



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Ciências

**A Emergência dos Nanomateriais na
Ciência, Tecnologia e Sociedade
Inclusão no Currículo do 12º ano**

Marina Luís Paiva Santos

M 3518

Orientador: Professora Doutora Amélia Rute Santos

Covilhã, Outubro de 2010

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Ensino da Física e da Química no 3ºCEB e no Ensino Secundário
(2º ciclo de estudos)

**Trabalho apresentado no âmbito da unidade curricular de
ESTÁGIO NAS ÁREAS DE FÍSICA E QUÍMICA**

**O conteúdo do presente trabalho é da exclusiva
responsabilidade da autora**

“Com as navegações, os homens acabavam de adquirir novas dimensões, muitas vezes contraditórias, para o pensamento, e novos horizontes, muitas vezes alucinantes, para a sua errância, o que tornava possível a mistura de vontade e audácia, especulação e riqueza, viagem e perigo, livre-arbítrio e fatalismo. Tudo isso os levava a viver dramaticamente uma época em que os mais esclarecidos viam a aventura portuguesa como uma forma de expansão europeia sob o denominador comum que lhes era possível conceber: a propagação da fé cristã. (...)”

Vasco Graça Moura, «Camões e os Descobrimentos», in *Oceanos*, n.º 10, Abril, 1992

À Professora Doutora Amélia Rute Santos,

À Universidade da Beira Interior,

À minha família,

o meu enorme e sincero obrigada.

Bem-haja a todos

Dedico este trabalho aos meus **pais** e à minha **avó materna** que me ensinaram a navegar.

Um Obrigada muito Especial

Resumo

Os nossos hábitos, a nossa cultura, a nossa existência, quer como indivíduos quer como sociedade, estão intimamente relacionados com a posse, controlo e manuseamento dos materiais. Historicamente, a humanidade viveu a Idade da Pedra, do Bronze e do Ferro. O séc. XX foi o incontestavelmente o século do plástico. O séc. XXI será o século do “admirável mundo novo”, dos nanomateriais.

A “Nanociência” é anunciada como uma nova revolução no conhecimento dos materiais, que irá atingir todos os aspectos da sociedade humana, daí, a pertinência da sua inclusão nos currículos do Ensino Secundário em Portugal.

Este trabalho pretende contribuir para o despertar desta realidade nas escolas portuguesas. Nele apresenta-se uma proposta de subcapítulo curricular sobre a temática dos nanomateriais para implementação em turmas do 12ºano de escolaridade do Ensino Secundário, inserida nos conteúdos programáticos da disciplina de Química, do Curso Científico-Humanístico de Ciências e Tecnologias, mais precisamente, na respectiva *Unidade 3: Plásticos, Vidros e Novos Materiais*.

Inicialmente é feita uma apresentação genérica dos nanomateriais, seguida de uma contextualização histórica e de uma explanação da relevância, aplicações e implicações dos mesmos na sociedade, e relevo da interdisciplinaridade do tema. Posteriormente, e já incluída na segunda parte do trabalho, é feita uma abordagem em termos mais científicos focando a noção de nanomateriais, as respectivas sínteses e estudos de caracterização. Por último, emerge uma proposta de conteúdos e de actividades a desenvolver em contexto de sala de aula e de laboratório que se julgam simples e exequíveis em laboratórios de escolas, à excepção da proposta de realização de estudos de caracterização de nanomateriais que, por exigirem o recurso a equipamento não acessível a escolas secundárias, tais como microscópios electrónicos e difractómetros de raios X, será sugerida a sua realização numa instituição do ensino superior através da implementação de uma parceria entre escolas.

Assim, pretende-se proporcionar aos alunos a oportunidade de entrarem em contacto com o “nanomundo”, que indubitavelmente fará parte do seu futuro.

Palavras-chave: Nanomateriais, Química, Ensino secundário, ensino CTS

Abstract

Our habits, our culture, our existence, both as individuals and as a society are closely related to the possession, control and handling of materials. Historically, mankind lived the Stone, the Bronze and the Iron Ages. The twentieth century was undoubtedly the century of the plastic. The XXI century will be the "brave new world" of nanomaterials.

The "Nanoscience" is advertised as a new revolution in knowledge of materials, which will reach all aspects of human society, hence the relevance of its inclusion in the curricula of secondary education in Portugal.

This work pretends to contribute for the awaken for this reality in portuguese schools. In it presents a proposed subchapter curriculum on the topic of nanomaterials for implementation in classes of 12 th grade of secondary education, included in the syllabus content of Chemistry, more precisely, on its Unit 3: Plastics, Glass and New Materials.

It begin with a general presentation of nanomaterials, followed by a historical context and an explanation of the relevance, applications and implications for the society and the interdisciplinary focus of the theme. Subsequently, already included in the second part of the work is done in a more scientific approach focusing on the concept of nanomaterials, their synthesis and characterization studies. Finally, there emerges a proposal of contents and activities to develop in the context of the classroom and laboratory that think simple and feasible in school laboratories, with the exception of the proposed studies for the characterization of nanomaterials, for demanding the use of equipment not available to secondary schools, such as electronic microscopes and X-ray diffractometer, its implementation will be suggested in an institution of higher education by implementing a partnership between schools.

Thus, it is intended to provide students the opportunity to come into contact with the "nanoworld" which undoubtedly will be part of their future.

Keywords: Nanomaterials, Chemistry, Secondary education, teaching Science-Technology-Society (STS)

Lista de Acrónimos

- AFM** - Atomic Force Microscopy
- ATM** - Atomic Force Microscope
- BC** - Bandas de Condução
- BEM** - Epitáxia Molecular por Feixe
- BET** - Brunauer, Emmett, Teller
- BV** - Bandas de Valência
- CTS-A** – Ciência / Tecnologia / Sociedade - Ambiente
- CVD** - Deposição Química de Vapores
- ddp** – Diferença De Potencial
- DLS** - Dynamic Light Scattering
- DRX** – Difracção de Raios-X
- DSC** - Differential Scanning Calorimetry
- DTA** - Differential Thermal Analysis
- EDX** - Energia Dispersiva de Raios-X
- EELS** – Espectroscopia Electrónica de Perdas de Energia
- ESCA** – Electronic Spectroscopy for Chemistry Analysis
- ES-MS** - Electrospray Mass Spectrometry
- EUA** – Estados Unidos da América
- EXAFS** - Extended X-ray Absorption Fine Structure
- FFM** - Friction Force Microscopy
- FMM** - Force Modulation Microscopy
- LED** - Light Emission Diapositives
- MET** – Microscópio Electrónico de Transmissão
- MEV** – Microscópio Electrónico de Varrimento
- MOSFET** - Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistores
- MWNT** - Multiple Wall Nanotube
- NMR** - Nuclear Magnetic Resonance
- OFF** - desligado
- OLED** - Organic Light Emission Dispositives
- ON** – ligado
- PLA** - Ablação por Laser Pulsado

POA - Processos Oxidativos Avançados

PTFE - politetrafluoretileno

RPE – Ressonância Paramagnética Electrónica

SAM - Self-Assembled Monolayers

SAXS - Small Angle X-ray Scattering

SEM - Scanning Electronic Microscope

SPM - Scanning Probe Microscopy

STM - Scanning Tunneling Microscope

SWNT - Simple Wall Nanotube

TEM - Transmission Electron Microscope

TGA - Thermogravimetric Analysis

UV – Ultra-Violeta

WDS - Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy

XANES – X-Ray Absorption Near Edge Structure

XPS - Xray Photoelectron Spectroscopy

Lista de Figuras

- Figura 1.** Logótipo da IBM obtido através do posicionamento de 35 átomos de Xénon sobre uma superfície de Níquel [Fonte: www.almaden.ibm.com, a 29 de Setembro de 2010].....**5**
- Figura 2.** À esquerda, esquema da formação de um nanotubo de carbono, a partir de uma camada de grafite que se enrola entre si dando origem a uma estrutura tubular; à direita esquema de um nanotubo de paredes múltiplas [Fonte: Ferreira & Rangel, *Nanotecnologia: Aspectos Gerais E Potencial De Aplicação Em Catálise*, 2009).....**9**
- Figura 3.** Imagem SEM de uma Nanotweezers™ mostrando o comprimento da mesma (2µm). [Fonte: www.nanonics.co.il/imgtemp/nanotweezerRS.gif; a 11 de Junho de 2010].....**10**
- Figura 4.** Cada frasco contém a mesma substância, cuja diferença é o tamanho das partículas. Os pontos quânticos suspensos no líquido, absorvem luz branca, emitindo cores específicas consoante o tamanho das partículas. Cada ponto quântico tem de diâmetro cerca de um décimo milionésimo de polegada e é composto de algumas centenas de átomos da substância. [Fonte: Foto de *Xiaohu Gao*, uwnews.org/uweek/article.aspx?id=42599, a 11 de Junho de 2010].....**11**
- Figura 5.** À esquerda, imagem fluorescente de uma célula tirada 15 minutos depois da introdução do complexo ponto quântico-siARN. Nesta fase inicial as partículas permanecem na membrana; À direita, a imagem fluorescente da mesma célula, 4 horas depois. Pode verificar-se que o complexo já se encontra distribuído por todo o fluído celular, sendo a zona central escura o núcleo da célula; [Fonte: uwnews.org/uweek/article.aspx?id=42599, a 11 de Junho de 2010]**12**
- Figura 6.** Curva-S do crescimento de Inovações ilustrando o “tempo de vida” de uma inovação [Fonte; Poiré, Norman P.; *The Next Technology Boom*; <http://www.market-innovations.com/boom.html>, a 8 de Junho de 2010]**16**
- Figura 7.** Curvas-S de crescimento de várias inovações na história dos Estados Unidos da América; [Fonte: Poiré, Norman P. ; <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=1328.php>; 24/ de Maio de 2010]**17**

Figura 8. Imagem obtida por STM de uma monocamada – os pontos mais claros correspondem a átomos no final das cadeias de gordura; [Fonte: http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanoquest/self_assembly/index.html, a 11 de Junho de ...] **21**

Figura 9. Imagem obtida por micrografia electrónica mostra um composto produzido por automontagem, no qual as nanopartículas estruturaram-se sozinhas para formar uma rede hexagonal. [Fonte: Imagem de Ting Xu, <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=tecnica-automontagem-criacao-receitas-nanotecnologicas&id=>, a 11 de Junho de 2010] **21**

Figura 10. Fluxograma descritivo do método sol-gel [Adaptado de: Mourão, Mendonça, Malagutti, & Ribeiro, *Nanoestruturas Em Fotocatálise: Uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica*, 2009] **22**

Figura 11. Fluxograma do método dos precursores poliméricos [Adaptado de: Mourão, Mendonça, Malagutti, & Ribeiro, *Nanoestruturas Em Fotocatálise: Uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica*, 2009] **23**

Figura 12. Esquema da montagem experimental para reacções hidrotermal [Fonte: Mourão, Mendonça, Malagutti, & Ribeiro, *Nanoestruturas Em Fotocatálise: Uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica*, 2009] **24**

Figura 13. Esquema representativo da formação de feixes electrões secundários, retroespalhados e de Auger, Raios-X Bremsstrahlung e característicos, assim como o feixe primário. **27**

Figura 14. Representação das bandas energéticas de partículas de um metal, de um semicondutor e de um isolador **29**

Figura 15. Esquema representativo da mineralização de um hidrocarboneto usando uma partícula de um semicondutor; **BV** - Banda de valência; **BC** – Banda de condução. [Fonte: adaptado de Nogueira & Jardim; *A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental*; 1998] **30**

Figura 16. *Da Pedra Lascada aos Nanomateriais*, transcrição de uma conferência dada pelo físico norte-americano Richard Feynman, ganhador do Nobel de Física em 1959, em 1959 no encontro da Sociedade Americana de Física, *Instituto da Inovação* em que apresentou uma antevisão do surgimento das nanociências **35**

Figura 17. Comparação de tamanhos de alguns objectos do quotidiano com alguns objectos de dimensões nanométricas como os nanotubos de carbono e as

nanopartículas	[Fonte: http://www.nano.gov/Nanotechnology_BigThingsfromaTinyWorldspread.pdf , a 29 de Setembro de 2010].	36
Figura 18.	Esquema representativo da sequencia de operações e respectivas condições conducentes à obtenção de cristais nanométricos de óxidos de Manganês III e IV.	46
Figura 19. (A)	Imagem de uma amostra de óxido de manganês obtida no MEV revelando as dimensões nanométricas dos cristais; (B) Espectro de DRX da mesma amostra de óxido de manganês onde sobressai a estrutura cristalina cúbica simples. [Fonte: Imagens obtidas no Centro de Óptica do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade da Beira Interior.]	47
Figura 20.	Esquema de montagem laboratorial para calcinação do precipitado.	56
Figura 21.	Um cubo: Aresta, $a = 1 \text{ m}$; Volume, $v = 1 \text{ m}^3$; Área de superfície = 6 m^2	59
Figura 22.	8 cubos: Aresta, $a = 0,5 \text{ m}$; Volume total, $v = 1 \text{ m}^3$; Área de superfície total = 12 m^2	59
Figura 23.	À esquerda, divisão do cubo em pedaços com um quarto do tamanho original, correspondendo a Quatro vezes a área original e com 24 m^2 de área de superfície total; à direita, divisão do cubo em pedaços oito vezes menores do que o tamanho original, correspondendo a Oito vezes a área original apresentando 48 m^2 de área de superfície total.	60
Figura 24.	Montagem laboratorial para determinação da variação da luz que atravessa a amostra num dado intervalo de tempo.	61
Figura 25.	Esquema da montagem laboratorial do reactor da reacção de precipitação.	63

Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores de densidade das várias formas alotrópicas do Carbono.....	9
Tabela 2. Apresentação de algumas técnicas ao dispor da Química para caracterização de materiais.....	26

Índice

1. Introdução.....	1
2. Considerações Gerais sobre Nanomateriais	4
2.1. Apontamento Histórico	4
2.2. Importância da Nanotecnologia	8
2.2.1. Nanotubos.....	8
2.2.2. Nanopartículas.....	10
2.2.3. Pontos Quânticos ou “Quantum Dots”	11
2.3. Os Nanomateriais e a Sociedade.....	12
2.4. Os Nanomateriais e a Economia Global	15
2.5. Apreensões Éticas, Ambientais e de Saúde Pública	17
3. A “Ciência” dos Nanomateriais.....	19
3.1. Síntese de Nanomateriais	20
3.2. Técnicas de Caracterização de Nanomateriais.....	25
3.3. Uma Aplicação de Nanomateriais: a Fotocatálise	28
4. Os Nanomateriais no Ensino Secundário	32
4.1. Proposta Curricular do Subcapítulo “Os Nanomateriais”	34
4.2. Material de Apoio ao Professor	35
4.3. Propostas de Estratégias/Methodologias para APSA e AL	39
4.3.1. APSA 1 – O Tamanho das Partículas Nano	39
4.3.2. APSA 2 – Calculando a Área Superficial de Nanocristais.....	41
4.3.4. AL 1 – Degradação de Poluentes Orgânicos Corados	43
4.3.5. AL 2 – Síntese e Estudo de Caracterização de um Nanomaterial	45
5. Conclusões.....	48
Referências Bibliográficas.....	50
Anexo 1. Competências a desenvolver pelos alunos.....	54

Anexo 2. APSA 1 - Preparação das amostras B e C de TiO ₂ micro e nano	55
Anexo 3. Protocolos Experimentais da APSA 1 – O Tamanho das Partículas Nano	57
Anexo 4. APSA 2 - Calculando a área Superficial de Nanocristais.....	59
Anexo 5. Protocolo Experimental da AL 1 – Degradação de Poluentes Orgânicos Corados.....	61
Anexo 6. Protocolos Experimentais da AL 2 – Síntese e Estudos de caracterização de um nanomaterial	63

1. Introdução

Se olharmos à nossa volta, vemos que quase tudo o que nos rodeia é material e que dos materiais temos uma dependência inconscientemente consentida. Os nossos hábitos, a nossa cultura, a nossa existência, quer como indivíduos quer como sociedade, estão intimamente relacionados com a sua posse, controlo e manuseamento. Historicamente, esta importância é evidenciada pelos nomes atribuídos aos períodos de evolução do Homem como a Idade da Pedra, do Bronze e do Ferro, ficando desta forma evidente a influência que o respectivo material teve no desenvolvimento histórico dessas mesmas civilizações.

