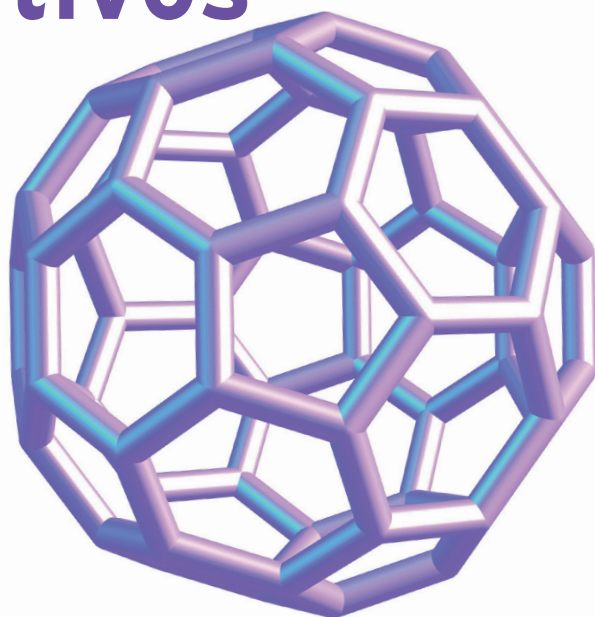


# Henrique E. Toma

# 6

Coleção de  
**Química Conceitual**

## **Nanotecnologia Molecular - Materiais e Dispositivos**



**Blucher**

**COLEÇÃO de QUÍMICA CONCEITUAL**

volume seis

**NANOTECNOLOGIA –  
MATERIAIS E DISPOSITIVOS**

**Blucher**

**HENRIQUE E. TOMA**

**NANOTECNOLOGIA –  
MATERIAIS E DISPOSITIVOS**

Coleção de Química Conceitual – volume seis

*Nanotecnologia – materiais e dispositivos*

© 2016 Henrique Eisi Toma

Editora Edgard Blücher Ltda.

**Blucher**

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 - São Paulo - SP - Brasil

Tel 55 11 3078-5366

**contato@blucher.com.br**

**www.blucher.com.br**

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios sem autorização escrita da Editora

Todos os direitos reservados a Editora Edgard Blücher Ltda.

FICHA CATALOGRÁFICA

Toma, Henrique E.  
Nanotecnologia – materiais e dispositivos /  
Henrique E. Toma – São Paulo: Blucher, 2016.  
(Coleção de Química conceitual; v. 6)

ISBN 978-85-212-1023-8

1. Nanotecnologia 2. Química 3. Nanociência  
I. Título

16-0095

CDD 620.5

Índice para catálogo sistemático:

1. Nanotecnologia

À minha família,

Gustavo, Henry e Cris

A meus alunos, com minha gratidão, que, ao longo de quase meio século de jornada no magistério, compartilham amizade, descobertas e aprendizagem, sempre com muito carinho, entusiasmo e alegria.



## PREFÁCIO

Este volume, que aborda nanotecnologia molecular, materiais e dispositivos, completa a coleção de Química Conceitual. Nele, apresentamos um conteúdo na fronteira do conhecimento, uma área que é considerada o futuro, mas que está sendo muito marcante neste milênio. Como autor e professor, foi gratificante aceitar o desafio de elaborar estas obras, nas quais extrapolamos as atividades didáticas e de pesquisa e procuramos trabalhar as ideias do modo peculiar que tem marcado nossa vida profissional: por meio da valorização do conceito.

Na química e na ciência, novas informações surgem diariamente e de modo exponencial, o que torna impossível acompanhá-las. Entretanto, os **conceitos** fundamentais permanecem os mesmos e, graças a isso, ainda continuamos aptos a ensinar e a aprender. Essa foi a premissa que norteou a proposta desta coleção.

Ao longo desta série, algumas biografias foram privilegiadas pelo conteúdo histórico, mas muitas ficaram de fora pela falta de espaço disponível. A história resgata os valores na ciência e, por isso, é importante conhecê-la. Muitos dos exemplos relatados também trazem a marca de alunos, mestres e doutores que contribuíram em algum momento. As escolhas não desmerecem outros autores nem trabalhos da literatura, pois fazem parte da vivência de nosso conteúdo didático e encerram nossa história, uma forma de reconhecimento impossível de se relatar individualmente.



