

Redação selecionada e publicada pela Olimpíada de Química – OQSP-2020

http://allchemistry.iq.usp.br/oqsp/OQSP-2020-2-Nanoquimica-Gabriel_Bruin

Autor: **Gabriel Almeida de Bruin**

Série: segunda (2019) do Ensino Médio

Prof: Bruno Valle

Colégio Objetivo Paz, São Paulo, SP

Escala Nanométrica na Química

A área da nanoquímica e a nanotecnologia vem ganhando muita importância e destaque nos estudos científicos, com uma significativa afirmação que se estabelece desde o final do século XX, trabalhando com a manipulação material em escala nanométrica (onde 10^{-9} metro = 1,0 nanômetro). Com uma relevância e interesse cada vez maior no ramo industrial, a nanoquímica se encontra como uma associação entre a química e a nanociência, e tem como, nesse âmbito, extrema importância o estudo e o entendimento em relação à nanopartículas, as quais podem ter presença no cotidiano maior do que se imagina.¹

Na solução, as partículas coloidais caracterizam-se por serem invisíveis a olho nu, porém apresentam capacidade de dispersar raios luminosos. Portanto, ao lançar feixes de luz em meios coloidais é possível visualizar o trajeto da luz, devido a disseminação dos raios luzentes. Esse efeito óptico observado em colóides é denominado efeito Tyndall.¹



Na imagem ao lado, coloquei à esquerda um copo d'água, e à direita, outro com água e detergente dissolvido. Quando projetei uma fonte de luz na lateral do objeto foi perceptível, por causa do efeito Tyndall, o trajeto dos raios luminosos incidentes no copo com detergente dissolvido. Já no copo com água, não está presente o efeito Tyndall, portanto não se vê o trajeto da luz a olho nu.

A química coloidal foi peça fundamental para a compreensão e o estudo do que hoje vem a ser a nanoquímica. Foi a partir de substâncias coloidais que se notou o efeito e características que uma partícula em escala nanométrica pode vir a ter. Um grande desafio para profissionais da área química é a produção de nanomateriais e soluções coloidais que sejam estáveis, já que devido à alta energia superficial, nanopartículas são naturalmente instáveis e tendem a se integrarem e crescerem. Para evitar esse agrupamento, na separação se tem o uso de estabilizadores, que se espalham sobre a superfície das nanopartículas e criam uma camada que impede a associação. Dentre eles, os mais eficientes são os estabilizadores poliméricos, como por exemplo o ácido poliacrílico, que possui cadeias orgânicas extremamente compridas e assim evita interações.^{2,3}

A comunidade científica vem despertando um interesse cada vez maior a respeito do estudo de nanopartículas metálicas, já que essas são bem versáteis na aplicação e devido a um elevado controle de síntese, podem apresentar grande variação de tamanho. Aspectos como temperatura, tempo de reação, material de dispersão utilizado e forma de produção surgem como determinantes do tamanho e forma da nanopartícula. O formato pode ser esférico, cilíndrico, triangular, tetraédrico, cubo, em fios e até mesmo apresentando ramificações. Dentre essas abordagens, as maneiras de preparo das nanopartículas de ouro apresentam intensa aplicação na indústria e na ciência. Em um dos métodos químicos convencionais para produção das nanopartículas de ouro se tem um agente redutor para reduzir sais do metal a nanopartículas metálicas, normalmente sendo borohidreto de sódio (NaBH_4), que é preparado pela reação de hidreto de

sódio e borato de trilemina: $\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 4\text{NaH} \rightarrow \text{NaBH}_4 + 3 \text{NaOCH}_3$. Também pode ser citrato de sódio $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$), que é produzido na neutralização do ácido cítrico com uma fonte de sódio com baixo grau de impureza, como por exemplo, bicarbonato de sódio, conforme a reação: $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 3\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3) + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$. Para dar origem a nanopartículas em solução coloidal, normalmente com cerca de 20 nanômetros de diâmetro, o citrato reduz íons de $[\text{AuCl}_4]^-$ em solução aquosa perto do ponto de ebulição. Sua molécula apresenta três grupos carboxilas determinantes para sua fixação na superfície do ouro, o que garante estabilização ao não permitir que as nanopartículas se integrem. Além do mais, o citrato se comporta como interação molecular e forma aglomerações com átomos de ouro, o que auxilia na formação de nanopartículas. Outro modo de preparo é quando se tem um fluido supercrítico (substância que apresenta pressão e temperatura acima do ponto crítico, que é o ponto mais alto em que a fase líquida e gasosa podem coexistir) e um soluto contendo ouro que é dissolvido por um solvente miscível ao fluido, porém imiscível ao soluto. Assim, com a precipitação se formam as nanopartículas de ouro.^{4,5} Sua síntese é possível também pelo uso de glicerol bruto como agente redutor. O método consiste na adição de glicerol bruto diluído em uma solução contendo NaOH (cuja variação determina o pH), tornando assim uma dissolução com glicerol de caráter básico. Essa é adicionada a uma solução contendo PVD (polivinilpirrolidona, polímero solúvel em água), o qual tem o papel de estabilização, mais ácido cloroáurico (HAuCl_4) em tubo de propilpropileno, devido à alta resistência química deste termoplástico. Desta mistura as nanopartículas de ouro são formadas e evidenciadas pelo surgimento de tom rosa avermelhado.^{4,5}