Quimicamente, podemos designar por materiais as substâncias que devido às suas propriedades podem ser usadas em estruturas, máquinas, produtos consumíveis, etc., podendo ser divididos em quatro grupos: os metais e ligas; as cerâmicas e vidros; os polímeros e plásticos; e os “novos materiais”.

A denominação “novos materiais”, originária dos anos 70, não só se justifica ainda pelo facto de se referir a materiais recentemente descobertos ou desenvolvidos, mas também por dizer respeito a alguns materiais que sendo já conhecidos só agora são objecto de uma produção de maior qualidade derivada do desenvolvimento dos processos de fabrico, resultando numa maior eficácia e desempenho funcional. Neste grupo, ou classe, estão incluídos os polímeros condutores, os biomateriais, os compósitos, os materiais inteligentes, os novos cerâmicos e os materiais nano-estruturados.

Consideram-se materiais nano-estruturados todos os que apresentem, pelo menos numa dimensão, o tamanho na ordem dos nanómetros, e podem ser classificados em nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos, etc. O grande diferencial deste tipo de materiais é potencializar as propriedades físicas e químicas dos materiais, o que tem despertado muito interesse e uma crescente preeminência para futuras aplicações tecnológicas.

Com o desenvolvimento do conhecimento científico, impulsionado pela evolução das tecnologias, ciências como a Química, a Física, as Engenharias, a Biologia, a Medicina e a Computação direccionam a sua atenção para um “admirável mundo novo”, o dos mais pequenos, os nanomateriais. A “Nanociência” é anunciada como uma nova revolução no conhecimento dos materiais, e abre imensas

possibilidades prevendo-se uma profunda revolução que irá atingir todos os aspectos da sociedade humana. Ela envolve o estudo e a manipulação da matéria numa escala muito pequena, geralmente na ordem dos 1 a 100 nanómetros, próximo da escala molecular.

A Nanotecnologia tem como objectivo organizar processos de fabrico de forma a permitir a produção novos materiais, dispositivos e estruturas, assim como desenvolver as mais diversas aplicações (United States Department of Labor, 2010). Deste modo, pretende-se controlar com precisão a morfologia dos materiais com dimensões nanométricas, possibilitando a produção de materiais novos com novas propriedades, que levarão indubitavelmente a sociedade a viver uma *Nova Revolução Industrial* com consequências que se prevêem tão ou mais avassaladoras que a primeira, vivida no mundo ocidental no séc. XIX. Neste momento, é dividida em três grandes áreas que despertam maior interesse em termos de pesquisa e investigação: a nanoelectrónica, a nanobiotecnologia e os nanomateriais. A primeira pretende produzir dispositivos electrónicos e computadores de dimensões mais reduzidas do que as existentes através da produção de nanoestruturas para armazenamento de informação e/ou para computação, usando moléculas ou grupos de moléculas, daí também ser denominada por electrónica molecular. A segunda combina a engenharia à escala nanométrica com a biologia com o intuito de fabricar materiais biológicos a nível molecular que possibilitem a manipulação de sistemas vivos obtendo-se melhores técnicas médicas, sensores de diagnóstico mais especializados, melhores implantes cirúrgicos.

Por último, a área dos nanomateriais tem como objectivo a produção de novos materiais mais duradouros, resistentes, leves, baratos e economizadores de energia e com propriedades diferenciadas e inovadoras.

O desenvolvimento deste tema será apresentado de forma mais detalhada nas secções subsequentes deste trabalho cujo objectivo principal é apresentar uma proposta de inclusão do tema dos Nanomateriais nos conteúdos do programa da disciplina de Química do 12º ano, do Curso Científico-Humanístico de Ciências e Tecnologias do Ensino Secundário, em Portugal, traduzida na apresentação de um subcapítulo a implementar em turmas do referido nível de escolaridade.

Inicialmente será feita uma apresentação genérica dos nanomateriais, seguida de uma contextualização histórica e de uma explanação da relevância, aplicações e implicações dos mesmos na sociedade, e relevo da interdisciplinaridade do tema. Posteriormente, e já incluída na segunda parte do trabalho, é feita uma abordagem em

termos mais científicos focando a noção de nanomateriais, as respectivas sínteses e estudos de caracterização. Por último, emerge uma proposta de conteúdos e texto para manual escolar ou sebenta que inclui aulas laboratoriais simples e exequíveis em laboratórios de escolas como proposta que visa proporcionar aos alunos a oportunidade de entrarem em contacto com o “nanomundo”, que indubitavelmente fará parte do seu futuro. Nesta última secção, é sugerida uma parceria com uma instituição do ensino superior, mais precisamente a Universidade da Beira Interior, na Covilhã, aquando da realização dos estudos de caracterização de nanomateriais, visto exigir a utilização de equipamento não disponível nas escolas secundárias, tais como microscópios electrónicos e difractómetros de raios X.

Assim, esta proposta pretende contribuir para a discussão que se revela pertinente e, com o passar do tempo, cada vez mais necessária, da inclusão nos programas de conteúdos dos currículos das disciplinas das ciências experimentais de temas actuais e decisivos para o futuro de todos, como é o caso do estudo dos nanomateriais.

2. Considerações Gerais sobre Nanomateriais

2.1. Apontamento Histórico

A pesquisa científica no sentido do aperfeiçoamento da miniaturização das coisas teve início acerca de trinta anos atrás com os sistemas electrónicos, sendo a área da electrónica verdadeiramente pioneira no tratamento do “mundo pequeno”, com a construção de transístores, chips e mais tarde os microprocessadores. No entanto, para a Nanociência estas dimensões ainda são grandes pelo que, beneficiando do grande progresso tecnológico que teve lugar no século XX, pôde expandir o seu conhecimento para dimensões ainda mais pequenas.

Os nanomateriais não são verdadeiramente uma novidade dos tempos modernos uma vez que desde a Idade Média se utilizam partículas de metais e ouro dispersas no vidro, de modo a provocar fenómenos de transmissão e de refacção da luz quando esta incidia no objecto, resultando em alterações de cor do vidro, os chamados ‘ruby glass’ e ‘stained glass’, muito usados em cálices e vitrais.

Em 1959, o físico norte-americano Richard Feynman (1918-1988), vencedor do Nobel da Física em 1985, na sua palestra intitulada “Há muito espaço lá em baixo”, no encontro da Sociedade Americana de Física, referiu “*Por que não podemos escrever os 24 volumes inteiros da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?*”, prevendo assim o nascimento da Nanociência.

Em 1966, o filme de ficção científica “Viagem Fantástica”, do realizador Richard Fleischer, em que um submarino é reduzido ao tamanho microscópico e posteriormente introduzido no corpo de um cientista para destruir um coágulo sanguíneo é visto actualmente como a antevisão de uma das aplicações mais auspiciosa dos nanomateriais, o diagnóstico e tratamento de doenças.

Em 1974, Norio Tanaguchi (1912-1999), professor da Tokyo Science University, definiu o termo “Nanotecnologia” como sendo a produção de máquinas com capacidade para trabalhar com dimensões inferiores a um micrómetro (1000 nanómetros).

Mas foi em 1981 que os cientistas da IBM Research - Zurique, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, conceberam um microscópio electrónico capaz de obter imagens de átomos, o “**Scanning Tunneling Microscope**” (STM) ou Microscópio de Varrimento por Tunelamento, tendo sido reconhecida internacionalmente a importância da sua invenção com a atribuição do Prémio Nobel da Física, em 1986. Este recurso tecnológico permitiu pela primeira vez a visualização de átomos e a sua combinação em estruturas o que constitui um dos passos cruciais na história da Nanociência e da Nanotecnologia. Mais tarde, em 1989, Donald Eigler foi o primeiro a manipular átomos sobre uma superfície usando o STM para soletrar a palavra “IBM”, criando assim o menor logótipo do mundo. (Fig. 1.)

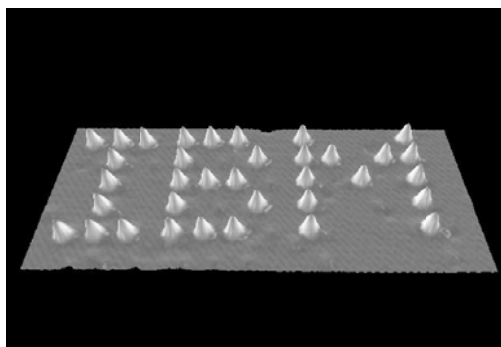


Figura 1. Logótipo da IBM obtido através do posicionamento de 35 átomos de Xénon sobre uma superfície de Níquel [Fonte: www.almaden.ibm.com, a 29 de Setembro de 2010]

Esta criação, assim como outras que lhe seguiram, veio mostrar a toda a comunidade que era possível conceber e fabricar à escala atómica, revelando no entanto algumas limitações. Construir átomo a átomo com o STM levaria muito tempo. Por exemplo, construir uma folha de papel adicionando um milhão de átomos por segundo levaria mais de um milhão de milhões de anos. Este problema veio mais tarde a ser resolvido com a combinação desta técnica com a auto-organização da matéria. Colocam-se vários átomos em localizações específicas e o resto é feito pela auto-organização que não é mais do que a capacidade que toda a matéria tem de se organizar a ela própria, por si só, à semelhança das células vivas. O melhor exemplo de automontagem é o próprio ser humano porque é montado e construído a partir de duas moléculas. O STM e seus descendentes, incluindo o **Atomic Force Microscope** (AFM),

inventado em 1986, constituem as ferramentas básicas para exploração e manipulação materiais na escala atômica. (IBM, 2010)

Em 1985, Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley, sintetizam os fulerenos, estruturas esféricas de carbono orgânico em geometria hexagonal e pentagonal, de hibridação sp^2 , facto que não teve grande impacto na comunidade científica na altura, tendo sido galardoados com Prémio Nobel da Química apenas em 1996 por tal descoberta. Os fulerenos “obrigaram” os cientistas a repensar o mais conhecido dos elementos, o Carbono, mais precisamente as várias formas que este elemento poderia usar nas ligações entre si e que não tinham sido equacionadas até então, moléculas de carbono com uma estrutura curva além da habitual organização plana. A descoberta do C_{60} juntamente com a demonstração de como se pode formar a partir de átomos de carbono, aliadas ao estudo das suas características e propriedades específicas relativas ao seu tamanho, podem ser considerados como o primeiro trabalho no campo da nanociência e da nanotecnologia.

A popularidade da nanotecnologia é catapultada para fora do mundo científico com a publicação do livro “Engines of Creation” de Eric Drexler, em 1986. Nele o autor imagina instalações compostas por entidades semelhantes a robôs capazes de montar outros, cópias deles próprios, que funcionariam simultaneamente a altas velocidades para criar átomo a átomo todos os objectos que desejassemos. Acabariam os procedimentos que requerem vastas quantias de matérias-primas e energia. Poder-se-iam criar objectos com blocos de construção da própria matéria, os átomos, e criá-los sem qualquer desperdício, defeito ou impureza. A fantasia é desvalorizada pela comunidade científica mas inspirou outros sonhos.

Após a descoberta dos fulerenos, da invenção do STM, dos estudos sobre auto-montagem e da ideia de construir a partir de átomos, a década de noventa é marcada por outra descoberta cujo impacto foi tão avassalador que tirou a nanotecnologia do laboratório da investigação para o mundo real das aplicações industriais. Em 1991, o físico japonês Sumio Iijima descreveu moléculas de carbono cilíndricas e ocas com novas propriedades tais como alta resistência e alta eficiência na condução de calor, num artigo que se tornou um clássico da área, intitulado “*Helical microtubules of graphite carbon*” (Iijima, 1991), (Nature Publishing Group, 2010), os nanotubos de carbono.

Este desenvolvimento despertou a atenção da indústria devido às extraordinárias possibilidades de aplicação deste conhecimento, e não tardou o reconhecimento das

autoridades governamentais norte-americanas de que se tratava de uma área onde se deveria investir. Foi então que, perante o Senado Americano no sentido de conseguir a aprovação de financiamento no valor de U\$ 495 milhões para um programa de investimento estatal denominado “National Nanotechnology Initiative”, o presidente americano Bill Clinton proferiu as seguintes palavras:

“Dentro em breve, os investigadores trar-nos-ão aparelhos que poderão traduzir línguas estrangeiras à velocidade da fala. Materiais dez vezes mais fortes do que o aço, por uma fracção do seu peso. E, algo que me custa acreditar, computadores moleculares do tamanho de uma lágrima, com o poder dos actuais supercomputadores mais rápidos. Para acelerar as descobertas nestas disciplinas das ciências e da tecnologia, peço-vos que apoiem a minha recomendação sem precedentes de três milhões de dólares para o fundo de investigação do séc. XXI. É o maior aumento na investigação civil numa geração. Devemo-lo ao nosso futuro.”

O financiamento foi conseguido e o programa teve início no ano de 2000, no *California Institute of Technology*. O impacto desta declaração foi tremendo tanto no campo dos negócios como no campo político. Não só contribuiu para uma maior visibilidade desta área de investigação na comunicação social, mas sobretudo provocou um efeito de contágio noutros estados, como por exemplo o Japão e a União Europeia, levando também estes a elaborar e a colocar em prática programas de investimento e de apoio à investigação em nanotecnologia. No caso da União Europeia, encontra-se em vigor o 7º Programa-Quadro relativo ao período de 2007 a 2013, que concedeu no seu primeiro ano cerca 600 milhões de euros, para apoiar a investigação em nanotecnologia.

Foi então que em 2001, Cees Dekker, biofísico holandês, demonstrou ser possível usar nanotubos como transístores e outros dispositivos electrónicos, o que foi concretizado pela IBM nesse mesmo ano, apresentando mais tarde o primeiro circuito lógico à base de nanotubos. Sendo precedido por Chad Mirkin, que no ano seguinte da Universidade Northwestern, e colegas, usaram sondas feitas de nanopartículas de ouro para detectar o antígeno prostático específico (PSA), um marcador para a doença encontrado no sangue.

Actualmente, os projectos, as investigações e as pesquisas nesta área sucedem-se a um ritmo alucinante e vivem-se tempos de vislumbre, ansiedades e medos quanto às descobertas que se adivinham. O mundo “nano” inspira sonhos de inovações tecnológicas, enormes rendimentos económicos, novas relações entre países,

convulsões sociais e até uma nova forma de abordar a ciência, muito para além dos limites das nossas disciplinas tradicionais.

2.2. Importância da Nanotecnologia

A influência e preponderância que os nanomateriais irão ter na nossa sociedade será idêntica à que a introdução dos materiais plásticos teve nos anos 60, em que se observou uma alteração radical do modo e da qualidade de vida dessa época, resultante não só mas também do crescimento industrial que fomentaram, e que ainda hoje é tão presente no nosso dia-a-dia. O protagonismo esperado para esta tecnologia será enorme por se prever vir a estar no cerne do desenvolvimento empresarial e social das sociedades modernas.

Na sua essência, a importância dos nanomateriais advém do facto de despertarem na sociedade científica, na indústria e na sociedade em geral sentimentos tão vastos que podem ir de um entusiasmo arrebatador ao medo e à ansiedade, por vários motivos. A comunidade científica vive tempos empolgantes por se encontrar perante um mundo totalmente novo por explorar e por descobrir; a indústria perspectiva grandes negócios por se antever a produção de materiais novos ou a reinvenção dos já usados mas com menos matéria-prima, com menos energia, com menos desperdícios mas mesmo assim conseguindo torná-los mais eficientes, mais leves e mais baratos; os governos vêem neste mundo uma oportunidade de marcar a diferença nas relações internacionais, visando atingir posições de domínio.

2.2.1. Nanotubos

Das inovações que a nanotecnologia originou, os nanotubos de carbono, as nanopartículas e os pontos quânticos (os quantum dots) são os mais importantes, sendo que destes, os nanotubos são os que mais atenção despertam.