Atualmente, a nanotecnologia é o assunto de nossa predileção. De fato, ela é muito especial. Sua abrangência permite explorar a química envolvida em compostos e materiais, espectroscopia, eletroquímica, reatividade, catálise, química bioinorgânica. Também podemos examinar sua crescente aplicação em dispositivos, biotecnologia, medicina, mineração e meio ambiente. Todos esses assuntos foram estrategicamente abordados neste livro, fechando a proposta conceitual embutida nos volumes anteriores.

Finalmente, gostaria de agradecer ao Dr. Edgard Blücher pelo estímulo e forte apoio à realização desta coleção, ao corpo técnico da editora pela receptividade e competência, e à Isabel Silva, em nome de todos que a antecederam no primoroso trabalho de produção, e ao Carlos Lepique pelo seu magnífico desempenho em arte gráfica e design.

Leitor, aceite este convite para conhecer o maravilhoso mundo nanométrico, que na realidade está bem dentro de nós.

Henrique E. Toma

# CONTEÚDO

- 1 O MUNDO NANOMÉTRICO, 13**
- 2 LUZ, COR E ESPECTRO, 21**
  - Interação entre luz e matéria, 21
  - Cores por espalhamento, 24
  - Cores por difração, 27
  - Cores por absorção: espectros eletrônicos, 28
    - Transições atômicas e de campo ligante, 31
    - Transições intraligantes, 34
    - Transições de transferência de carga, 36
    - Transições de intervalência, 38
  - Cores por emissão, 39
  - Espectroscopia vibracional, 40
- 3 FERRAMENTAS EM NANOTECNOLOGIA, 47**
  - Microscopia de varredura de sonda, 48
    - Microscopia de varredura por tunelamento (STM), 49
    - Microscopia por força atômica (AFM), 51
  - Microscopia hiperespectral de campo escuro, 56
  - Microscopia Raman confocal, 58
  - Microscopia de varredura de campo próximo, 60
  - Pinças ópticas, 62
  - Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, 62
- 4 MACROMOLÉCULAS, POLÍMEROS E PLÁSTICOS, 67**
  - Polímeros de adição, 69
  - Polímeros de condensação, 75
  - Polímeros condutores, 82
  - Ionômeros, 85
  - Tintas e vernizes, 87
  - Biopolímeros e plásticos de natureza biológica, 88

