeza**

Em aços, para além do poder anti-bacteriano registado noutras matrizes, observou-se a decomposição de ácido esteárico com a presença de TiO<sub>2</sub>. GE CleanSteel, Bosch, AMANA são algumas das empresas a comercializar aços com propriedades de auto-limpeza.

### **Revestimentos aquosos com propriedades de auto-limpeza**

Para além dos produtos mencionados (que integram a função de auto-limpeza) existe no mercado um produto líquido com as funções de auto-limpeza, anti-bacteriana e de controlo do carácter hidrofílico/hidrofóbico, para aplicar por aspersão sobre qualquer superfície. Alguns dos produtos já comercializados são Nansulte (Industrial Nanotech Inc.), TiPE™ Nano Coat (Advanced Nano Technology) e EnviroCare TiO<sub>2</sub> Photo-Compound Range (Altimate EnviroCare). A deposição, por pulverização, sobre as superfícies exteriores de edifícios, estradas ou passeios, confere a estas superfícies:

1. protecção contra poeiras (por diminuição da adsorção electrostática);
2. protecção contra chuvas ácidas (carácter hidrofóbico) e poluentes atmosféricos (pela possibilidade de decomposição química);
3. inibição do crescimento de fungos/bactérias/algas sobre as superfícies (pela interferência no metabolismo de microrganismos);
4. decomposição do lixo orgânico;

5. retardamento do envelhecimento de superfícies, pela absorção da componente UV da radiação solar.

### 14.9.3 MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO COM PROPRIEDADES AUTO-REPARADORAS

#### **Metodologia de auto-reparação**

A mimetização de processos biológicos conduziu, em engenharia, à auto-reparação. Por auto-reparação entende-se a capacidade de reparar e de restabelecer as propriedades originais do material, após deterioração térmica, mecânica, balística ou outra. A capacidade de auto-reparação pode incorporar-se em materiais poliméricos, metálicos, cerâmicos ou compósitos. Em função da classe de materiais e da causa da deterioração, têm sido propostos vários mecanismos de auto-reparação [29].

Uma das metodologias mais recentes encerra o conceito de auto-reparação autónoma [30]. Um agente auto-reparador microencapsulado (e não nanoencapsulado) é embebido na matriz epóxida (no caso de compósitos de matriz polimérica). A matriz compósita contém o catalisador para a polimerização do fluido auto-reparador. Após a formação das primeiras fendas, por deterioração mecânica, por exemplo, ocorrerá a ruptura das microcápsulas embebidas na matriz e a conseqüente libertação do agente auto-reparador, que por capilaridade preencherá as fendas. Assim que o agente auto-reparador entrar em contacto com o catalisador (disperso na matriz), iniciam-se as reacções de polimerização (Figura 14.34), que conduzirão à reparação das superfícies fracturadas e à recuperação das propriedades originais do material.