Devido às suas diferentes estruturas, os nanotubos têm uma ampla variedade de propriedades. São geralmente classificados como de parede simples, os SWNT (**S**imple **W**all **N**anotube) consistindo apenas numa única parede cilíndrica, ou de parede múltipla, os MWNT (**M**ultiple **W**all **N**anotube), constituídos por vários cilindros concêntricos de átomos de carbono em ligação sp^2 , como mostra a Figura 2. Quando se fala nas surpreendentes propriedades dos nanotubos, é geralmente dos SWNT que se refere. As suas principais propriedades são o tamanho (0.6 a 1.8 nm de diâmetro), força de tensão ($4,5 \times 10^7$ Pa), a resistência à deformação (pode ser dobrado até ângulos elevados e comprimido), e a densidade de corrente (estimada em 1×10^6 A/cm²).

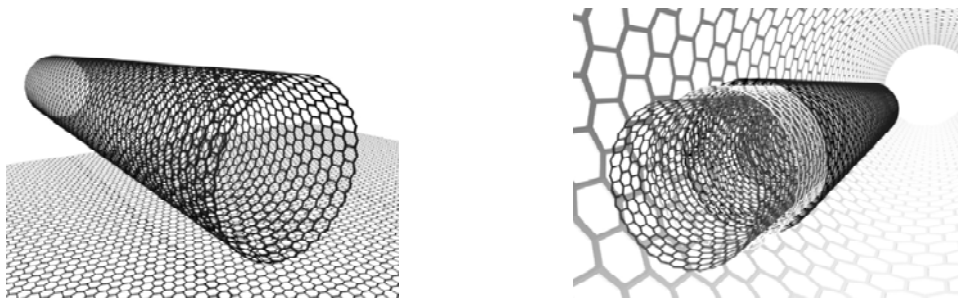


Figura 2. À esquerda, esquema da formação de um nanotubo de carbono, a partir de uma camada de grafite que se enrola entre si dando origem a uma estrutura tubular; à direita esquema de um nanotubo de paredes múltiplas [Fonte: Ferreira & Rangel, *Nanotecnologia: Aspectos Gerais E Potencial De Aplicação Em Catálise*, 2009)

A tabela 1 compara os valores da densidade dos nanotubos com as outras formas alotrópicas do Carbono, sobressaindo assim uma das suas características mais importantes. (Tabela 1.)

Alótropo do C	Nanotubos	Carbono amorfo	Diamante	Fulerenos	Grafite α e β
Densidade (g/cm ³)	1.33 a 1.40	2.9	3,514	> 1.65	1,48 a 2,23

Tabela 1. Valores de densidade das várias formas alotrópicas do Carbono.

As aplicações mais promissoras dos nanotubos são na área da electrónica. Hoje, a indústria electrónica já produz componentes conhecidos como MOSFET (**M**etal

Oxide Semiconductor Field Effect Transistores) com dimensões de pouco menos de 100 nm, estimando-se que atinjam cerca dos 22 nm em 2016.

Outras aplicações propostas para os nanotubos vão desde as sondas químicas e genéticas, aos dispositivos baseados em emissão de luz, às nanopinças, aos sensores supersensíveis, ao armazenamento de hidrogénio, aos materiais super fortes.

As nanopinças (ou *nanotweezers*) são dois nanotubos ligados a eléctrodos sobre uma vareta de vidro, que podem ser abertos e fechados, alterando a tensão, funcionando assim como pinça. (Figura 3)

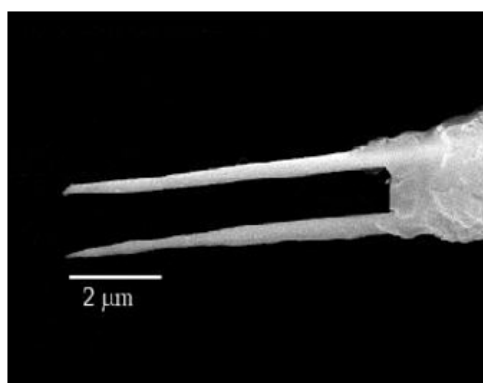


Figura 3. Imagem SEM de uma Nanotweezers™ mostrando o comprimento da mesma (2µm). [Fonte: www.nanonics.co.il/imgtemp/nanotweezerRS.gif; a 11 de Junho de 2010]

Há ainda muitos obstáculos técnicos a superar antes de nanotubos de carbono poderem ser usados à escala industrial, mas o seu enorme potencial numa grande variedade de aplicações faz deles a "estrela" do nanomundo e incentiva muitas empresas a investir os recursos necessários para garantir que estes problemas possam ser superados.

2.2.2. Nanopartículas

A nanotecnologia explora o conhecimento da natureza dos materiais em nanoescala, e neste campo de acção incluem-se as nanopartículas, partículas com menos de 100 nm de diâmetro que devido a efeitos de superfície e efeitos quânticos revelam propriedades mecânicas, ópticas e electrónicas diferentes das partículas com dimensões superiores. Nesta classificação estão incluídos os fulerenos, os dendrímeros

as nanocápsulas, assim como materiais nanoporosos e materiais nanoestruturados. As nanopartículas de semicondutores são chamadas *quantum-dots*, ou pontos quânticos, que serão apresentados na secção posterior.

As nanopartículas podem ser isoladoras, semicondutoras ou metálicas. São geralmente utilizadas como matérias-primas, ou aditivos, na formulação de produtos finais o que lhes permite ter inúmeras aplicações, que serão referidas mais adiante.

2.2.3. Pontos Quânticos ou “Quantum Dots”

O pontos quânticos são como que "átomos artificiais". São estruturas da ordem de 1 nm feitas de materiais como o silício, capazes de confinar um único electrão, ou alguns milhares, cujos estados energéticos podem ser controlados pela aplicação de uma dada tensão. Teoricamente, tal facto pode ser usado para realizar o sonho dos alquimistas de alterar a natureza química de um material, fazendo ouro a partir de metais não nobres, por exemplo. As aplicações possíveis desta tecnologia fundamenta-se no facto de que os pontos quânticos podem ser produzidos para emitir luz em comprimentos de onda diferentes, e quanto menor o ponto mais azul é a luz emitida, isto é, mais energética, como mostra a Figura 4.



Figura 4. Cada frasco contém a mesma substância, cuja diferença é o tamanho das partículas. Os pontos quânticos suspensos no líquido, absorvem luz branca, emitindo cores específicas consoante o tamanho das partículas. Cada ponto quântico tem de diâmetro cerca de um décimo milionésimo de polegada e é composto de algumas centenas de átomos da substância. [Fonte: Foto de *Xiaohu Gao*, www.ewnews.org/uweek/article.aspx?id=42599, a 11 de Junho de 2010].

Os pontos quânticos emitem um espectro estreito, o que os torna bastante úteis para a obtenção de imagens, especialmente para amostras biológicas. Actualmente, as

moléculas biológicas são visionadas usando moléculas fluorescentes, como corantes orgânicos, usando-se um corante diferente para cada tipo de molécula na amostra. Mas os corantes emitem luz numa vasta gama de comprimentos de onda, o que significa que os espectros, da amostra e do corante, se sobrepõem. Com os pontos quânticos, é possível obter imagens *full-color* visto ser possível excitar um elevado número de pontos quânticos de diferentes tamanhos com uma fonte de luz monocromática. (Figura 5.)

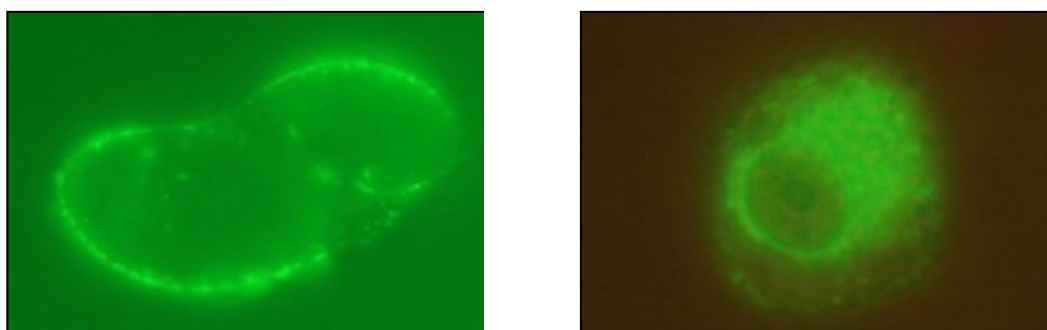


Figura 5. À esquerda, imagem fluorescente de uma célula tirada 15 minutos depois da introdução do complexo ponto quântico-siARN. Nesta fase inicial as partículas permanecem na membrana; À direita, a imagem fluorescente da mesma célula, 4 horas depois. Pode verificar-se que o complexo já se encontra distribuído por todo o fluido celular, sendo a zona central escura o núcleo da célula; [Fonte: uwnews.org/uweek/article.aspx?id=42599, a 11 de Junho de 2010]

2.3. Os Nanomateriais e a Sociedade

Os avanços na área da nanotecnologia são abundantes, rápidos, e dependem de quatro factores bastantes distintos mas intrinsecamente conexos como os desenvolvimentos a nível de técnicas laboratoriais, de instrumentos de análise, de requisitos de aplicabilidade industrial e da adaptação computacional inevitável. Para além disso, tanto do ponto de vista da inovação, do desenvolvimento e produção, como pelo facto de nos encontrarmos num mercado globalizado, os projectos a desenvolver devem forçosamente ser vinculados a directrizes que transcendem os estados e foi nesta perspectiva, que a Comissão Europeia decidiu financiar o Projecto NanoRoadMap que tem como o objectivo principal a elaboração de orientações para o desenvolvimento nanotecnológico em três grandes áreas: Energia, Materiais e Saúde e Sistemas Médicos, de cujas aplicações apresento apenas os seguintes exemplos. Na primeira, mais precisamente na área da produção, armazenagem e conversão de energia, os exemplos

são inúmeros, as células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas, os **Organic Light Emission Dispositives (OLED)**, aplicações de nanotubos de carbono em células solares, nanocatalisadores para produção de hidrogénio e outros materiais, nanocatalisadores para degradação de compostos orgânicos, células a combustível, nanomateriais para armazenagem segura de hidrogénio para utilização como combustível limpo, fotossíntese artificial que permita a produção de energia de modo ecológico, economia de energia, resultante da utilização de materiais mais leves e de circuitos cada vez menores.

Na área da Saúde, os nanomateriais aplicam-se no mapeamento e diagnóstico de doenças com os chamados "lab-on-a-chip", os "arrays" de nanossensores, nanopartículas magnéticas e "quantum-dots"; no diagnóstico de HIV₁ e cancro com os complexos dendrímero-anticorpos; no diagnóstico de outros tipos de doenças com os nanofios e nanofitas; como intensificadores de imagem computadorizada com as nanopartículas; em sistemas de libertação de fármacos com nanocápsulas, dendrímeros, nanoesferas, nanopartículas magnéticas; na monitorização com sensores para glucose, CO₂, colesterol, etc.

A nível de Materiais, os nanomateriais são amplamente aplicados na construção civil como as nanoestruturas moleculares para reforço do asfalto e betão; nanomateriais resistentes a calor, bloqueadores de ultravioleta e infravermelho; nanomateriais que permitem reduzir custos maximizando a durabilidade das construções; superfícies e coberturas de auto-limpeza ou bioactivas.

Os nanomateriais são também aplicados noutras áreas, como na Agricultura com o desenvolvimento de zeólitos nanoporosos para libertação lenta e controlada de água e/ou fertilizantes; de nanocápsulas libertadoras de herbicidas; de nanossensores para monitorização de solos e de desenvolvimento de plantas; de nanopartículas magnéticas para o combate à contaminação de solos; na detecção e controlo de pragas usando nanossensores para a sua detecção, de nanopartículas transportadoras ou libertadoras de pesticidas, insecticidas, ou de acção repelente.

No que se refere ao meio ambiente, os nanomateriais podem ser aplicados na purificação e na dessalinização de água através de nanomembranas, de polímeros nanoestruturados e de argilas; na detecção de contaminantes e agentes patogénicos usando-se os nanossensores; no tratamento de água usando nanopartículas magnéticas e na degradação fotocatalítica de poluentes com a aplicação de nanopartículas com propriedades semicondutores; no controlo e tratamento dos efeitos da poluição do ar

com vidros de auto-limpeza baseados nas mesmas nanopartículas; nanocatalisadores mais eficientes e baratos para conversão catalítica em tubos de escape de automóveis; nanossensores para detecção de agentes tóxicos e vazamentos; nanodispositivos para separação de gases; a redução significativa na utilização de materiais e energia que levará a uma redução das fontes de poluição abrindo também novas possibilidades para a reciclagem; na redução do tempo de degradação de plástico (por exemplo, de 500 para 100 anos) através da incorporação de nanomateriais na sua constituição.

A nível alimentar os nanomateriais serão aplicados no processamento de alimentos e respectivo armazenamento, usando-se nanocompósitos nas embalagens, nanoemulsões antibacterianas na descontaminação de alimentos, equipamentos e embalagens; nanossensores e biossensores na monitorização da qualidade de alimentos.

A indústria, sempre ávida de novos mercados e por isso atenta às inovações e a novos materiais que permitam um aumento de produtividade, diminuição de custos de produção a nível de matérias-primas e energia, e por conseguinte aumento de lucros, encontra nos nanomateriais um novo fôlego e desenvolve as suas aplicações em várias áreas, como por exemplo, na indústria automóvel e aeronáutica através do uso de materiais mais leves, reforçados por nanopartículas; pneus que durem muito mais tempo e que sejam recicláveis; tintas que não sofram os efeitos da salinidade marinha; plásticos não inflamáveis e mais baratos, tecidos de materiais de revestimento com poder de auto-reparação; na indústria electrónica e de comunicação através do registo de dados por dispositivos que utilizem nanocamadas e pontos quânticos (*quantum-dots*); telas planas; tecnologias sem fio; novos aparelhos e processos em todos os aspectos das tecnologias de informação e comunicação; aumento das velocidades de tratamento de dados e das capacidades de armazenamento, que sejam ao mesmo tempo menos caras que as actuais; na indústria química e de materiais utilizando catalisadores que aumentem a eficiência energética das fábricas de transformação química e que aumentem a eficiência da combustão dos veículos motores (diminuindo assim a poluição); ferramentas de corte extremamente duras e resistentes, fluidos magnéticos inteligentes para uso como lubrificantes; nanocompósitos que combinam propriedades de materiais díspares, tais como polímeros e argilas; na indústria farmacêutica, biotecnológica e biomédica com a aplicação de novos medicamentos baseados em nanoestruturas, sistemas de difusão de medicamentos que atinjam pontos específicos no corpo humano; materiais de substituição (próteses) biocompatíveis com órgãos e

fluidos humanos; kits de autodiagnóstico que possam ser utilizados em casa; sensores laboratoriais construídos sobre chips; materiais para a regeneração de ossos e tecidos.

Outros sectores encontraram nos nanomateriais um novo alento. É o caso do sector de instrumentação com o desenvolvimento da engenharia de precisão, visando a produção de novas gerações de microscópios e de instrumentação para medida, para novos processos e desenvolvimento de novas ferramentas para manipular a matéria em nível atómico; a incorporação de nanopós com propriedades especiais em macromateriais, tais como os sensores que detectam e corrigem fracturas iminentes; a automontagem de estruturas a partir de moléculas; os materiais inspirados pela biologia, bioestruturas. O sector da exploração espacial que beneficia com construção de veículos espaciais mais leves. E finalmente, a nível de armamento e defesa através do uso de detectores de agentes químicos e biológicos e respectivo tratamento; circuitos electrónicos cada vez mais eficientes para vigilância; materiais e revestimentos nanoestruturados muito mais resistentes para equipamentos; tecidos mais leves e com propriedades de auto-reparação; novos substituintes para o sangue; sistemas de segurança miniaturizados (Alves, 2004).

2.4. Os Nanomateriais e a Economia Global

A América do Norte, a Ásia e a Europa, investem quantias na ordem dos biliões de dólares na nanotecnologia, não só a nível da pesquisa académica mas também no desenvolvimento da capacidade em comercializar as descobertas científicas e as próprias nanopartículas.

Como consequência destas inúmeras aplicações, os nanomateriais tornaram-se alvo apetecível para os investidores financeiros. O economista Norman Poiré, analista da “*Merrill Lynch & Co., Inc.*”, banco norte-americano de investimento, um dos principais gestores mundiais de fortunas e de serviços bancários de investimento (Merril Lynch) considera que devido ao ritmo acelerado dos avanços nesta área, a nanotecnologia será uma boa aposta em termos de investimentos. Esta consideração advém da sua análise do “tempo de vida” de uma tecnologia, ou seja, em termos de mercado, uma nova tecnologia necessita cerca de 28 anos para conseguir obter uma

aceitação generalizada, seguindo-se um período de rápido crescimento duradouro de aproximadamente 56 anos. Segundo este conceituado economista, cerca de 112 anos após a invenção, a inovação atinge a sua maturidade e cresce de acordo com as flutuações da população, por exemplo, a inovação da tecnologia do computador deverá abrandar em torno do ano de 2025. (Figura 6.)