**5 O ESTADO SÓLIDO, 103**

Sólidos cristalinos: difração de raios X, 103

Teoria de bandas, 108

Semicondutores, 113

Óxidos metálicos condutores e supercondutores, 119

**6 NANOPARTÍCULAS, 125**

Espalhamento dinâmico de luz (DLS), 127

Estabilidade das nanopartículas em solução, 128

Nanopartículas plasmônicas, 132

Síntese de nanopartículas de ouro, 135

Funcionalização e agregação, 139

Espectroscopia Raman e efeito SERS, 143

Ressonância plasmônica de superfície (SPR), 149

Nanopartículas superparamagnéticas, 151

Preparação de nanopartículas superparamagnéticas, 161

Proteção química e funcionalização, 162

Grafenos, fullerenos e nanotubos de carbono, 164

Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), 168

*Quantum dots* ou pontos quânticos, 174

**7 NANOFILMES, NANOCOMPÓSITOS E BIOMATERIAIS, 177**

Surfactantes e micelas, 179

Filmes de Langmuir-Blodgett, 182

Filmes organizados automontados (SAMs) e suas variações, 184

Nanocompósitos, 186

Preparação de nanocompósitos, 189

Nanotêxteis, 192

Biominaerais, 194

**8 SISTEMAS SUPRAMOLECULARES E NANOMÁQUINAS, 201**

Organização e reconhecimento molecular, 204

Sinalização e comunicação química: processos redox, 210

Automontagem de filmes supramoleculares, 217

Planejamento vetorial espaço-tempo-energia, 219

Transporte, moléculas motoras e máquinas moleculares, 221

- 9 DISPOSITIVOS MOLECULARES, 229**  
Dispositivos de cristais líquidos, 232  
Sensores, 235  
    Sensores eletroquímicos, 236  
Células a combustível, 243  
Células solares, 245  
    Células fotovoltaicas orgânicas, 248  
    Células solares fotoeletroquímicas, 249  
    Células solares de perovskita, 255  
Dispositivos fotoeletrocromicos e janelas inteligentes, 257  
Nanodispositivos eletrônicos e nanolitografia, 260  
O cérebro: um paradigma molecular, 264  
Portas lógicas, 266  
    Portas lógicas fotoeletroquímicas, 268  
Eletrônica molecular, 270  
Computação quântica e *quantum cellular automata* (QCA), 275
- 10 NANOBIOTECNOLOGIA E NANOMEDICINA, 279**  
Nanocarreamento e liberação controlada de drogas, 281  
Nanopartículas transportadoras e sensoriais, 287  
Nanocarreadores típicos na farmacologia e na indústria cosmética, 289  
Nanomedicina regenerativa de tecidos, 292  
Nanopartículas superparamagnéticas para obtenção de imagem, 294  
Termoterapia, 297  
Terapia fotodinâmica, 299  
Nanotoxicologia, 300
- 11 NANOTECNOLOGIA E SUSTENTABILIDADE, 305**  
Nanocatálise, 306  
Nanopartículas magnéticas em biocatálise, 309  
Nano-hidrometalurgia magnética, 314
- 12 CONVERSA COM O LEITOR, 323**
- APÊNDICE 1 – ABREVIATURAS, 329**
- APÊNDICE 2 – TEORIA DE BANDAS NO ESPAÇO RECÍPROCO, 331**
- APÊNDICE 3 – TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS, 335**



# CAPÍTULO 1

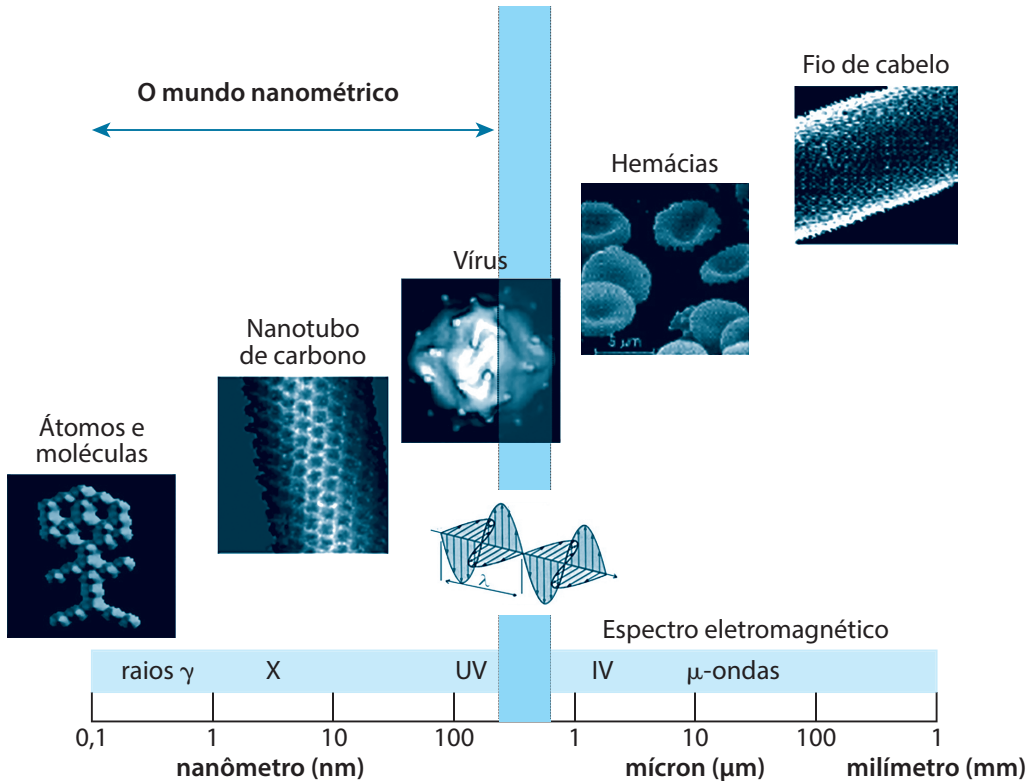
## O MUNDO NANOMÉTRICO

Quando se fala em nanotecnologia, a primeira pergunta que surge é: o que é “nano”? Depois, podem aparecer muitas outras, como: por que precisamos conhecer a nanotecnologia? Para que ela serve? É uma esperança ou uma ameaça para a humanidade?