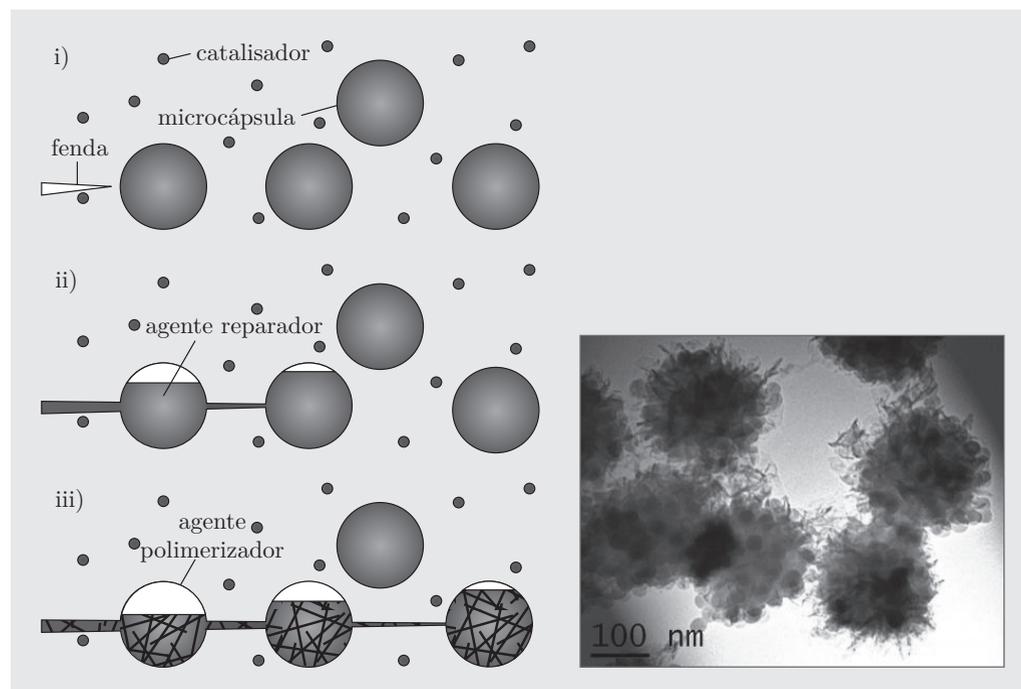
#### **Cimento auto-reparador**

O cimento auto-reparador vocaciona-se para aplicações onde a resistência à radiação é determinante, como reservatórios de produtos inflamáveis ou o armazenamento de resíduos. O cimento auto-reparador permite reduzir os custos de manutenção, a médio e longo prazo, assim como os custos associados a reparações [31, 32].

### 14.9.4 MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO COM PROPRIEDADES ANTI-FÚNGICAS

#### **Cerâmicos anti-fúngicos**

Os cerâmicos anti-bacterianos têm aplicação em hospitais, cozinhas e em qualquer lugar onde seja exigido um ambiente livre de germes ou bactérias. Um cerâmico anti-bacteriano, capaz de inibir o crescimento microbial, contribui para um ambiente mais saudável.



**FIGURA 14.34:** Mecanismo de auto-reparação: esquema (a) e fotografia de SEM de um agente autoreparador polimérico embebido numa matriz (b).

vel. O cerâmico anti-bacteriano é revestido por um vidro ao qual foram adicionados de 200 a 400 ppm de nanopartículas de prata (Ag), de 1 a 10 nm. Nanopartículas de prata exibem um elevado espectro anti-bacteriano (> 650 espécies de bactérias e leveduras) mesmo em concentrações muito baixas. A prata metálica ou iónica pode atravessar as paredes celulares de bactérias e de outros microrganismos, inviabilizando-os (i.e., tornando-os incapazes de funcionar, de crescer ou de se reproduzir) [33].

A  $\text{TiO}_2$  tem também um carácter anti-bacteriano, já discutido em materiais de construção Eco-Activos.

#### **Tintas e revestimentos anti-fúngicos**

A presença de nanopartículas em tintas e revestimentos pode intensificar o brilho e/ou a cor, e introduzir novas propriedades no material, como anti-bacteriana, de auto-limpeza ou de decomposição de agentes poluentes. A cor poderá variar em resposta a estímulos, como temperatura ou ambiente químico, ou, por exemplo, condicionar a absorção de luz na gama do infra-vermelho, contribuindo para a redução das perdas energéticas do edifício.

Tintas anti-incrustação (*anti-fouling*) poderão beneficiar de nanoaditivos, dado o impacto ecológico de tributilo de estanho.

O papel fotocatalítico de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) ou o papel anti-bacteriano da prata (Ag) permite a sua utilização em tintas anti-fúngicas.

A incorporação de nanopartículas em aditivos permitirá a redução do número ou da espessura de camadas de tinta ou do revestimento a aplicar, a redução no peso final do objecto e, ainda, a redução do volume dos solventes usados no processo, o que, do ponto de vista ambiental, é desejável [34].

#### 14.9.5 MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO COM PROPRIEDADES FOTO-VOLTAICAS

A energia solar resulta da conversão da radiação emitida pelo sol em electricidade, por efeito fotoeléctrico. A energia solar é uma das energias renováveis classificada como energia limpa ou verde. Contudo, embora este tipo de energia não gere poluição nem impactos ambientais, a reutilização ou reciclagem de células fotovoltaicas, no final do ciclo de vida, não está ainda implementada. Segundo a Greenpeace, a energia eléctrica fotovoltaica poderia assegurar as necessidades de dois terços da população mundial em 2030.

Uma das grandes vantagens da energia solar é o facto de o custo unitário da energia produzida ser independente da escala de produção. Por este motivo, a integração de células fotovoltaicas em edifícios tem despertado enorme interesse.