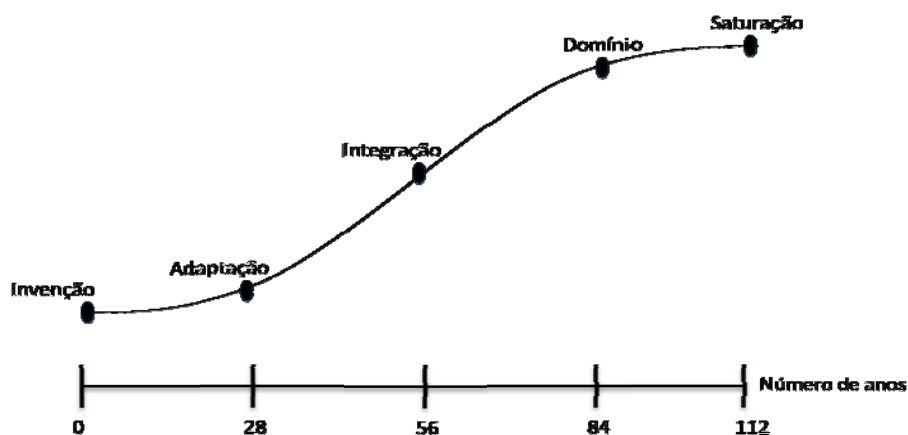


Figura 6. Curva-S do crescimento de Inovações ilustrando o “tempo de vida” de uma inovação [Fonte: Poiré, Norman P.; *The Next Technology Boom*; <http://www.market-innovations.com/boom.html>, a 8 de Junho de 2010]

Esta evolução foi detectada na sequência da análise da história das inovações tecnológicas no seu país de origem, os Estados Unidos da América, ao constatar a ocorrência de ciclos de inovações que influenciaram a economia e o mercado americano, como por exemplo, o caminho-de-ferro, o automóvel ou o computador. Na seguinte figura estão representadas as evoluções temporais das várias inovações estudadas e coloca na agenda a Nanotecnologia como a próxima grande influência na economia mundial, o “Novo *Boom* Tecnológico”. (Figura 7.)

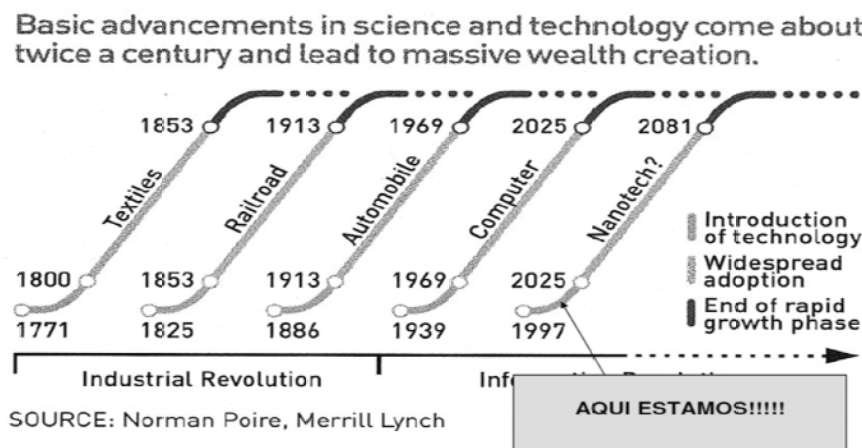


Figura 7. Curvas-S de crescimento de várias inovações na história dos Estados Unidos da América; [Fonte: Poiré, Norman P. ; <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=1328.php>; 24/ de Maio de 2010]

A nanotecnologia está a passar da ciência às primeiras aplicações comerciais. A nível mundial, o número de publicações sobre nanotecnologia é cerca de sessenta mil, as patentes registadas nesta área são na ordem dos milhares, com tendência para aumentar todos os anos cerca de 30%. Estima-se que em 2014, até 16 % das receitas geradas por produtos relacionados com a saúde provenham das nanotecnologias.

2.5. Apreensões Éticas, Ambientais e de Saúde Pública

Com este sem fim de aplicações possíveis e com os, até agora, excepcionais avanços, as questões éticas ligadas às nanotecnologias não se limitam apenas a histórias loucas de filme de ficção científica. O acesso universal a novos tratamentos, a tecnologia de ponta, o desenvolvimento de novas armas, o aparecimento de novos riscos tóxicos, alimenta medos e ansiedades naturais e compreensíveis, embora sejam amplamente reconhecidos os inegáveis interesses sociais, económicos e ambientais que deles advêm. Será expectável que à medida que as nanotecnologias avancem, também cresçam apreensões e inquietações, correndo-se o risco de que a palavra “nano” suscite, fora da comunidade científica, um menor entusiasmo acompanhado de maior desconforto. Assim, os possíveis riscos da nanotecnologia podem vir a tornar-se a maior contrariedade das oportunidades que ela própria disponibiliza. (Alves, 2004).

As preocupações a nível da segurança para o homem e para o meio ambiente podem ser suscitadas porque as mesmas propriedades que alteram as características físicas e químicas das nanopartículas podem também provocar consequências não pretendidas, quando estas entram em contacto com organismos vivos. Por exemplo, um micromaterial perfeitamente seguro para ser manuseado pode facilmente penetrar na pele se estiver na forma de nanopartícula, ou tornar-se num aerossol entrando no organismo via respiratória.

A maior reactividade destes materiais resultante da elevada área superficial e dos efeitos quânticos, pode provocar a interacção com sistemas biológicos de formas ainda não totalmente conhecidas, aumentando a sua toxicidade. Por exemplo, sabe-se que os fulerenos por serem lipofílicos são assimilados por alguns animais aquáticos através das brânquias acumulando-se nas camadas adiposas, bastando 48 horas de exposição do animal a 0,5 ppm de fulerenos para aumentar a peroxidação lipídica no cérebro. É também do conhecimento geral que a exposição de embriões de um peixe, a paulistinha, a nanotubos de carbono teve como consequência a diminuição da procriação espécie.

No entanto, o aumento das pesquisas nesta área levou a que actualmente seja possível diminuir a toxicidade destas partículas. No caso dos fulerenos, estes são funcionalizados com albumina sendo desta forma eliminados do organismo através das fezes e da urina do animal. A redução da toxicidade dos nanotubos é obtida através da sua oxidação.

3. A “Ciência” dos Nanomateriais

As propriedades dos nanomateriais manifestam-se a partir de um determinado tamanho, o chamado tamanho crítico, abaixo do qual pelo menos uma das suas propriedades se revela diferente, sendo que para cada propriedade desse material existe um tamanho crítico específico, e para a mesma propriedade existem tamanhos críticos diferentes consoante os materiais. Outro factor que influencia as propriedades do material a esta escala é a forma das suas partículas, apresentando alterações sempre que se altera a forma.

Nos nanomateriais a designação D refere-se ao número de dimensões que o material apresenta à nanoescala. Assim, um material terá uma dimensão 1D se apresentar apenas uma dimensão à escala nanométrica, sendo este o caso dos nanotubos cujo diâmetro é nanométrico enquanto o seu comprimento pode chegar aos cm. Na estrutura 2D, os materiais apresentam duas dimensões à escala nanométrica que é o caso dos nanofilmes, das nanofolhas, das nanofitas e das nanomembranas, cuja dimensão não nanométrica será a largura ou o comprimento. Para poder ter uma estrutura 3D, o material terá de apresentar todas as dimensões na ordem da nanoescala como sucede nas nanocerâmicas, nos nanometais, nas partículas esféricas como *clusters*, como o fulereno C₆₀, e nas nanopartículas.

Pode dizer-se que um nanomaterial é todo aquele que possuir pelo menos uma dimensão na gama de valores nanométricos e abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma das suas propriedades (Zarbin, 2007, p. 1472), sendo a classificação dos mesmos, baseada no seu tamanho, ou de qualquer dos seus componentes, dividida em três categorias 1D, 2D e 3D, resultando numa nomenclatura que permite indicar quantas dimensões do material se encontram em tamanhos na ordem da nanoescala. (Martinez, Abellan, Carrillo, & Linares, 2007).

3.1. Síntese de Nanomateriais

O cientista Richard Feynman tinha a ideia visionária de que o Homem conseguiria um dia construir materiais a partir de átomos e moléculas, à imagem e semelhança do que acontece desde sempre na Natureza.

Em termos tecnológicos, a preparação de nanomateriais consiste na manipulação da matéria à escala atómica e molecular de forma a desenvolver novos materiais e processos de fabrico.

Para a sua obtenção existem várias técnicas com diferentes graus de qualidade, rapidez processual e custo de fabrico, e que basicamente podem ser de dois tipos de procedimentos: o *top-down* e o *bottom-up*, também conhecida por “nanotecnologia molecular”. No primeiro, o ponto de partida é uma peça de um material de dimensões macroscópicas cujo tamanho vai sendo reduzido até granulometria nanométrica, através de métodos e técnicas adequadas, influenciadas pelas noções teóricas e experimentais das áreas da microelectrónica, da engenharia, da física e da química. As principais técnicas utilizadas neste campo são o corte por engenharia de ultra-precisão, usados especialmente na indústria de materiais de microeletrónica e litografia, onde os materiais são expostos à luz, iões ou electrões, para obter o tamanho desejado.

O segundo procedimento, *bottom-up*, tem como objectivo a produção de nanoestruturas de átomo a átomo, ou de molécula a molécula. O grau de miniaturização possível através dessa abordagem é maior do que pode ser conseguido com *top-down*, e graças ao microscópio de varrimento consegue-se a manipulação e o posicionamento de átomos e/ou de moléculas num determinado local, sendo o mais famoso exemplo de aplicação desta técnica o logótipo da IBM, já referido anteriormente. No entanto, embora seja possível realizar estes processos com os instrumentos adequados, a técnica é extremamente trabalhosa e pouco adequada à produção à escala industrial.

A auto-montagem consiste no posicionamento de átomos ou moléculas em nanoestruturas por acção dos próprios, orientados por interacções fracas, tais como forças de van der Waals, ligações de hidrogénio, dipolo-dipolo, interacções hidrofóbicas ou hidrofílicas, etc. Embora estes fenómenos de auto-montagem ocorram espontaneamente na natureza, sendo disso exemplo a formação de micelas ou a cristalização, a sua utilização à escala industrial é uma inovação revolucionária visto

não exigir a intervenção de qualquer tipo de máquina, reduzindo drasticamente os custos de produção, impacto ambiental e os desperdícios. (Figura 8. e 9.)

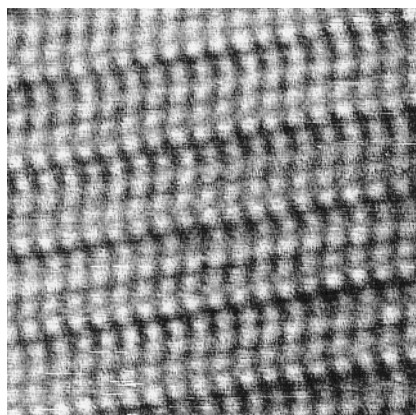


Figura 8. Imagem obtida por STM de uma monocamada – os pontos mais claros correspondem a átomos no final das cadeias de gordura; [Fonte: http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanoquest/self_assembly/index.html, a 11 de Junho de 2010].

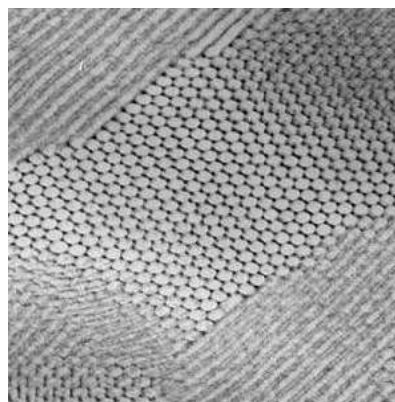


Figura 9. Imagem obtida por micrografia electrónica mostra um composto produzido por automontagem, no qual as nanopartículas estruturaram-se sozinhas para formar uma rede hexagonal. [Fonte: Imagem de Ting Xu, <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=tecnica-automontagem-criacao-receitas-nanotecnologicas&id=>, a 11 de Junho de 2010]

Os métodos usados para a obtenção de nanopartículas em dispersões são vastos e diferenciados consoante a fase cristalina, o tamanho e a morfologia dos cristais pretendidos. Entre eles pode-se destacar os métodos de deposição-precipitação, de coprecipitação, de impregnação e de deposição química a vapor, vulgarmente usados para a obtenção de nanopartículas metálicas (Ferreira & Rangel, 2009). No entanto, os principais métodos aplicados em sínteses de nanoestruturas são os métodos sol-gel hidrolítico, os métodos de precursores poliméricos, e os métodos hidrotermais e solvotermais (Mourão, Mendonça, Malagutti, & Ribeiro, 2009), que passo a apresentar de forma simplificada.

Método Sol-gel

Sol-gel é um termo que abrange vários métodos e, como o próprio nome indica, caracteriza-se por reacções de hidrólise e condensação para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). Embora seja o termo correcto para várias técnicas, usualmente é aplicado quando se trata de um

processo hidrolítico, isto é, que envolva a reacção de um precursor molecular anidro com a água, tais como alcóxidos e iões hidroxilatos metálicos.

Desta forma, origina-se um polímero inorgânico, ou uma rede tridimensional formada por oxianiões metálicos (Mourão, Mendonça, Malagutti, & Ribeiro, 2009). Quando se obtém fases amorfas, deve-se proceder à cristalização dos óxidos formados através da calcinação ou por tratamento hidrotérmal. (Figura 10.)

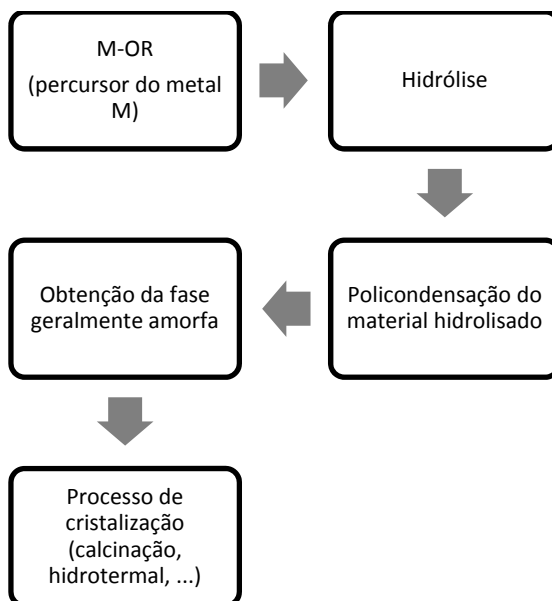


Figura 10. Fluxograma descritivo do método sol-gel [Adaptado de: Mourão, Mendonça, Malagutti, & Ribeiro, *Nanoestruturas Em Fotocatálise: Uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica*, 2009]

Durante a formação do gel, consegue-se reter moléculas e iões no interior da sua estrutura. Dessa forma, são obtidas nanopartículas com tamanho e dispersão adequados em função das diferentes estruturas, funcionalidade e reactividade do precursor utilizado.

Método dos precursores poliméricos

Quando a reacção que forma o polímero é não hidrolítica, o método designa-se por método dos precursores poliméricos no qual o polímero, após reacção com catiões metálico, sofre calcinação ou outro método de eliminação de material orgânico, forma um óxido. Este método permite maior controlo da estequiometria, morfologia do pó e

pureza de fase, mas tem como desvantagem o facto do aquecimento necessário para libertação da matéria orgânica, poder ocasionar o crescimento das partículas. É através deste processo que se realiza a síntese de várias nanopartículas tais como TiO_2 . (Figura 11.)