O prefixo **nano** refere-se a uma dimensão física que representa um bilionésimo do metro: 0,000.000.001 metro. Sua unidade física é representada por nm ( $10^{-9}$  m) e chamada nanômetro. É algo realmente muito pequeno e tem um envolvimento importante, já que é a dimensão física de átomos e moléculas (Figura 1.1). Lidar com essa dimensão equivale a trabalhar diretamente com as unidades constituintes da vida, e é isso que torna a nanotecnologia tão importante, pois tudo o que está dentro de nós e ao nosso redor é formado por essas unidades.

Se a química sempre tratou de átomos e moléculas, então o que a nanotecnologia tem de novo?

A química tem dado um significado especial a nosso mundo ao revelar do que são formadas as coisas, mostrando como esse conhecimento pode melhorar nossa vida. Conceitualmente, expressa-se por meio das entidades mais simples – átomos e moléculas – e tem produzido muito conhecimento, fundamentado nas características individuais de cada uma delas – suas fórmulas e estruturas bem defi-



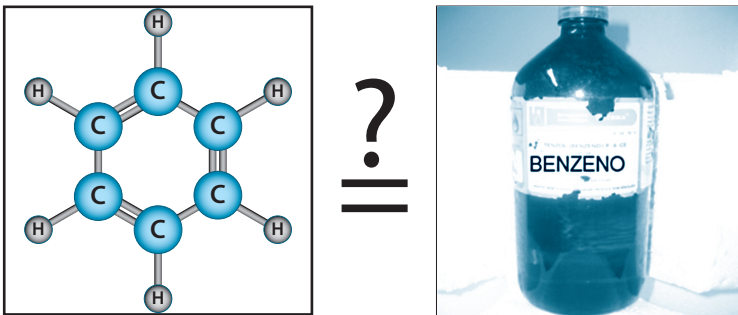
**Figura 1.1**

No mundo nanométrico aparecem os átomos e as moléculas que dão origem a estruturas mais complexas, como os nanotubos, que se desenvolvem até chegar a entidades organizadas, como o vírus. Perto de 400 nm, a luz começa a tornar os objetos visíveis ao microscópio, marcando o início do mundo micrométrico. Depois, chega-se ao mundo macroscópico. É interessante notar que um nanotubo de carbono é 100 mil vezes mais fino que um fio de cabelo e que um vírus, embora pareça tão pequeno, na realidade é uma complexa máquina molecular.

Entretanto, quando vamos ao laboratório ou realizamos as tarefas do dia a dia, as coisas não são bem assim. Não lidamos com átomos nem com moléculas individualmente, pois são muito pequenos. Por isso, a química mais parece uma ciência macroscópica, ao fazer uso de béqueres, erlenmeyers, balões etc., cheios de substâncias que podem ser pesadas em balanças e armazenadas em frascos exóticos.

Podemos parecer um paradoxo, mas vejamos, por exemplo, um simples frasco de benzeno,  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Figura 1.2), que é um líquido incolor, com ponto de ebulição em 80,1 °C e aroma característico. Curiosamente, foi isolado pela primeira vez por Michael Faraday nos anos de 1820. Esse líquido é formado por moléculas isoladas, que interagem fracamente por meio de forças intermoleculares e de Van der Waals, e não conduz eletricidade. De fato, suas propriedades, medidas dessa forma, refletem a fase condensada, ou “*bulk*”, e não as características individuais de cada molécula. Porém, se colocarmos uma molécula de benzeno entre dois contatos elétricos, ela certamente vai conduzir eletricidade, o que

está de acordo com o que vemos em nossas aulas de química – o benzeno é descrito como um anel hexagonal de seis átomos de carbono, recobertos por uma “nuvem” de elétrons circulantes. Na realidade, conceitualmente, as aulas teóricas de química se aplicam melhor ao mundo dos átomos e moléculas individuais, ou seja, ao mundo nanométrico, ao passo que a prática e nossa própria vivência estão voltadas para o mundo macroscópico. O químico foi treinado para lidar com essa diferença, visto que até pouco tempo atrás não era possível chegar tão perto do mundo nanométrico.



**Figura 1.2**

Da molécula do benzeno até o líquido contido no frasco, ocorrem mudanças de concepção que refletem diferenças entre o mundo nanométrico e o macroscópico. Um exemplo é o anel hexagonal, no qual circulam livremente os elétrons. Na fase condensada, o benzeno é eletricamente isolante.