A integração de tecnologia à escala *nano* em células fotovoltaicas encontra-se ainda em fase de investigação, acreditando-se que permitirá aumentar a eficiência deste tipo de dispositivos ao mesmo tempo que baixa os custos. De entre os vários projectos de investigação destacam-se a incorporação de nanotubos de dióxido de titânio, de *quantum dots* de seleneto de chumbo ou de nanotubos de carbono/fullerenos [35].

### 14.10 NANOTECNOLOGIA E TOXICIDADE

O homem tem estado desde sempre exposto a partículas de dimensões nanométricas ( $<100\text{nm}$ ), porém, nas últimas décadas, fontes antropogénicas fizeram aumentar enormemente a intensidade desta exposição. O elevado nível de industrialização e, em particular, a nanotecnologia incrementaram a inalação, a ingestão, a invasão dérmica ou a injeção de nanomateriais em humanos.

Quando inaladas, as nanopartículas podem depositar-se no sistema respiratório. A sua dimensão possibilita a invasão das células e/ou a transcitose de células epiteliais e endoteliais, podendo atingir o sistema circulatório e/ou linfático, e possibilitar a deposição em alvos potencialmente sensíveis, como medulas ósseas, nódulos linfáticos ou coração. Foram já observadas nanopartículas em células do sistema nervoso central e em gânglios. Em alguns dos casos, as nanopartículas poderão ter passado através da pele e atingido os canais linfáticos.

A elevada área superficial das nanopartículas, relativamente a micropartículas de idêntica composição química, torna-as mais activas do ponto de vista fisiológico. Esta actividade inclui um potencial inflamatório e pró-oxidante, o que permite explicar a elevada toxicidade de nanopartículas em várias espécies biológicas.

Em 2006, a *Royal Commission on Environmental Pollution* lançou o primeiro alerta sobre a possibilidade de danos no organismo humano causados por nanopartículas. De facto, os sistemas de defesa biológicos não estão preparados para combater corpos estranhos de apenas alguns nanómetros [36]. Em 2008, surge na imprensa escrita a primeira notícia de relação confirmada entre intoxicação e nanopartículas incorporadas numa tinta de parede (China). Alguns grupos cívicos têm vindo a alertar para a utilização não explícita de nanopartículas em produtos farmacêuticos e cosméticos.

#### 14.11 CONCLUSÃO

A nanotecnologia é um campo incrivelmente vasto e interdisciplinar, exigindo competências integradas em Física, Química, Ciência de Materiais, Biologia, Engenharia Mecânica e Electrónica e, por vezes, Medicina. A utilização da nanotecnologia em Engenharia Civil é muito recente, mas espera-se que a sua utilização nos diversos materiais/produtos desta área disciplinar seja crescente.

A nanotecnologia dá-nos novas e inimagináveis oportunidades de fabrico e de estudo de materiais e dispositivos, em todos os campos da ciência e da engenharia. A possibilidade de manipular átomos ou moléculas para a produção de novos materiais de propriedades melhoradas ou acrescidas é, hoje, uma realidade.

No mercado encontram-se hoje vários exemplos de nanomateriais ou de nanodispositivos em áreas como electrónica, optoelectrónica, farmácia e medicina. A utilização de nanotecnologia em Engenharia Civil é muito recente, mas também nesta área disciplinar se

aguarda com enorme expectativa a entrada no mercado de novos materiais/produtos, muitos deles ainda em fase de desenvolvimento ou teste.