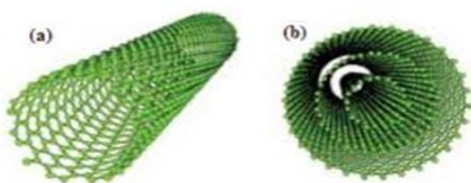
Devido a sua capacidade de ligação com muitos outros elementos, essas nanopartículas são utilizadas na fabricação de materiais híbridos, compósitos formados pela ligação entre dois elementos nanométricos ou moleculares. Um exemplo de material híbrido fabricado é a fibra de vidro sintetizada, constituída por agrupamentos de fios de vidro flexíveis e altamente finos. Podem também auxiliar no transporte de medicamentos no interior celular, e por causa do seu tamanho, não danificam ou perfuram as membranas contidas na célula. Com isso, juntamente com a fundição de nanopartículas quando expostas a luz infravermelha e assim liberando medicamentos inseridos nela, desenvolveu-se um sistema de aplicação de remédios controlado externamente. O método consiste na aplicação de luz infravermelha com comprimento de onda variado, já que diferentes formas respondem de maneira desigual, e assim saber quando a medicação será liberada no organismo. Nanopartículas de ouro possuem propriedades que permitem o seu uso abrangente na área biomédica na detecção de determinados microorganismos e diagnósticos de doença. Por exemplo, são extremamente compatíveis com tecidos e órgãos vivos, não sendo tóxicas nem nocivas ao sistema imunológico. Isso promove também uma possibilidade de uso em cosméticos, pois além de serem aplicadas em batons e shampoos para gerar maior brilho, sua biocompatibilidade e facilidade de permeação fazem com que produtos que as contenham sejam capacitados para o transporte de ingredientes com maior difusão entre as camadas da pele. Com isso, fluidos contendo, dentre outros compostos, nanopartículas de ouro são fabricados para auxiliar o procedimento de renovação cutânea, já que quando o ouro entra em contato com as úlceras da pele não causa reações indesejadas, tendo assim uma positiva interferência sem causar efeitos colaterais.^{4,5,6}

Em relação aos chamados nanomateriais, existem pré-requisitos para serem classificados como tais, não bastando apenas o material ter dimensões nanométricas. Sabe-se que todas as propriedades dos materiais se manifestam a partir de um estipulado tamanho, o chamado tamanho crítico. Sendo assim, só se pode definir como nanomaterial se suas partículas estiverem abaixo deste tamanho. Normalmente, um mesmo material possui um tamanho crítico para cada propriedade, por exemplo, o tamanho crítico para propriedades magnéticas costuma ser maior do que para propriedades óticas. Portanto, supondo-se que haja um composto que contenha partículas de 250 nm, porém todas as suas propriedades tenham tamanhos críticos inferiores a 180 nm, este composto não é um nanomaterial, mesmo possuindo partículas nanométricas.⁷

Dentre os principais materiais de escala nanométrica aplicados no setor industrial estão os nanotubos de carbono (CNTs, do inglês carbonnanotube). CNTs são enrolamentos cilíndricos formados por grafeno originados de estruturas hexagonais de carbono e que apresentam espessura similar a um átomo de carbono. São invisíveis até mesmo em microscópios e centenas de milhares de vezes mais finos em comparação a um fio capilar. Desde que essa classe foi descoberta em 1991, o estudo acerca disso vem sendo extremamente intenso, pois possuem alto número de propriedades inovadoras e grande abrangência nas possíveis aplicações.