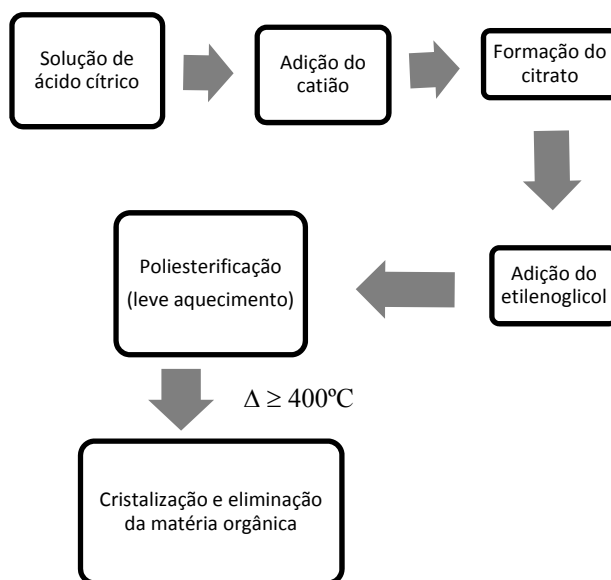


Figura 11. Fluxograma do método dos precursores poliméricos [Adaptado de: Mourão, Mendonça, Malagutti, & Ribeiro, *Nanoestruturas Em Fotocatálise: Uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica*, 2009]

Métodos Hidrotermais

Para evitar o problema que a cristalização confere ao tamanho das partículas, pode-se recorrer aos métodos hidrotérmicos e solvotérmicos, porque em condições hidrotermais, a solubilidade das partículas amorfas é bastante maior pelo que a cristalização pode ocorrer em simultâneo com a dissolução e precipitação, para além de favorecer os processos de maturação por *Ostwald ripening* e de coalescência orientada de partículas. Laboratorialmente, realiza-se uma montagem semelhante à da Figura 12. que basicamente consiste num reactor em aço inoxidável com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE), que será aquecido por um forno tubular. Desta forma, todo o processo pode ocorrer a temperatura e pressão constantes, por longos períodos de tempo, visto que variações, por mais pequenas que sejam, não só destes parâmetros mas também do pH, da concentração do precursor, etc., podem originar grandes alterações na morfologia, tamanho e constituição química das nanopartículas.

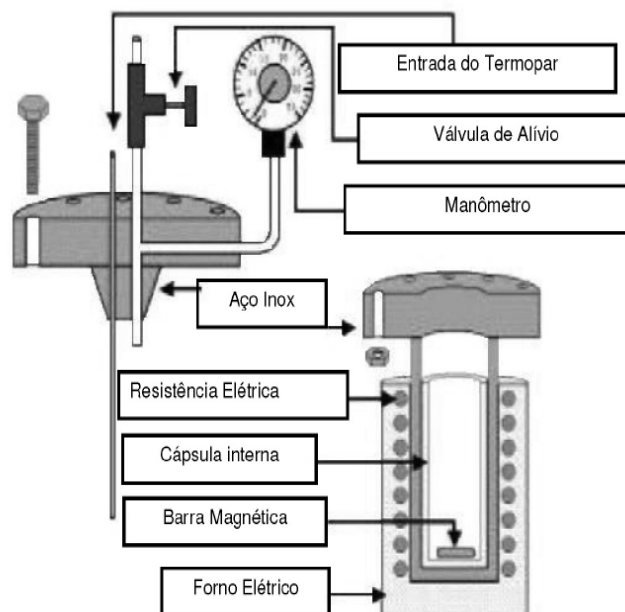


Figura 12. Esquema da montagem experimental para reações hidrotermais [Fonte: Mourão, Mendonça, Malagutti, & Ribeiro, *Nanoestruturas Em Fotocatálise: Uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica*,2009]

Método Solvotermal

Em tudo semelhante a este método é o método solvotermal, que se diferencia do primeiro porque a reação ocorre em meio não aquoso, através da utilização de solventes orgânicos, permitindo assim maior controle das etapas de reação pelo impedimento estereoquímico das cadeias orgânicas.

Método da Impregnação

O método da impregnação é amplamente usado na obtenção de catalisadores suportados, pelo que pode ser considerado um dos métodos mais tradicionais de preparação de catalisadores. Neste método, uma solução de um sal do metal é mantida em contacto com o suporte que pode estar sob a forma de um filme, um pó ou uma pastilha, durante um período previamente determinado. Posteriormente, a suspensão é filtrada, seca e calcinada. Este método é bastante utilizado para preparar sistemas

contendo metais nobres suportados em materiais mesoporosos e na obtenção de nanopartículas de ouro e de platina.

3.2. Técnicas de Caracterização de Nanomateriais

A Química dos Materiais pode ser definida como sendo um ramo da Química que tem como objecto de estudo a síntese, caracterização, compreensão de propriedades e estudo de aplicações de compostos que possuem alguma função (Zarbin, 2007), sendo estas as quatro componentes essenciais do seu método de trabalho.

Relativamente à fase da caracterização de materiais, os avanços tecnológicos colocam ao dispor dos cientistas um vasto leque de opções tecnológicas que lhes permite caracterizar adequadamente os materiais preparados.

A caracterização e análise dos nanomateriais tem como objectivo determinar com precisão as propriedades intrínsecas dos nanomateriais, como composição, estrutura, morfologia, e mesmo defeitos, e como estas podem influenciar a produção de materiais com propriedades pré-estabelecidas.

Em geral, existem dois métodos fundamentais de caracterização de nanomateriais: a microscopia, para obtenção de imagens da nanoestrutura, e a espectroscopia, para determinação de propriedades químicas e físicas do material, podendo ser complementada por outras técnicas tais como mostra a tabela 2.

	Técnicas	Algumas denominações
Espectroscopia	Óptica	Infravermelho, Raman, UV-Vis, NMR, RPE, Mössbauer, Luminescência, EELS
	de Difracção	Raios X, electrões, neutrões
	de Superfície	XPS, ESCA, Auger, BET, porosimetria
	Radiação de Sincrotrão	EXAFS, XANES, difracção, SAXS, etc.
	de Dispersão de Luz	DLS etc
Microscopia	Electrónica	MET, MEV
	de sonda	AFM, SPM
Análises Complementares	Térmicas	TGA, DSC, DTA
	Electroquímicas	Voltametria cíclica, impedância etc.

Tabela 2. Apresentação de algumas técnicas ao dispor da Química para caracterização de materiais.

A selecção da técnica (ou das técnicas visto existir uma grande complementaridade entre elas) está directamente relacionada com as propriedades físico-químicas do material, dos conceitos teóricos envolvidos e do tipo de dados a recolher, como estrutura cristalina, tamanho de partículas, distribuição de tamanhos de partículas, morfologia de superfície, área superficial, mapeamento elementar, análise química da superfície, etc.

A nanotecnologia utiliza essencialmente dois tipos de microscopia: a electrónica e a de sonda. A primeira utiliza uma amostra fixa em linha com um feixe de electrões de alta velocidade. Tanto o microscópio electrónico de varrimento (**MEV**) como o microscópio electrónico de transmissão (**TEM**) baseiam-se nesta técnica.

No caso específico de estudos de caracterização de nanocristais é muito usual o recurso à **Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)**, para a obtenção da respectiva imagem superficial complementada por análise elementar conseguida por **Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)**. Neste trabalho propõe-se o recurso a estes métodos de caracterização.

No MEV, um feixe de electrões de alta energia incide na superfície da amostra e interage com ela com representado na imagem da Figura 13.

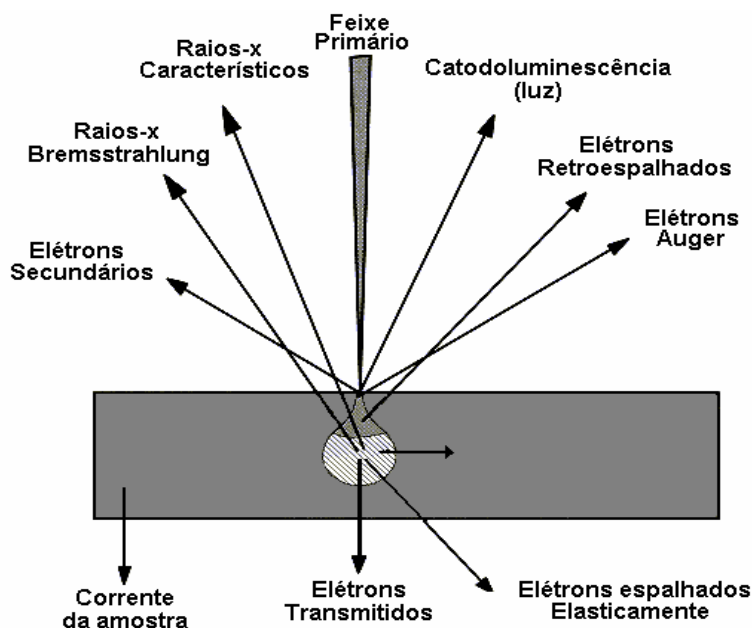


Figura 13. Esquema representativo da formação de feixes electrões secundários, retroespalhados e de Auger, Raios-X Bremsstrahlung e característicos, assim como o feixe primário.

À medida que o feixe de electrões primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os electrões secundários assim obtidos fornecem imagem de topografia da superfície da amostra.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultantes da interacção entre os electrões primários e a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de electrões. Este procedimento facilita a identificação da composição química de nanomateriais. Actualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à sua elevada fiabilidade e simplicidade experimental, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX). Com esta técnica não destrutiva é possível determinar a composição de regiões com 1 μm de diâmetro ou menos.

Sempre que se trabalha com o MEV as amostras têm que se encontrar no estado sólido, sem humidade e devem ser condutoras. Na possibilidade de não serem condutores deve-se recorrer ao seu revestimento com ouro ou carbono.

3.3. Uma Aplicação de Nanomateriais: a Fotocatálise

As aplicações dos nanomateriais abrangem imensas áreas do conhecimento e da sociedade pelo que houve a necessidade de seleccionar uma que melhor se ajustasse não só ao programa curricular mas também ao nível de conhecimentos dos alunos a integrar neste projecto, mais precisamente, alunos da disciplina de Química do 12º ano de escolaridade.

Desta forma, o tema da fotocatálise heterogénea surgiu naturalmente como a aplicação de nanomateriais a incluir nesta proposta. O fundamento desta opção baseia-se numa série de factores que combinados a tornaram evidente. Em primeiro lugar, o tema da fotocatálise já é abordado nos conteúdos da referida disciplina, embora sem referência a nanomateriais. Por outro lado, é um tema de fácil exequibilidade a este nível de ensino visto ser expectável que os alunos apresentem bases científicas para poderem assimilar as noções abrangidas, e pelas características da respectiva componente laboratorial que envolve essencialmente técnicas de simples execução, seguras e de baixo custo.

Acresce-se que os POA (**P**rocessos **O**xidativos **A**vançados), dos quais faz parte a fotocatálise heterogénea, têm vindo a merecer um crescente destaque devido ao aumento da produção industrial que tem tido como consequência o incremento da produção de resíduos. Este facto tem suscitado avanços científicos no tratamento dos mesmos, utilizando processos químicos que visam encontrar uma alternativa que permita, não só a remoção das substâncias contaminantes, mas também a sua completa mineralização a baixos custos. Desta forma, pretende-se que a sua inclusão nesta proposta contribua para a concretização dos objectivos do ensino CTS-A, protagonizado pelo Ministério da Educação de Portugal, nas orientações pedagógicas apresentadas mais à frente neste trabalho.

O princípio da fotocatalise heterogénea envolve a activação de um semiconductor. Neste trabalho propõe-se o uso do dióxido de titânio por:

- apresentar baixa toxicidade e elevada estabilidade química para vários valores de pH;
- revelar ser um bom semiconductor ao apresentar um rendimento fotocatalítico elevado em UV;
- revelar boas possibilidades de alteração em novos catalisadores com maior eficiência catalítica;
- ser seguro em termos de manuseamento;
- ser bastante acessível, quer a nível de facilidade de aquisição quer a nível de custo.

Por definição, um semiconductor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) cuja diferença energética é denominada de “bandgap” ou hiato energético, sendo que quanto maior for este hiato, menor condutividade terá do material. (Figura 14.)

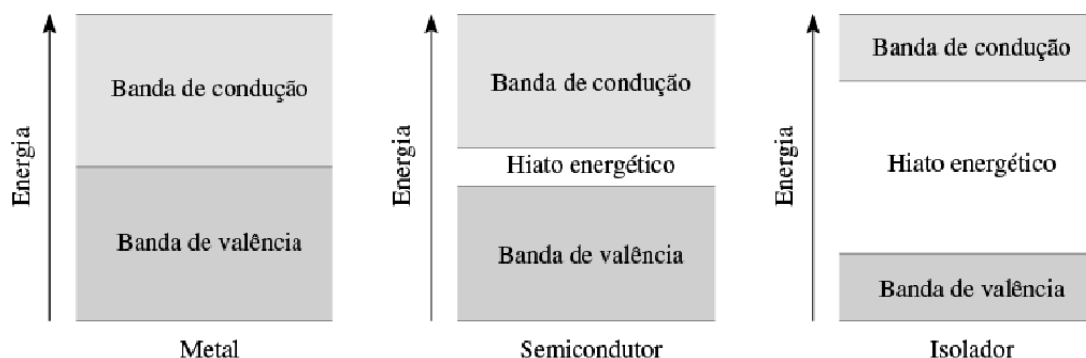


Figura 14. Representação das bandas energéticas de partículas de um metal, de um semiconductor e de um isolador

A absorção de fótons com energia superior ou igual à do hiato energético provoca a excitação de um electrão da banda de valência para a banda de condução, gerando um defeito de carga negativa na banda de valência, ou como geralmente se diz, dando origem a uma lacuna catiónica na banda de valência (h^+_{BV}). Estas lacunas apresentam potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, dependendo do semiconductor e do pH do meio, e de outros factores experimentais. (Nogueira & Jardim, 1998). Este potencial é suficientemente positivo para originar radicais a

partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (eq 4-5), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico.

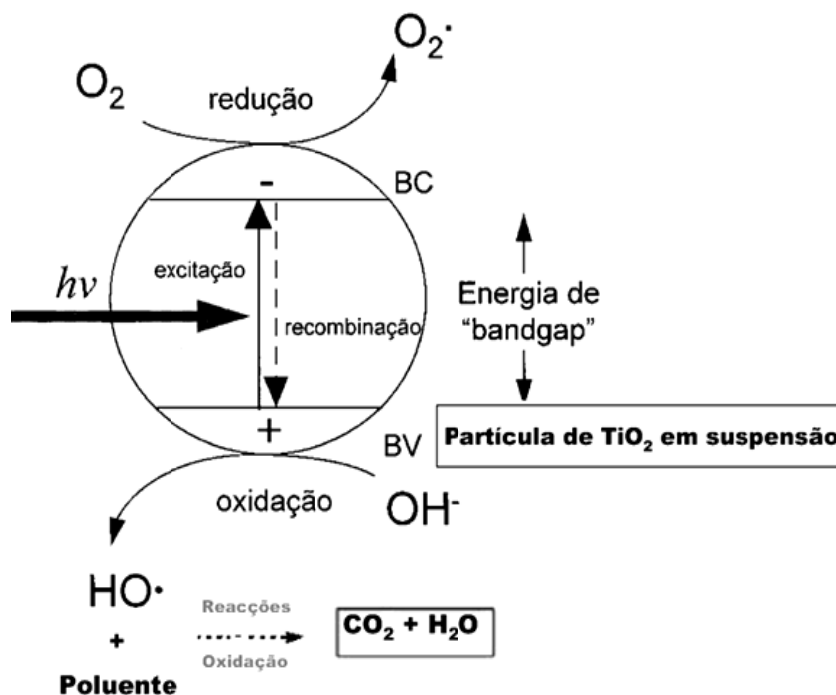
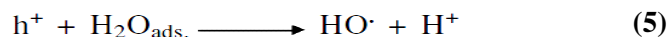
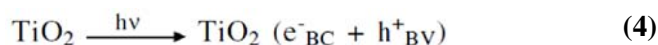
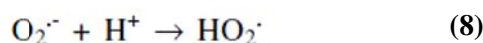
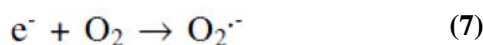


Figura 15. Esquema representativo da mineralização de um hidrocarboneto usando uma partícula de um semiconductor; **BV** - Banda de valência; **BC** - Banda de condução. [Fonte: adaptado de Nogueira & Jardim; *A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental*; 1998]

Para além do radical hidroxilo, proveniente da água, este mecanismo também permite a degradação de poluentes através de outras espécies de radicais derivadas de outras espécies, como por exemplo o oxigénio que pode dar origem ao radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) que por sua vez origina o radical hidroperóxido ($\cdot\text{HO}_2^-$) cujas reacções de formação podem ser representadas pelas seguintes equações (7) e (8), respectivamente.