## REFERÊNCIAS

- [1] Feynman RP. 1960. *There's plenty of room at the bottom*. Engineering and Science (California Institute of Technology) 23: 22–36 <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [2] Taniguchi N. 1974. Proc. International Conf., Prod. Eng. Tokyo Part II, Japan Society of Precision Engineering.
- [3] Moore GE. 1965. Electronics 38(8): 114–117.
- [4] Bharali DJ, Khalil M, Gurbuz M, Simone TM, Mousa SA. 2009. *Nanoparticles and cancer therapy: A concise review with emphasis on dendrimers*. Int. J. Nanomedicine 4: 1–7.
- [5] Yablonovitch E. 1987. *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*. Phys. Rev. Lett. 58: 2059–2062.
- [6] John S. 1987. *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*. Phys. Rev. Lett. 58. p. 2486.
- [7] Iijima S. 1991. Nature 354. p. 56.
- [8] GAMGI (General Atomistic Modelling Graphic Interface): <http://www.gamgi.org>
- [9] Siegel RW. 1994. J. Phys. Chem. Solids 55. p. 1097.
- [10] Gonçalves MC, Attard GS. 2003. *Nanostructured Mesoporous Silica Films*. Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry, vol 102. Gogotsi YG and Uvarova IV (Eds). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. pp.159–168. ISBN 1-4020-1321-3.
- [11] *Five Thousand Years of Glass*. Hugh Tait (Ed.), Published for the Trustees of the British Museum, by British Museum Press (1999).
- [12] Ashby MF, Ferreira PJ, Schodek DL. 2009. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*. An Introduction for Engineers and Architects. Elsevier.
- [13] Kasap SO, 2002. *Principles of Electronic Materials and Devices*. McGraw-Hill.
- [14] Gonçalves MC, Almeida RM, Braz J. 2007. *Process optimization of sol-gel derived colloidal photonic crystals*. J. Sol-Gel Sci. Techn. 42: 135–143.
- [15] Almeida RM, Gonçalves MC. 2006. *Sol-Gel derived photonic bandgap structures*. Photonic Glasses. Balda R. (Ed.). Managing Editor: Dr. Pandalai SG, pp. 1–22. ISBN 81-308-0063-2.
- [16] Porter DA, Easterling KE. 1992. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Chapman & Hall.

- [17] Cao G. 2007. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Application*. Imperial College Press, London.
- [18] Kittel C, 1986. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley, New York.
- [19] Wautelet M et Dunod C. 2003. *Les nanotechnologies*. Dunod.
- [20] Li H, Xiao H-G, Juan J, Ou J. 2004. *Composites: Part B* 5. p. 185.
- [21] Tobón JI, Baena OJR, Bernabeu JJP. 2007. *Dyna* 74, 152. p. 277.
- [22] Li Z, Wang H, He S, Lu Y, Wang M. 2006. *Materials Letters* 60. p. 356.
- [23] Xiao F, Amirkhanian AN e Amirkhanian SN. 2011 International Journal of Pavement Engineering 1.
- [24] Fujishima A, Zhang X. 2006. *Comptes Rendus Chimie* 9(5–6): 750–760.
- [25] Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. 2008. *Surface Science Reports* 63(12): 515–582.
- [26] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. 2005. *Japanese Journal of Applied Physics* 44(12): 8269–8285.
- [27] [http://www.bast.de/nn\\_74576/EN/E-Forschungsprojekte/e-laufende/e-fp-laufend-s3.html](http://www.bast.de/nn_74576/EN/E-Forschungsprojekte/e-laufende/e-fp-laufend-s3.html)
- [28] <http://italcementigroup.com/ENG/Media+and+Communication/News/building+and+Architecture/20031126.htm>
- [29] Wool RP. 2008. *Soft Matter* 4: 400–418.
- [30] Sottos N, White S, Bond I. 2007. *J. Royal Society: Interface* 4: 347–348; Blaiszik BJ, Sottos NR, White SR. 2008. *Composite Science and Technology* 68: 978–986.
- [31] Wool RP. 2008. *Soft Matter* 4. p. 400 (e artigos citados).
- [32] Jonkers H. 2008. *A Self Healing Concrete: A Biological Approach*. Springer Series in Materials Science. vol 100.
- [33] [http://www.nanocenter.hu/antibacterial\\_tiles](http://www.nanocenter.hu/antibacterial_tiles)
- [34] [http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction\\_to\\_nanotechnology\\_14.html](http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_14.html)
- [35] [www.UnderstandingNano.com](http://www.UnderstandingNano.com)
- [36] Suh WH, Suslick KS, Stucky GD and Suh Y-H. 2009. *Nanotechnology, nanotoxicology and neuroscience*. *Progress in Neurobiology* 87: 133–170.

*Introdução aos Nanomateriais*

Ashby MF, Ferreira PJ and Schodek DL. 2009. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*. An Introduction for Engineers and Architects. Elsevier.

Cao G. 2007. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press, London.

Wautelet M et Dunod C. 2003. *Les nanotechnologies*. Dunot.