Todos os CNTs são duros e vigorosos, além de poderem ter camada única, onde possuem apenas um cilindro. Porém, também existem os nanotubos constituídos de múltiplas camadas, as quais estão enroladas de forma que apresentam um centro em comum. A distância entre as paredes é de aproximadamente 0,34nm. Apresentam uma altíssima resistência a oxidação e temperatura, além de apresentarem baixa densidade e mais resistência que o aço, o que potencializa cada vez mais o uso de CNTs em construções civis e de meios espaciais da NASA. Ao serem inseridos em determinado tecido promovem um aumento na sua indestrutibilidade. A resistência mecânica, flexibilidade e o fato de serem resistentes a ruptura se devem a presença da ligação C-C em estruturas possuidoras de grafita, que é uma das mais fortes ligações encontradas no ambiente.^{7,9}

Nanotubos apresentam também características elétricas, pois dependendo de seu raio e ângulo de enrolamento podem ser condutores, onde podem ter alta eficiência na transmissão de eletricidade (sendo mais eficazes que os tradicionais fios de cobre), ou semicondutores, que são bastante reduzidos e podem ser utilizados em contornos eletrônicos delicados, potencialmente podendo substituir os chips. Além disso, nanotubos de carbono são ótimos condutores térmicos, sendo aplicados para transmissão de energia. Recentemente, no Instituto de Tecnologia de Massachussets pesquisadores transformaram agrupamentos de CNTs juntamente com fulerenos (moléculas de carbono estruturadas de maneira esférica) em células solares, as quais têm a capacidade de conversão de energia solar em eletricidade, já que os nanotubos são estreitos e fazem com que os elétrons se propaguem de modo linear, fazendo com que eles possam gerar mais elétrons a partir dos fótons incidentes⁸. Também apresentam imenso potencial na medicina por serem extremamente leves, biocompatíveis e poderem alcançar o interior de uma célula, podendo assim serem utilizados em tratamentos, diagnósticos e transfecção genética. Para isso, são cobertos por DNA e inseridos nas células. Com isso, já que nanotubos emitem luz no infravermelho próximo na presença de íons de mercúrio (Hg), funcionam como biomarcadores que detectam a concentração de determinada substância pretendida¹¹. Entretanto, CNTs matam as células com as quais entram em contato, o que surge como um obstáculo para sua aplicação. O revestimento por polímeros que possam agir como substâncias da parte externa celular surge aos poucos como possível solução. Por exemplo, CNTs com o polímero polietileno glicol, juntamente com paclitaxel (remédio quimioterápico utilizado no tratamento do câncer) são muito eficientes na terapia do câncer, pois os nanotubos proporcionam um acúmulo das moléculas do paclitaxel concentrado na região em que se encontra o câncer, contribuindo para a inibição do crescimento da doença.¹⁰



(a), CNT de camada única.

(b), CNT de camada múltipla.⁷

CNTs possuem grande importância industrial, pois atualmente são usados nas mais diversas

aplicações, como baterias com íons de lítio, emissores de elétrons para televisões, em metais visando grande resistência mecânica, memórias de computador, lâmpadas, aparelhos de armazenamento de hidrogênio, além de fins medicinais e até mesmo no processo de descontaminação das águas. Portanto, a síntese dos nanotubos é feita de maneira bem precisa

e minuciosa, com o método de deposição química sendo um dos mais eficientes e usados. Nessa etapa um composto que contém carbono, normalmente sendo hidrocarboneto, é exposto a alta temperatura (entre 600°C e 1200°C) e atmosfera inerte, assim se decompondo, como mostra a reação: $C_xH_y \rightarrow xC + 0,5yH_2$ ^{7,12,13}. Esse método ocorre na presença de catalisadores metálicos (Co, Ni, Fe), onde as nanopartículas metálicas absorvem o carbono e se tornam saturadas, ocorrendo então a precipitação do carbono na forma de grafite encurvado formando um tubo. As características desses catalisadores são ligadas diretamente a determinadas propriedades dos CNTs. Uma peculiaridade do CNT, por exemplo, que é sensivelmente igual a das nanopartículas presentes nos catalisadores é o diâmetro. Além disso, a distribuição das partículas é diretamente responsável pelo tipo do nanotubo (camada múltipla ou camada única). Este é o método mais barato dentre os utilizados.