A eficiência da fotocatalise depende do balanço entre os processos redox dos radicais referidos com compostos exteriores e o processo de recombinação do par electrão/lacuna, que vai diminuir os sítios reactivos no semiconductor, sendo por isso contraproducente (eq.9).



O facto de poder utilizar-se a luz solar para a activação do semiconductor torna a fotocatalise heterogénea bastante interessante do ponto de vista da sua aplicabilidade. Contaminantes orgânicos como o fenol, os hidrocarbonetos clorados, os clorofenóis, os insecticidas, os corantes, e outros, podem ser completamente degradados na presença da luz solar originando a sua total mineralização transformando-se em CO₂, H₂O, óxidos de azoto e sais dos substituintes.

Além destes, a oxidação resultante da fotocatalise, quando comparada com a oxidação convencional, também apresenta melhor eficácia na degradação de compostos inorgânicos, como é o caso da degradação do HCN e do H₂S.

Assim, a fotocatalise heterogénea apresenta-se como uma ferramenta extremamente útil e altamente promissora no que toca à descontaminação de efluentes porque, além de eficiente, é uma técnica de baixo custo, de baixo investimento capital daí atrair a atenção da indústria para o cumprimento dos parâmetros legais em termos de ambiente. Desta forma, poderá minimizar-se a produção de resíduos, contribuindo para uma estratégia mais adequada que garanta uma melhor qualidade do meio ambiente a médio e a longo prazo.

4. Os Nanomateriais no Ensino Secundário

O crescimento do conhecimento na área dos Nanomateriais não deixa ninguém indiferente e não podemos deixar de preparar as gerações futuras para os desafios que as aguardam. Tudo começa com o conhecimento e com informação para que possam responder a todas as questões que ainda não têm resposta. Acrescentando o facto de nos encontrarmos ainda no período inicial do “tempo de vida” de uma nova tecnologia, e por conseguinte uma aparente igualdade entre países, torna-se evidente, e imperativo, a necessidade de abordar este tema no ensino em Portugal, disponibilizando assim aos nossos alunos ferramentas actuais para que possam contribuir activamente para um futuro mais próspero e sustentável da sociedade portuguesa.

A estrutura tradicional do estudo das ciências como a Química, a Física e a Biologia, e dentro destas, temáticas específicas como a Química Orgânica, a Física Nuclear, etc., é muito compartimentado, funcionando de forma isolada. A nanotecnologia catalisou a interacção entre as áreas da Ciência, incentivando a realização de trabalho conjunto de uma forma nunca antes conseguida. Esta é uma das suas grandes vantagens, a de conseguir um movimento concertado de esforços, que permite obter resultados e avanços tecnológicos mais rápidos do que seria de esperar. Daí ser essencial que os alunos, a quem se pretende apresentar a nanotecnologia e a nanociência com alguma profundidade científica, já dominem conhecimentos e competências básicas na área da Química, da Biologia e da Física, para que possam assimilar a abrangência do tema, resultando numa melhor interiorização de conceitos. Por outro lado, conhecer as características das substâncias em tamanho maior não fornece informações compreensíveis sobre as suas propriedades a nível nano, daí o esplendor e a pertinência urgente do seu estudo e a evidência da necessidade da inclusão da temática dos nanomateriais num programa de conclusão de estudos do ensino secundário (Ellwanger, Fagan, & Mota, 2008).

No entanto, e enquanto aguardamos a criação de uma disciplina nova no ensino secundário, a *Nanociência*, esta proposta passa pela inclusão desta temática na disciplina de Química do 12ºAno de escolaridade do Curso Científico-Humanístico de Ciências e Tecnologias, visto o respectivo programa de conteúdos estar *organizado em*

três Unidades, cada uma delas sobre um tema próprio, mas todas subordinadas à temática geral “Materiais, sua estrutura, aplicações e implicações da sua produção e utilização”, estudados do ponto de vista da sua pertinência social, cultural, histórica ambiental, ética e científica. (Departamento de Ensino Secundário, 2004)

No final do mesmo programa, na sua Unidade 3: Plásticos, Vidros e Novos Materiais, mais precisamente no capítulo quinto *Novos materiais: os biomateriais, os compósitos e os materiais de base sustentada*, é apresentada uma abordagem dos biomateriais e suas aplicações; os tipos de biomateriais existentes, como os bioplásticos, os plásticos biodegradáveis e os plásticos de origem biológica; os compósitos; os processos e conceitos de modificação de polímeros: a degradação, a biodegradação, a mineralização, a biodegradabilidade e polímeros biodegradáveis; os plásticos biodegradáveis e sua obtenção; o que são materiais de base sustentável.

Acresce o facto dos programas antecedentes a este, isto é, os programas das disciplinas de Física e Química A – Anos 1 e 2, referirem no que concerne à sua componente Química que *procura constituir-se como um caminho para que os alunos possam alcançar um modo de interpretação do mundo que os rodeia naquilo que o constitui hoje, no quanto e como se afasta do que foi no passado e de possíveis cenários de evolução futura.*” (Departamento do Ensino Secundário, 2003) e o seu objectivo é a *compreensão da Ciência e da Tecnologia, das relações entre uma e outra e das suas implicações na Sociedade e, ainda, do modo como os acontecimentos sociais se repercutem nos próprios objectos de estudo da Ciência e da Tecnologia. Este tipo de ensino privilegia o conhecimento em acção (por oposição ao conhecimento disciplinar) e é conhecido por “ensino CTS” (Ciência-Tecnologia-Sociedade) ou “CTS-A” (Ciência-Tecnologia-Sociedade-Ambiente) dada a natureza ambiental dos problemas escolhidos para tratamento.* (Departamento do Ensino Secundário, 2001).

Posto isto, é de toda coerência e pertinência a integração de um novo tema “3.6. *Os Nanomateriais*” na terceira unidade do programa de Química. Tal evidência, associada ao facto de a fotocatalise heterogénea ser uma das mais importantes aplicações de nanomateriais (Zarbin, 2007), e do tema da catalise já ser contemplado nos conteúdos da disciplina, mais precisamente na sua Unidade I – Metais e Ligas, subcapítulo “*Os metais como catalisadores*”, só reforça a conformidade e a vantagem do seu estudo a este nível académico.

4.1. Proposta Curricular do Subcapítulo “Os Nanomateriais”

Esta proposta foi pensada e planeada para ser implementada em nove tempos lectivos, de noventa minutos de duração cada, incluindo aulas teóricas, teórico-práticas e laboratoriais, correspondendo a três semanas de leccionação. Traduz-se na apresentação de materiais de apoio aos professores através de sugestões didácticas que contribuam para um ensino de natureza experimental que se quer uma realidade cada vez mais presente nas escolas secundárias. Nestes materiais seguiu-se uma organização coerente e prática, através da apresentação de textos claros, rigorosos e adequados ao nível e diversidade dos alunos a que se destina. Sugere-se uma metodologia que se pretende auxiliadora e enriquecedora das aprendizagens, visando sempre o desenvolvimento da autonomia e a criatividade dos alunos. Realçam-se as aprendizagens experimentais como uma mais-valia no processo ensino-aprendizagem, motivando o saber e catalisando o desenvolvimento da interdisciplinaridade. Não se descora a importância do recurso a outras fontes de conhecimento e a outros materiais didácticos, permitindo percursos pedagógicos diversificados. Através da apresentação de conteúdos de estreita ligação com os contextos de sociedade, tecnologia e ambiente, complementadas por Actividades Práticas De Sala De Aula (APSA) e Actividades Laboratoriais (AL), são apresentadas sugestões de desenvolvimento de projectos interdisciplinares, estimulando também o recurso às novas tecnologias de informação e comunicação.

Os objectos de ensino e os respectivos objectivos gerais seriam divididos em quatro secções, mais precisamente, *3.6.1. Introdução; 3.6.2. Nanomaterias: o que são; 3.6.3. Em que aplicam os Nanomateriais e 3.6.4. Como se sintetizam e caracterizam os Nanomateriais*. Nas três primeiras serão apresentados de forma genérica os nanomateriais, inserindo-os numa contextualização histórica e apresentando as suas aplicações e implicações na sociedade, salientando a interdisciplinaridade do tema. Na última secção, inicia-se a abordagem a nível científico focando a noção de nanomateriais, as respectivas sínteses e estudos de caracterização. As propostas de APSA e de AL serão constituídas por propostas de métodos de trabalho e/ou protocolos simples e exequíveis pois não implicarão a utilização de material ou de reagentes difíceis de encontrar nas escolas secundárias de Portugal.

No entanto, como as técnicas de caracterização e de análise envolvem equipamentos muito específicos e dispendiosos, propõe-se o recurso à realização de uma parceria com uma instituição do ensino superior. Neste trabalho em concreto, a Universidade da Beira Interior disponibilizou a utilização do Laboratório de Óptica, do Departamento de Física, o que permitiu realizar o estudo de caracterização dos nanomateriais sintetizados nos laboratórios do Departamento de Química, realçando mais uma vez a interligação e a colaboração estreita não só entre as várias áreas do conhecimento no estudo da Nanociência, como também entre instituições de vários níveis de ensino.

4.2. Material de Apoio ao Professor

Com base na planificação referida na secção anterior, propõe-se que o professor comece por salientar a importância dos materiais no funcionamento e desenvolvimento das sociedades, recorrendo à projecção de imagens e/ou vídeos sobre materiais usados pelo Homem desde a Idade da Pedra aos dias de hoje, como evidencia o exemplo apresentado na Figura 16.



Figura 16. *Da Pedra Lascada aos Nanomateriais*, transcrição de uma conferência dada pelo físico norte-americano Richard Feynman, ganhador do Nobel de Física em 1985, em 1959 no encontro da Sociedade Americana de Física, *Instituto da Inovação* em que apresentou uma antevisão do surgimento das nanociências

Seguidamente, deverá introduzir-se o tema das Nanotecnologias através de uma contextualização histórica, que não se pretende muito extensa nem morosa, mas que terá como objectivo implícito mostrar aos alunos não só a espectacularidade das sucessivas descobertas, mas também a rapidez com que ocorrem, assim como a sua interdisciplinaridade, como sendo das características mais preponderantes que justificam o seu estudo.

Como a nanoescala é desconhecida para os alunos do ensino secundário e relativamente inacessível quando comparada com as experiências quotidianas, no sentido de desenvolver uma compreensão do mundo nano, os alunos necessitam de se apoiar em evidências indirectas, em modelos mentais e se possível em ambientes informáticos (Hsi, Sabelli, Krajcik, Tinker, & Ellenbogen) aquando da introdução da noção da dimensão dos nanomateriais. Assim, sugere-se a utilização de imagens de objectos à macroescala, e as respectivas dimensões espaciais (altura, largura e profundidade), em contraponto com as dimensões nanométricas dos nanomateriais, conduzindo desta forma os alunos à noção de nanomaterial como sendo qualquer material que apresente pelo menos uma dimensão entre os 0,2 e 100 nm de tamanho (Figura 17.).

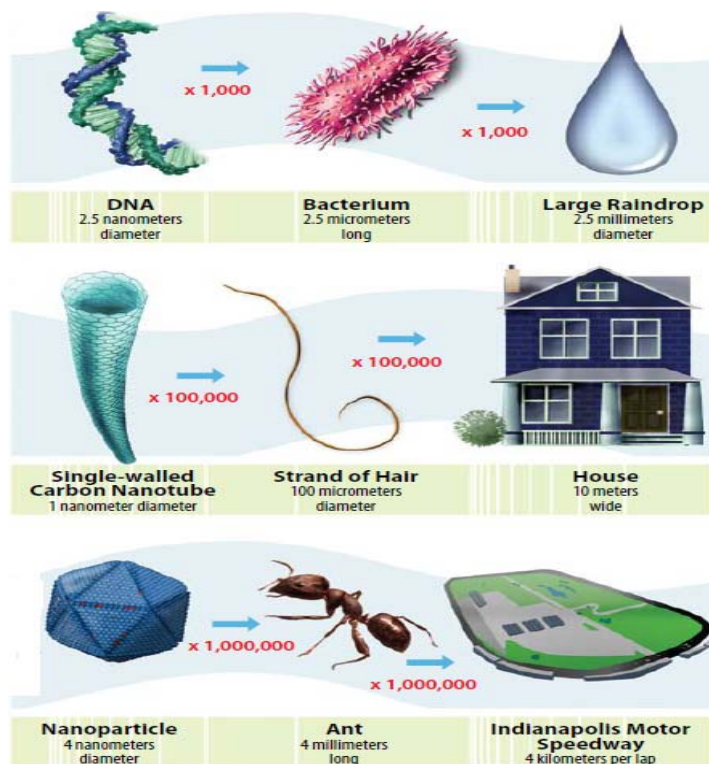


Figura 17. Comparação de tamanhos de alguns objectos do quotidiano com alguns objectos de dimensões nanométricas como os nanotubos de carbono e as nanopartículas [Fonte: http://www.nano.gov/Nanotechnology_BigThingsfromATinyWorldspread.pdf, a 29 de Setembro de 2010]

Através da realização de uma **Actividade Prática de Sala de Aula (APSA)** de simples execução, nomeadamente *APSA 1 – O Tamanho Das Partículas Nano*, os alunos podem observar o tamanho de cristais de óxidos do mesmo elemento com dimensões diferentes (macro, micro e nano) ou em alternativa observar o comportamento diferente das mesmas três amostras quando sujeitas a filtração por gravidade, permitindo assim consolidar as noções atrás referidas. Desta forma ficaria concluída a primeira aula prevista.

Relativamente ao conteúdo 3.6.2. *Nanomateriais: o que são*, é sugerido que o professor, recorrendo a exemplos simples, leve os alunos a concluir sobre a relação entre o tamanho e as propriedades que uma substância apresenta. Por exemplo, as diferentes formas que a água apresenta consoante a sua quantidade (copo com água e a gota de água), as diferentes cores emitidas por nanopartículas de ouro de dimensões diferentes ou as propriedades do alumínio.

A relação entre a área de superfície e o volume como sendo uma das características mais influentes nas propriedades dos nanomateriais, pode ser introduzida através da matemática solicitando aos alunos o cálculo da área superficial e o respectivo volume de um cubo (Ellwanger, Fagan, & Mota, 2008), realizando assim a *APSA 2 – Calculando a Área Superficial de Nanocristais*. Desta forma poderá ser possível levar alunos a inferir que por serem tão pequenos, os nanomateriais possuem uma relação superfície/volume muito elevada e que por consequência surgem novas propriedades físicas e químicas, como por exemplo, o aumento da reactividade química na superfície do nano material e consequente aumento na actividade catalítica de alguns materiais.

Ainda na segunda aula, o professor deverá explicar de forma simples e concisa o funcionamento do MEV e do EDX, as suas potencialidades de manipulação atómica, assim como apresentar, de forma muito sucinta, outras técnicas de microscopia electrónica tão úteis no trabalho à escala nanométrica. Assim, ser-lhe-á possível fazer uma ligação ao referido na aula anterior, aquando da introdução histórica do tema em que se salientou a importância da invenção desta tecnologia.

Para as duas aulas subsequentes, é sugerido propor aos alunos a elaboração de um trabalho de grupo escrito com apresentação à turma em que, para além de conter uma síntese dos conteúdos abordados nas aulas anteriores, evidencie as aplicações dos nanomateriais nas áreas da Energia, Ambiente, Materiais, Saúde, Indústria, e Indústria Alimentar, presente e futuro. Para agilizar as apresentações, as áreas a tratar poderão ser distribuídas pelos grupos constituídos na turma. No sentido de não exceder o tempo

previsto, o professor poderá orientar os alunos na sua pesquisa de informação e de imagens na internet, através da apresentação de uma lista de sítios para possível consulta e não permitindo apresentações muito extensas.