A nanotecnologia transformou o mundo conceitual em uma realidade factível, permitindo lidar diretamente com átomos e moléculas e explorar suas propriedades mais intrínsecas, como geometria, estrutura eletrônica, condutividade e magnetismo, isto é, sua natureza individual. Ela acabou transpondo para a prática tudo aquilo que retratamos no quadro-negro a respeito da química.

A possibilidade da exploração da dimensão nanométrica só começou a ser vislumbrada a partir da palestra de Richard Feynman (Figura 1.3) intitulada “There’s plenty of room at the bottom”, proferida no Instituto de Tecnologia da Califórnia, em 1959. Esse título estranho era um comentário sobre o anúncio de que alguém havia conseguido gravar o pai-nosso na cabeça de um alfinete. Feynman disse: “Tem muito mais espaço lá em baixo!” E completou:

[...] a última dimensão tecnologicamente explorável pelo homem, que é a escala atômica, será realidade no novo milênio,



quando então todos os volumes da famosa *Enciclopédia Britânica* poderão ser compactados em um espaço tão diminuto quanto a cabeça de um alfinete, utilizando caracteres nanométricos, impressos pelos microscópios eletrônicos. Surgirá, então, uma nova tecnologia, capaz de lidar com átomos e moléculas – a Nanotecnologia.

### Figura 1.3

Richard P. Feynman (1918-1988), foi professor no Instituto de Tecnologia da Califórnia e tornou-se conhecido, principalmente, pelos seus trabalhos em eletrodinâmica quântica. A foto da direita é histórica e mostra sua presença no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, no Rio de Janeiro, onde colaborou fortemente e desfrutou de nossa cultura e hábitos. Recebeu o Nobel de Física em 1965. Foi o visionário da nanotecnologia, com sua inusitada palestra chamada “There’s plenty of room at the bottom”.



Os debates que se seguiram alimentaram a ficção e deram origem a obras literárias incríveis, como *Viagem Fantástica*, de Isaac Asimov, publicada em 1966. No entanto, foi em 1981 que Gerd Binnig e Heinrich Rohrer (1933-2013), pesquisadores da IBM-Zurique, anunciaram a criação do microscópio de tunelamento (*scanning tunneling microscope*, STM), capaz de visualizar com recursos relativamente simples estruturas nanométricas até a escala atômica. Eles receberam o Nobel em 1986. Nesse ano, Binnig anunciou o novo microscópio de força atômica (*atomic force microscope*, AFM), baseado na interação de sondas nanométricas com a superfície.

Nessa mesma época, Eric Drexler (Figura 1.4), em sua tese de doutorado no Instituto de Tecnologia de Massachusetts, lançou a polêmica proposta da *máquina de criação*, que seria capaz de montar estruturas nanométricas a partir da manipulação dos átomos. Mesmo sem alcançar esse intento, a nanotecnologia evoluiu de forma impressionante, saindo definitivamente do plano da ficção para tornar-se o grande desafio da ciência moderna.

**Figura 1.4**

Eric Drexler imaginou um mundo com suas máquinas de criação, capazes de montar qualquer coisa a partir dos átomos. Inicialmente imaginativo e depois polêmico, teve ideias que geraram calorosos debates na comunidade científica. A foto retrata sua visita à Universidade de São Paulo, em 2008.



Muitos ainda consideram a nanotecnologia uma área do conhecimento, por definição, restrita a dimensões de 1 nm a 100 nm. Essa forma limitada de pensar é pouco relevante, pois as propriedades evoluem de forma contínua, e não há justificativa física para essa classificação. Existe, entretanto, um limiar de percepção relacionado com o chamado limite de difração de Abbe. Ele é expresso por uma distância **d** dada por:

$$\mathbf{d} = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \text{sen}\theta} \quad (1.1)$$

Nessa expressão,  $n \cdot \text{sen}\theta$  é a abertura numérica da objetiva (geralmente próxima de 1). Trata-se da menor distância entre dois pontos que pode ser percebida visualmente. Assim, nos microscópios ópticos, o limite de resolução situa-se em torno da metade do comprimento de onda da luz:  $\lambda/2$ . Esse limite impede a distinção de objetos menores que  $\lambda/2$ . Como a luz visível abrange o intervalo entre 400 nm e 760 nm, o melhor dos microscópios disponíveis tem seu limite de resolução em torno de 250 nm (considerando  $\lambda = 500$  nm, ou luz verde). Esse é, de fato, o referencial físico que separa o mundo visível do mundo invisível, o nanométrico. Justamente por isso as limitações da óptica clássica deixaram distante o mundo nanométrico.