Outra técnica de síntese de CNTs extremamente utilizada é a descarga por arco. Consiste em dois eletrodos cilíndricos de grafite em uma câmara de aço, gerando um arco elétrico, o qual para ser mantido é necessário um movimento constante do eletrodo positivo no sentido do negativo, para que a distância contínua seja preservada. Os dois eletrodos se distanciam a menos de um milímetro para que a corrente passe, formando uma região de partículas ionizadas entre eles. Esta região possui uma temperatura muito elevada, ocasionando a sublimação da grafite do ânodo (eletrodo positivo), que deposita sobre o cátodo (eletrodo negativo) ou nas paredes da câmara, originando assim os nanotubos de carbono, além de fuligem e carbono amorfo. Quanto maior a quantidade depositada, maior será o rendimento na produção de CNTs.

Também costuma-se utilizar bastante a técnica de ablação por laser, onde se tem grafite inserido em um forno de temperatura próxima a 1200°C, juntamente com um gás inerte (normalmente sendo He ou Ar). Um laser é utilizado para vaporizar grafite, o que produz espécies de carbono que são levadas pelo gás inerte e depositadas em um coletor cônico de cobre resfriado por água, obtendo assim os CNTs. Neste método, nanotubos de camada única são produzidos quando o alvo de grafite é ligado a catalisadores metálicos. Já os de múltipla camada, são sintetizados quando a ablação é realizada com grafite puro.¹²

As técnicas de ablação por laser e descarga por arco elétrico produzem nanotubos de melhor estrutura em comparação com os sintetizados pelo método de deposição química, porém são técnicas que tem continências operacionais, o que limita a produção em larga escala. Há algumas condições que acabam sendo caras e difíceis. Por exemplo, os eletrodos de grafite precisam ser substituídos constantemente, o que restringe as ocasiões em que esta técnica pode ser aplicada. Através desses métodos, os nanotubos de baixa pureza produzidos necessitam de um processo de purificação para retirada de impurezas como partículas metálicas e fulerenos, porém é um procedimento que pode gerar defeitos nos nanotubos. Além do que, na descarga por arco é necessário vácuo para não permitir que íons malquistos se formem. Já o método de deposição química contém uma constante alimentação da fonte pelo gás e o item final possui grau de pureza maior, não sendo primordial uma intensa purificação, o que permite uma operação contínua, possibilitando elevada escala de produção.

A ciência passa por processo de evolução e cada vez mais traz descobertas e inovações. Na área de nanoquímica se tem um campo muito dinâmico e ainda em fase de desenvolvimento. Entretanto, mostra gradativamente que a química deve ser sempre analisada e estudada também nas menores proporções, já que a transformação da matéria se manifesta de modos gradualmente abrangentes e amplos.

Referências Bibliográficas:

1 - SOUZA, Líria Alves de. "Soluções Coloidais"; Brasil Escola

2 - Xu, X.; Yin, Y.; Ge, X.; Wu, H.; Zhang, Z.; Mater. Lett. 1998,37,354

- 3 – MELO JR, Maurício Alves; SANTOS, Lucas Samuel Soares; GONÇALVES, Maria do Carmo; NOGUEIRA, Ana Flávia. "Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino" *Quím. Nova* vol.35 no.9 2012
- 4 – PARVEEN, Rashida. "Síntese de nanopartículas de ouro com forma e tamanho controlados utilizando glicerol como agente de redução e estabilização e de baixo custo". 2017
- 5 – SILVA, Andressa Alves da. "SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA FINS BIOTECNOLÓGICOS E COSMÉTICOS". 2016
- 6 – Redação do Diário da Saúde. "Nanopartículas de ouro transportam medicamentos para tratar o câncer". 2009
- 7 – ZARBIN, Aldo J.G. "Química de (nano)materiais" *Quím. Nova* vol.30 no.6 Nov./Dec. 2007
- 8 – SAMPAIO, Luciano de. "O que são nanotubos de carbono?"; *TecMundo*, 20099 - FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. "Nanotubos de carbono"; *Brasil Escola*
- 10 – CANCINO, Juliana; MARANGONI, Valéria S.; ZUCOLOTTI, Valtencir. "Nanotecnologia em medicina: aspectos fundamentais e principais preocupações". *Quím. Nova* vol.37 no.3 Maio/Junho 2014
- 11 – Profissão Biotec. "Nanotubos de carbono: Aplicações biotecnológicas". 2018
- 12 – FERREIRA, Odair Pastor. "Nanotubos de Carbono: preparação e caracterização". Unicamp, 2003