Surge naturalmente a primeira **Actividade Laboratorial**, a **AL 1 – Degradação de Compostos Poluentes Corados**, à frente descrita, em que os alunos irão observar e registar o tempo de degradação da cor de duas misturas constituídas por um corante alimentar e suspensões de Óxido de Titânio, a primeira com dimensões macro e a segunda com dimensões nano. Desta forma, é possível aos alunos testemunharem uma das aplicações de nanomateriais e que possivelmente terá sido referida pelos próprios na sua apresentação, permitindo também a ligação entre a pesquisa efectuada e a real aplicabilidade do conhecimento científico.

Por último, no subcapítulo **3.6.4. Como se sintetizam e caracterizam os Nanomateriais**, o professor deverá numa primeira aula, através de exemplos simples, apresentar os processos de síntese de nanomateriais, top-down e bottom-up, recorrendo sempre que possível a imagens e/ou vídeos, salientando os métodos de obtenção nanopartículas metálicas em dispersões e os métodos de sínteses de nanoestruturas, e orientar os alunos na elaboração dos respectivos esquemas. Relativamente aos estudos de caracterização, deverão ser apresentadas de forma muito esquemática as técnicas mais usadas de obtenção de imagens e de determinação de propriedades químicas e físicas dos nanomateriais, salientando os princípios de funcionamento e algumas características mais simples do MEV e da EDX. Pretende-se preparar os alunos para a sua deslocação ao Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior, aquando da realização dos estudos de caracterização do nanomaterial que irão sintetizar no laboratório da escola (**AL 2 – Síntese e estudo de caracterização de um nanomaterial**), nas últimas duas aulas. Este estudo de caracterização será devidamente acompanhado por especialistas do referido Centro de Óptica, que de forma muito gentil e generosa se disponibilizaram a apoiar este projecto.

4.3. Propostas de Estratégias/Metodologias para APSA e AL

Neste subcapítulo evidencia-se um conjunto de propostas de actividades práticas de sala de aula e actividades laboratoriais constantes na planificação anteriormente descrita.

Estas actividades destinam-se a ser desenvolvidas com e pelos alunos na sala de aula e no laboratório, sendo que algumas envolvem a colaboração de uma instituição do ensino superior. São especialmente profícuas na compreensão de conceitos e na análise de situações reais, sempre com o apoio e supervisão do professor para que assim seja possível não só atingir os objectivos para que foram delineadas, mas também melhor desenvolver as competências do tipo processual, do tipo conceptual e do tipo social, atitudinal e axiológico protagonizadas pelos programas do ensino secundário (Anexo 1.). Será expectável que os alunos consolidem os conceitos adquiridos, usufruam de oportunidades de questionamento, desenvolvam competências de leitura e de assimilação de informação científica e técnica, planifiquem actividades, prevejam e avaliem resultados.

Em cada uma delas, serão indicados o Objecto de ensino, os Objectivos de Aprendizagem, as Competências a Desenvolver pelos Alunos, a Metodologia Proposta e os Resultados Esperados e Conclusões, como apoio ao professor no seu trabalho prévio de preparação de aulas.

4.3.1. APSA 1 – O Tamanho das Partículas Nano

Objecto de ensino	Objectivos de aprendizagem	Competências a desenvolver pelos alunos
Dimensões dos nanomateriais	<ul style="list-style-type: none"> - Identificar as dimensões de materiais de granulometrias diferentes; - Identificar os vários tipos de nanomateriais; - Conhecer a noção de nanomaterial; 	<p>A2, A4, A5</p> <p>B2, B3, B8</p> <p>C1 – C7</p>

Metodologia Proposta

Sugere-se que esta actividade de sala de aula passe pela resolução de uma ficha de trabalho dividida em duas partes. A primeira seria constituída por questões de vários tipos (escolha múltipla, de correspondência, de resposta aberta curta e/ou extensa, etc.) como forma de consolidação das matérias anteriormente leccionadas; a segunda parte seria baseada numa pequena actividade prática (Anexo 3.), que os alunos deverão acompanhar com a resolução de um questionário orientado para a conclusão, por comparação de resultados, sobre o tamanho das partículas analisadas.

O professor deverá fornecer aos alunos três suspensões constituídas por água e óxido de titânio, identificadas com as letras de **A** a **C**, informando-os que teriam sido previamente preparadas com água e TiO_2 *macro*, *micro* e *nano*. No caso de não ser possível à escola adquirir os dois últimos reagentes, o professor poderá antecipadamente preparar amostras desses óxidos a partir do TiO_2 *macro*, de fácil aquisição no fornecedor habitual de reagentes químicos. (Anexo 2.).

Os alunos deverão proceder à filtração por sucção das três amostras em separado efectuando o registo das observações relativas ao papel de filtro e à coloração da suspensão, antes e depois da filtração.

Em alternativa, os alunos poderão realizar outros métodos como a observação directa do tamanho dos cristais dos óxidos em causa usando um microscópio óptico com máquina fotográfica acoplada, e um MEV. Desta forma, os alunos devem registar o tamanho dos cristais das três suspensões a partir das imagens obtidas. Para proceder a esta actividade, o professor deverá contactar a universidade com a qual a escola mantém a parceria, para consertar a disponibilidade e os termos da deslocação dos alunos às instalações.

Resultados esperados e Conclusões

Relativamente ao primeiro método sugerido, nos filtros correspondentes às soluções **A** e **B** consegue-se observar algumas partículas, sendo que no primeiro são mais visíveis. No filtro **C**, não é possível observar nenhuma partícula retida, levando-nos a concluir que nessa suspensão as partículas do óxido tinham dimensão inferior à dos poros do filtro, pelo que o atravessaram sem dificuldade, podendo aferir-se que se tratavam das dimensões nano. O professor deverá orientar os alunos à conclusão que

quanto mais resíduo ficar no filtro e mais límpida ficar a água, maior será o tamanho das partículas em causa, permitindo assim o registo das amostras por ordem crescente de tamanho das partículas ($C < B < A$).

Relativamente ao segundo método, os alunos obteriam uma imagem das amostras **A** e **B** no microscópio óptico, embora a segunda revele cristais de menor dimensão. Relativamente à amostra **C**, não seria possível observar cristais.

No caso de ser possível o deslocamento ao Centro de Óptica, os alunos poderão observar e registar os tamanhos dos seus cristais através das imagens do MEV. Desta forma, utilizariam esses registos para obter a mesma conclusão descrita no método anterior.

4.3.2. APSA 2 – Calculando a Área Superficial de Nanocristais

As propriedades dos materiais dependem da forma como estão organizados os átomos que os constituem. Antes do nanomundo, para se modificar um dado material, teríamos que modificar a sua constituição química, os seus elementos, “brincava-se” com a Tabela Periódica. Agora, é possível um controlo totalmente diferente sobre a matéria, ao manipular-se o tamanho e a forma, altera-se as suas propriedades.

Com esta actividade pretende-se introduzir os alunos nas implicações adjacentes à redução da escala de trabalho, nomeadamente os efeitos quânticos e a relação área/volume tão característicos de materiais à nanoescala.

Objecto de ensino	Objectivos de aprendizagem	Competências a desenvolver pelos alunos
Relação entre o tamanho e as propriedades dos nanomateriais	<ul style="list-style-type: none"> - Reconhecer a influência do tamanho das partículas nas propriedades dos materiais; - Conhecer a noção de relação área de superfície/volume aplicada a nanomateriais - Reconhecer que à medida que se diminui a granulometria de um material a sua área de superfície aumenta exponencialmente; 	<p>A7</p> <p>B2, B3, B7</p> <p>C1 – C7</p>

Metodologia Proposta

O professor deverá ceder aos alunos uma ficha de trabalho contendo imagens de objectos a várias escalas de forma a orientar os alunos às noções de escalas macroscópica, microscópica e nanométrica, recorrendo ao preenchimento de uma tabela em que se determinam valores de volumes e áreas de superfície de cubos de dimensões distintas.

De seguida, sugere-se o cálculo da área superficial total e do volume total dos cubos obtidos a partir da divisão sucessiva de um cubo de aresta, ℓ_i , de 1m, até se atingir uma aresta final, ℓ_f , de 1 nm. Considera-se importante que o professor realce, através da sua determinação, o elevado aumento do valor da área de superfície para que melhor possam entender os efeitos atrás referidos (Anexo 4.).

Resultados esperados e Conclusões

Assim, os alunos deverão poder concluir que a nível macroscópico os objectos podem ser medidos e observados a olho nu, ou seja, podem ser utilizadas escalas de comprimento que variam entre o milímetro e o quilómetro. No caso de estas dimensões variarem entre valores na ordem do milímetro até ao micrómetro, então considera-se que o objecto pertence ao universo microscópico, como por exemplo, as células sanguíneas. Por último, se o objecto apresentar dimensões de alguns nanómetros a ângstrons, trata-se da escala nanométrica cujo exemplo mais vulgar é o átomo.

Após o cálculo efectuado, os alunos deverão concluir que, se dividirem um cubo de 1 m de aresta em cubos iguais de 1 nm de aresta, vão conseguir aumentar a área de superfície total em 10^9 vezes (1 000 000 000, mil milhões de vezes), o que terá consequências evidentes no comportamento dos materiais à nanoescala.

4.3.4. AL 1 – Degradação de Poluentes Orgânicos Corados

Esta proposta de actividade laboratorial surge como motivação e incentivo para estudo da ciência e pela investigação científica, propondo-se ser uma simulação do processo de transição do conhecimento sobre nanomateriais para aplicações úteis à sociedade, desenvolvido diariamente por cientistas em todo o mundo.

A indústria têxtil consome enormes quantidades de água e de produtos químicos, desde sais inorgânicos a polímeros, produzindo grandes volumes de efluentes. As águas residuais resultantes dos processos de tingimento da indústria têxtil são uma fonte de contaminação ambiental, uma vez que são produzidos cerca de 100 dm³ de águas residuais por cada kg de tecido tingido. Este efluente apresenta, de um modo geral, valores elevados de CQO (Carência Química de Oxigénio), ST (Sólidos Totais), surfactantes e cor intensa. A fotodegradação de poluentes orgânicos corados pode ser realizada à superfície de semicondutores, nomeadamente, TiO₂ e ZnO.

Assim, propõe-se que a actividade seja planeada pelos alunos no sentido de obterem resposta à seguinte questão-problema:

“Poderão os nanomateriais acelerar a degradação de um poluente corado de uma amostra líquida?”

Neste sentido, o professor deverá acompanhar os alunos no seu percurso das várias etapas do método científico, dando-lhes como sugestões os reagentes e os materiais disponíveis para a planificação da componente experimental.

Objecto de ensino	Objectivos de aprendizagem	Competências a desenvolver pelos alunos
Aplicações dos Nanomateriais	<ul style="list-style-type: none"> - Aplicar o método científico na resolução de problemas; - Planear uma actividade laboratorial - Conhecer as aplicações ambientais dos nanomateriais; 	<p>A1, A2, A3, A4, A5, A6</p> <p>B1, B2, B3, B5, B7</p> <p>C1 – C7</p>

Metodologia Proposta

Uma actividade simples e exequível seria a observação directa da alteração da cor de duas misturas de água e corante alimentar (**A** e **B**) quando sobre elas incidisse luz ultravioleta durante igual período de tempo, sendo que numa seria adicionado óxido de titânio *macro* (**A**) e na outra óxido de titânio *nano* (**B**). (Anexo 5.)

Por se tratar de suspensões, as amostras deverão ser sujeitas a condições iguais de agitação constante, devendo-se usar um agitador magnético. Como forma de determinação da intensidade de luz que atravessa as amostras, sugere-se o recurso a dois *laser* de intensidade conhecida que se farão incidir perpendicularmente às amostras instalando-se sensores de luz do lado oposto às mesmas, procedendo-se ao respectivo registo em intervalos de tempo iguais, usando um interface de sensores, por exemplo, uma máquina gráfica TI 84[®] e respectivo CBL[®] ou um Lab Quest[®].

Resultados esperados e Conclusões

Através do registo da variação da intensidade de luz atravessada pelas amostras, os alunos deveriam assinalar que:

- para o mesmo intervalo de tempo, a amostra **B** revelaria um maior incremento da intensidade da luz;
- e que para se obter a mesma variação de intensidade de luz, a amostra **B** é de novo a que revelou necessitar de um intervalo de tempo menor.

Desta forma, seria possível concluir que por a amostra **B** apresentar menor tempo de degradação da cor, seria a amostra que continha partículas nano.

Assim, os alunos poderiam relacionar o tempo de degradação da cor com a existência de partículas nano e deduzir que a elevada área de superfície das mesmas contribui para maior formação de radicais livres o que facilita a degradação da cor.

4.3.5. AL 2 – Síntese e Estudo de Caracterização de um Nanomaterial

Por último, é sugerida a síntese e a realização dos respectivos estudos de caracterização de um nanomaterial.

Objecto de ensino	Objectivos de aprendizagem	Competências a desenvolver pelos alunos
Síntese e estudos de caracterização de Nanomateriais	- Conhecer processos de síntese dos nanomateriais; - Conhecer os estudos de caracterização dos nanomateriais	A7 B2, B3, B7 C1 – C7

Metodologia Proposta

O composto “Cryptomelane” pode ser sintetizado a partir do sulfato de manganês industrial de forma simples e de baixo custo. Neste processo é preparado um precursor, o K- birnessite, por oxidação ao ar da mistura das soluções sulfato de manganês ($MnSO_4$) e hidróxido de potássio (KOH), e depois serão transformadas em *cryptomelane* através de um processo de aquecimento.

As técnicas envolvidas nesta síntese são simples Figura 18., como preparação de soluções, montagens de material de laboratório, lavagens de precipitados, secagens, moagens e calcinações, pelo que os alunos poderão executar este procedimento sem quaisquer preocupações adicionais relativamente à segurança de pessoas, equipamentos e instalações.

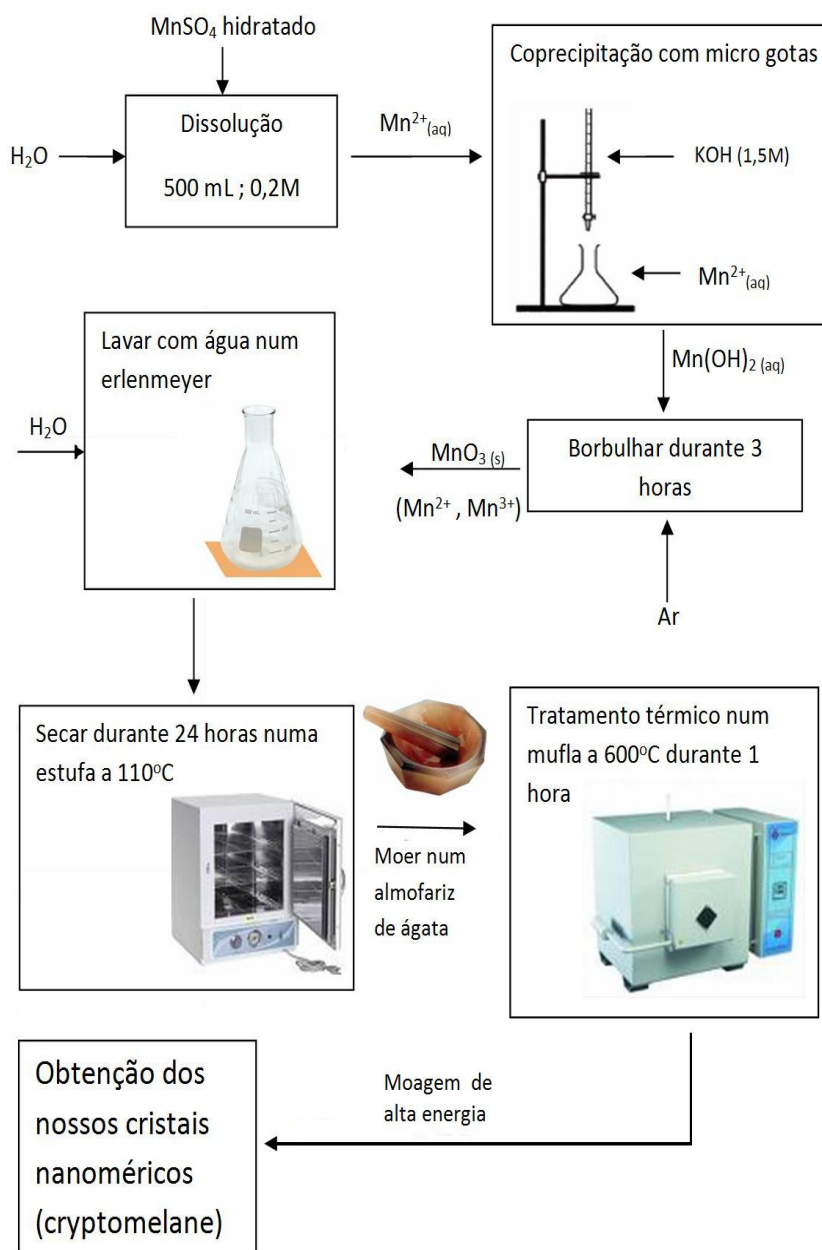
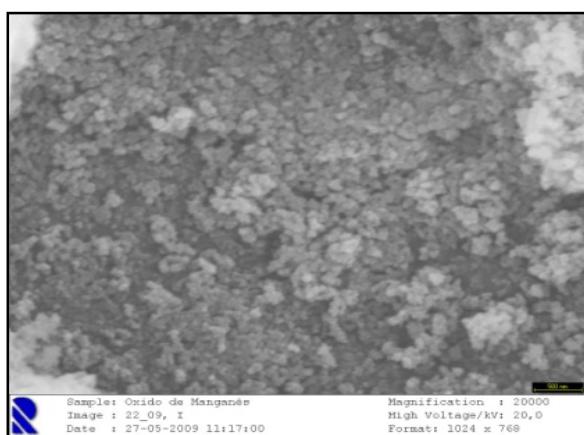


Figura 18. Esquema representativo da sequência de operações e respectivas condições conducentes à obtenção de cristais nanométricos de óxidos de Manganês III e IV

A expectativa é que no final do trabalho, aquando da realização dos estudos de caracterização, se possa confirmar a obtenção do composto desejado, óxidos de manganês III e IV, o “*Cryptomelane*”. Estes estudos de caracterização passarão pela análise da imagem do MEV, para determinação da dimensão dos cristais, e a do espectro de DRX, para especificação da estrutura cristalina. Tal estudo envolve o deslocamento dos alunos ao Centro de Óptica da UBI para aplicação das referidas técnicas.