Desse modo, o formidável avanço da tecnologia nas últimas décadas abriu as portas de um mundo invisível para o ser humano, transpondo a escala micrométrica para a nanométrica, mil vezes menor. Essa dimensão, apesar de não ser diretamente acessível a nossos olhos, é a mais importante para nossa existência, pois nela encontram-se as unidades fundamentais da vida, desde átomos e moléculas até biomoléculas, como proteínas, DNA e enzimas, e formas moleculares mais organizadas, como os vírus (Figura 1.1). Apesar de já serem bem conhecidas pela ciência, a manipulação direta dessas unidades ou entidades só se tornou possível com a invenção de ferramentas apropriadas para a escala nano e com as microscopias eletrônicas e de varredura de sonda, como a microscopia hiperespectral Raman e a de campo escuro, as tecnologias de espalhamento de luz e as pinças ópticas.

A evolução da eletrônica e da capacidade de processamento permitiu trabalhar o mundo nanométrico com a mesma facilidade com que os microscópios ópticos impulsionaram o avanço da ciência, principalmente da biologia. Contudo, em vez da simples visão das células nos microscópios ópticos, tornou-se possível observar imagens de organelas e nanocomponentes celulares em alta resolução e extrapolar esse visual com informações de natureza espectroscópica, contidas em cada pixel da imagem digitalizada. A obtenção de imagem acoplada à espectroscopia é um avanço muito importante, conhecido como hipermicroscopia espectral, que permitiu a análise estrutural ou química das espécies visualizadas no microscópio.

## Sobre a organização dos capítulos

Os capítulos deste livro foram estruturados sequencialmente em uma abordagem construtivista. Nosso intuito é explorar melhor os conceitos e princípios aplicados à nanotecnologia e às nanociências.

No Capítulo 2 tratamos da linguagem das cores, por ser esse o primeiro passo na observação dos materiais. Depois, apresentamos uma síntese sobre as espectroscopias eletrônica e vibracional, consideradas fundamentais para a compreensão das características e propriedades dos compostos e para o acompanhamento dos capítulos seguintes.

No Capítulo 3 estão reunidas as principais técnicas de microscopia, tanto eletrônica como hiperespectral, bem como outras ferramentas utilizadas na nanotecnologia, as quais abordamos ao longo do livro.

O Capítulo 4 introduz os aspectos básicos dos polímeros, necessários para compreender as características e propriedades dos nanomateriais, dispositivos e assuntos apresentados na nanobiotecnologia.

No Capítulo 5, tratamos do estado sólido, incluindo os sistemas semicondutores, os transistores e as propriedades dos óxidos metálicos.

A química das nanopartículas, com suas características e propriedades, é o tema do Capítulo 6. Nele, descrevemos os métodos de síntese e detalhamos sua natureza plasmônica ou magnética. Os nanotubos e *quantum dots* também são abordados nesse capítulo.

No Capítulo 7 discutimos os nanofilmes, nanocompósitos, biomateriais e nanotêxteis. Também fazemos uma introdução aos sistemas organizados, como micelas, filmes automontados e a técnica de Langmuir-Blodgett.

O Capítulo 8 aborda os sistemas supramoleculares e os materiais moleculares colocados como protótipos de nanomáquinas e faz uma comparação com os sistemas biológicos.

No Capítulo 9 apresentamos os dispositivos moleculares: cristais líquidos, sensores, células solares, janelas inteligentes, fotovoltaicos orgânicos, portas lógicas. Descrevemos, ainda, os aspectos básicos da eletrônica molecular e da computação quântica.

O Capítulo 10 é voltado para a nanobiotecnologia e a nanomedicina e tem suas estratégias baseadas na exploração das nanopartículas para diagnóstico, terapia e obtenção de imagem clínica. Também inclui a apresentação de aspectos básicos de nanotoxicologia.

No Capítulo 11 discorremos sobre nanotecnologia e sustentabilidade, focalizando processos nanotecnológicos verdes que podem ser aplicados na indústria química, na biotecnologia e no setor mineral.

Finalmente, o Capítulo 12 traz uma reflexão sobre o próprio livro e as tendências e perspectivas da nanotecnologia.