Rubahn H-G, 2008. *Basics of Nanotechnology*. Wiley-VCH.

(Ed.) Goddard WA, III, Brenner DW, Lyshevski SE, Iafrate GJ. 2003. Handbook of nanoscience. Engineering and Technology. CRC Press.

*Publicações científicas Internacionais*

ACS Nano

Biomedical Microdevices

Biosensors and Bioelectronics

Current Nanoscience

*Journal of Nanoscience and Nanotechnology*

*Journal of Nanotechnology — An Open Access Journal*

Journal of Nano Research

Lab on a Chip

Nano Letters

Nano Magazine

Nano Today

Nanoscale

*Nanotechnology*

*Nanotechnology Journal*

*Nature Nanotechnology*

Plasmonics

Small

*Produtos e Fabricantes*

<http://www.nanovip.com>

<http://www.nanoindustries.com>

<http://nanotechnology.com>

<http://nanotech-now.com>

<http://www.investorideas.com>

<http://jazdtech.com/techdirect/cat/Emerging-Technology/Nanotechnology.htm>

*Sociedades e Organizações*

<http://www.understandingnano.com>

<http://www.nanotech-now.com>  
<http://www.nano.gov>  
<http://crnano.org>  
<http://sciencedaily.com>  
<http://www.discovernano.northwestern.edu>

### *Nanotoxicologia*

Suh WH, Suslick KS, Stucky GD and Suh Y-H. 2009. *Nanotechnology, nanotoxicology and neuroscience*. *Progress in Neurobiology* 87: 133–170.

Oberdörster G, Oberdörster E, Oberdörster J. 2005. *Nanotoxicology: An emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles*. *Environmental Health Perspectives* 13: 823–839.

## CRÉDITOS DE IMAGEM

**Figura 14.2** <http://www.memx.com>

**Figura 14.3** <http://library.thinkquest.org>

**Figure 14.4** (a) <http://roboticsjpbrobotics.edublogs.org/2011/06/29/nano-robots-nanobots/>;  
(b) <http://archive.blisstree.com/feel/nanorobotics>

**Figura 14.7** De *Five Thousand Years of Glass*, ed. Hugh Tait, Published for the Trustees of the British Museum, by British Museum Press (1999)

**Figura 14.8** (a) e (b) De *Five Thousand Years of Glass*, ed. Hugh Tait, Published for the Trustees of the British Museum, by British Museum Press (1999)

**Figura 14.9** [www.britishmuseum.org/](http://www.britishmuseum.org/)

**Figura 14.10** [www.vam.ac.uk/](http://www.vam.ac.uk/)

**Figura 14.12** (a) <http://www.sacred-destinations.com/france/>

**Figura 14.13** Ashby MF, Ferreira PJ and Schodek DL, de *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design. An Introduction for Engineers and Architects*. 2009. Elsevier.

**Figura 14.15** (b) [www.sciencelibrary](http://www.sciencelibrary)

**Figura 14.16** Ashby MF, Ferreira PJ and Schodek DL, de *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design. An Introduction for Engineers and Architects*. 2009. Elsevier.

**Figura 14.18** (a) <http://en.wikipedia.org/wiki/Gecko>; (b) <http://snakesnadders.tripod.com/>;  
(c) [http://www.sciencephoto.com/image/89966/large/C0025713-Gecko\\_foot\\_hairs,\\_SEM-SPL.jpg](http://www.sciencephoto.com/image/89966/large/C0025713-Gecko_foot_hairs,_SEM-SPL.jpg)

**Figura 14.19** <http://www.grin.com/en/doc/270701/meniscus-directed-assembly-of-biologically-active-coatings-of-cells-microparticles&docid=4Z801>

**Figura 14.20** (b) <http://www.physorg.com/news>

**Figura 14.21** (b) <http://www.livescience.com/62-walking-water-insect>

**Figura 14.22** (b) <http://www.nanosurf.com>

**Figura 14.23** (a) <http://www.e-opals.com/images>; (b) <http://iopscience.iop.org/>;  
(c) e (d) <http://mineralsciences.si.edu/staff/postdocs/gaillou.htm>

**Figura 14.25** <http://www.lbl.gov/publicinfo/newscenter/features/assets/img/MSD-bone-tough/Bone-osteon.jpg>