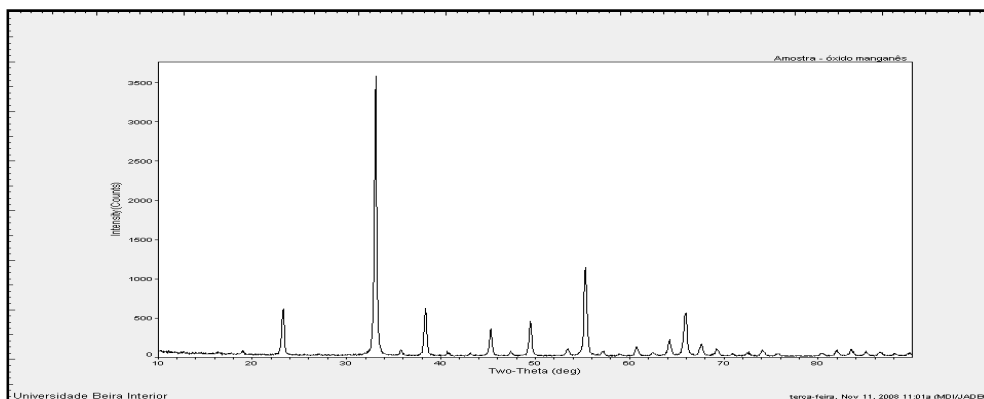
Resultados Obtidos e Conclusões

Os alunos deverão obter um pó muito fino de cor acastanhada cuja imagem do MEV e espectro de DRX serão idênticas às da figura 19.



(A)

Figura 19. (A) Imagem de uma amostra de óxido de manganês obtida no MEV revelando as dimensões nanométricas dos cristais;



(B)

Figura 19.(B) Espectro de DRX da mesma amostra de óxido de manganês onde sobressai a estrutura cristalina cúbica simples. [Fonte: Imagens obtidas no Centro de Óptica do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade da Beira Interior.]

Com a ajuda inestimável dos especialistas do Centro de Óptica da UBI, os alunos poderão concluir que, da análise da imagem do MEV e do espectro de DRX, os cristais obtidos teriam cerca de 60 nm de dimensão com uma incerteza de ± 10 nm e uma estrutura cristalina cúbica simples.

5. Conclusões

É indiscutível a ideia que os nanomateriais terão um papel de extrema relevância nas nossas vidas e na nossa sociedade. Deles poderemos obter imensos benefícios, melhorando significativamente a nossa qualidade de vida. No entanto, as questões de ética e de segurança começam a ter repercussões na opinião pública mais informada. Até que ponto poderemos avançar? Será eticamente aceitável que consigamos construir cadeias de ADN? Que tipo de controlo exige este novo mundo? Que perigos vamos encontrar? Que ameaças ambientais provocará? Teremos forma de as combater?

Apesar disso, a nanotecnologia fornece um modo revolucionário de mudar os métodos produtivos existentes, de modificar e revolucionar o campo da medicina, de modificar e revolucionar o conhecimento do mundo. Estamos a avançar cada vez mais para uma economia com base no conhecimento.

Podemos dizer que a nanociência é uma espécie de renascimento da ciência, porque congrega diferentes campos e é uma verdadeira forma de medir o conhecimento que temos. Será uma espécie de revolução industrial quando a nanociência estiver completamente operacional. Na parte final do séc. XX e no início do séc. XXI, percebemos que ao penetrar nas diversas disciplinas, ao aprender a linguagem de cada uma, seremos capazes de mais feitos que ainda nem imaginámos. Há tantas coisas empolgantes, tantas ideias novas, novos conceitos, e instrumentos para trabalhar. Este futuro é muito atraente. A exploração do nano mundo está ainda no início e o que fazemos hoje é primitivo, quando comparado com o que a natureza faz desde sempre. As nanotecnologias são uma ferramenta e não um fim em si próprias. No centro deste universo, onde tudo é possível, estamos nós, os seres humanos.

Tal como nos Descobrimentos, tudo isto nos leva *a viver dramaticamente uma época em que os mais esclarecidos vêm a aventura portuguesa como uma forma de expansão europeia sob o denominador comum que lhes é possível conceber: a nanotecnologia.*

Por tudo isto, é quase censurável não preparar os nossos alunos para este desafio tão empolgante e maravilhoso. É óbvio que será esta geração que viverá em toda a sua plenitude este mundo novo das Nanotecnologias pelo que não poderemos deixar de lhes

dar as ferramentas para que possam contribuir positivamente para este movimento imparável.

É nossa obrigação tornar os portugueses mais *esclarecidos*, para que Portugal volte a *navegar* em mares de prosperidade. “*Devemo-lo ao futuro!*”

Referências Bibliográficas

1. Alves, O. L. Nanotecnologia, Nanociência e nanomateriais: quando a distância entre o presente e futuro não é apenas questão de tempo. (C. d. Estratégicos, Ed.) *Parcerias Estratégicas*, n° 18, pp. 5-97,(2004).
2. Araujo, F. V., Yokoyama, L., & Teixeira, L. A. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, 29, n°1, 11-14, (2006).
3. Azevedo, R. C. Nanotecnologia na Produção de Alimentos. *Segurança e Qualidade Alimentar*, n°7, 49-51, (2009).
4. Barreiros, A. L., David, J. M., & David, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. (SBQ, Ed.) *Química Nova*, 29,n°1, 113-123, (2006).
5. Bentley, A. K., Farhoud, M., Ellis, A. B., Lisensky, G. C., Nickel, A.-M., & Crone, W. C. Template Synthesis and Magnetic Manipulation of Nickel Nanowires. *Journal of Chemical Education*, 82, No.5 (In the Classroom), pp. 765-768,(2005).
6. Boatman, E. M., & Lisensky, G. C. A safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals. *Journal of Chemical Education*, 82, No.11 (In the Laboratory), pp. 1697-1699,(2005).
7. Brivio, M., Verboom, W., & Reinhoudt, D. N., Miniaturized continuous flow reaction vessels: influence on chemical reactions. (T. R. Chemistry, Ed.) *Lab on a Chip*, 6, pp. 329–344 (2006).
8. Chanteau, S. H., Ruths, T., & Tour, J. M., Arts and Science Unite in Nanoput: Communicating Synthesis and the Nanoscale to the Layperson. *Journal of Chemical Education*, 80, No.4 (Chemistry for Everyone), pp. 395-400,(2003).
9. Conde, J. P., Nanomateriais. *Boletim da SPQ*, pp. 57-59, (s.d.).
10. Costa, P. M., A nanotecnologia e o público. (S. P. Química, Ed.) *Boletim da SPQ*, pp. 59-60,(s.d.).
11. Costa, P. M., & Green, M. L., Nanotubos de Carbono - Moldes para Cristais Unidimensionais. (S. P. Química, Ed.) pp. 57-64,(s.d.).
12. Durán, N., Marcato, P. D., & Teixeira, Z. *Nanotecnologia e Nanobiotecnologia: conceitos básicos*,(s.d.).

13. Editorial - Chemical Education Today., Scientists, Engineers, and Community Colleges. *Journal of Chemical Education* , 81, p. 1239,(2004).
14. Ellwanger, A. L., Fagan, S. B., & Mota, R. ,Do metro ao nanometro: um salto para o átomo, (2008).
15. Ferreira, H. S., & Rangel, M. C., Nanotecnologia: Aspectos Gerais E Potencial De Aplicação Em Catálise. *Química Nova* , 32, n°7, pp. 1860-1870. (2009).
16. Hale, P. S., Ford, M. J., & Waclawik, E. R., Growth Kinetics and Modeling of ZnO Nanoparticles. *Journal of Chemical Education* , 82, No. 5 (In the Laboratory), pp. 775-778, (2005).
17. Hsi, S., Sabelli, N., Krajcik, J., Tinker, R., & Ellenbogen, K. *Learning at nanoscale: research questions that the rapidly evolving interdisciplinarity of science poses for the learning sciences.* (s.d.)
18. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. (N. P. Group, Ed.) *Nature* , 354, pp. 56-58, (1991).
19. Kippeny, T., Swafford, L. A., & Rosenthal, S. J., Semiconductor nanocrystal: a powerful visual aid for introducing the particle in a box. *Journal of Chemical Education* , 79, No.9 (In the Classroom), pp. 1094-1100, (2002).
20. Lanceros-Mendez, S., Nanotecnologia: realidade, desafio e oportunidade. *Gazeta da Física* , 32, No.4 (Para os físicos e amigos da Física), pp. 7-8, (2009).
21. Lopez-Quintela, M., & Rivas, J., Nanomateriales y nanotecnologia: Uno de los retos más importantes para estos comienzos de siglo. *Boletín das Ciencias* , n° 50, pp. 63-76, (2002).
22. Martinez, J., Abellan, G., Carrillo, A. I., & Linares, N., Nanomateriales para aplicaciones avanzadas, (2007).
23. McFarland, A. D., Haynes, C. L., Mirkin, C. A., Van Duyne, R. P., & Godwin, H. A., Color my nanoworld. *Journal of Chemical Education* , 81, No. 4 (JCE Classroom Activity: #62), pp. 544A-544B, (2004).
24. Monteiro, O. C., & Trindade, T., Nanoquímica de semicondutores. *Boletim da SPQ* , pp. 49-54, (s.d.).
25. Moraes, J. L., Sirtori, C., & Peralta-Zamora, P. G., Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea. (SBQ, Ed.) *Química Nova* , 29, n°1, 20-23, (2006).
26. Mourão, H. A., Mendonça, V. R., Malagutti, A. R., & Ribeiro, C., Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de

- fotocatalisadores em escala nanométrica. (SBQ, Ed.) *Química Nova*, 32, No. 8, pp. 2181-2190, (2009).
27. Nogueira, R. F., & Jardim, W. F., a fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21(1), (1998).
 28. Porter Jr, L. A., Chemical nanotechnology: a liberal arts approach to a basic course in emerging interdisciplinary science and technology. *Journal of Chemical Education*, Vol 84 n°2, (2007).
 29. Rocha-Filho, R. C., Os Fullerenos e sua espantosa geometria molecular. *Química Nova na Escola*, No.4 (Atualidades em Química), pp. 7-11, (1996).
 30. Schulz, P. A., Nanociências de baixo custo em casa e na escola. *Física na escola*, 8, No.1, pp. 4-9, (2007).
 31. Silva, S. L., Viana, M. M., & Mohallem, N. D., Afinal, o que é nanociência e nanotecnologia? Uma abordagem para o ensino médio. *Química Nova na Escola*, 31, No.3, pp. 172-178. (2009).
 32. Solomon, S. D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A. V., & Rutkowsky, S. A., Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of Chemical Education*, 84, No. 2 (In the Classroom), pp. 322-325, (2007).
 33. Toma, H. E., A nanotecnologia das moléculas. *Química Nova na Escola*, No.21 (Atualidades em Química), pp. 3-9. (2005).
 34. Toma, H. E., Interfaces e organização da pesquisa no Brasil: da química à nanotecnologia. *Química Nova*, Vol. 28, Suplemento, pag 48-51, pp. S48-S51. (2005).
 35. Winkelmann, K., Noviello, T., & Brooks, S., Preparation of cds nanoparticles by fist-year undergraduates. *Journal of Chemical Education*, 84 n°4 (In Laboratory), pp. 709-710, (2007).
 36. Yodyingyong, S., Panijpan, B., Triampo, W., & Triampo, D., An inexpensive furnace for calcination: simple TiO₂ synthesis. *Journal of Chemical Education*, 86, No.8 (In the Classroom), pp. 950-952, (2009).
 37. Zanella, I., Fagan, S., Bisogni, V., & Bisogni, E., Abordagens em nanociência e nanotecnologia para o ensino médio. *XVIII Simpósio Nacional de Ensino da Física* (pp. 1-9). Vitória: SNEF,(2009).
 38. Zarbin, A. J., Química de (nano)Materiais. *Química Nova*, 30, No.6, pp. 1469-1479,(2007).

39. Departamento de Ensino Secundário, Programa de Química, 12ºAno. In *Programa de Química, 12ºAno*. Ministério da Educação. (2004).
40. Departamento do Ensino Secundário, Programa de Física e Química A, Ano 2. In *Programa de Física e Química A, Ano 2*. Ministério da Educação. (2003).
41. Departamento do Ensino Secundário, Programa de Física e Química A, Ano1. In *Programa de Física e Química A, Ano1*. Ministério da Educação, (2001).
42. IBM. (Junho de 2010). Obtido de <http://www.zurich.ibm.com/nano/>
43. Obtido de <http://www.osha.gov/dsg/nanotechnology/nanotechnology.html> (Junho de 2010)
44. Merrill Lynch. (s.d.). *Merril Lynch*. Obtido em 9 de Junho de 2010, de Merrill Lynch: http://www.ml.com/index.asp?id=7695_8134
45. *Nature Publishing Group*. (Julho de 2010). Obtido de Nature Journal: doi:10.1038/354056a0
46. *United States Department Of Labor*. (Junho de 2010). Obtido de Occupational Safety and Health Administration.
47. <http://www.osha.gov/dsg/nanotechnology/nanotechnology.html>, obtido em Setembro de 2010.

Anexo 1. Competências a desenvolver pelos alunos

A – Competências do tipo processual

- A1 Seleccionar material de laboratório adequado a uma actividade experimental
- A2 Construir uma montagem laboratorial a partir de um esquema ou de uma descrição
- A3 Identificar material e equipamento de laboratório e explicar a sua utilização/função
- A4 Manipular com correcção e respeito por normas de segurança, material e equipamento
- A5 Recolher, registar e organizar dados de observações (quantitativos e qualitativos) de fontes diversas, nomeadamente em forma gráfica
- A6 Executar, com correcção, técnicas previamente ilustradas ou demonstradas
- A7 Expressar um resultado com um número de algarismos significativos compatíveis com as condições da experiência e afectado da respectiva incerteza absoluta.

B – Competências do tipo conceptual

- B1 Planear uma experiência para dar resposta a uma questão - problema
- B2 Analisar dados recolhidos à luz de um determinado modelo ou quadro teórico
- B3 Interpretar os resultados obtidos e confrontá-los com as hipóteses de partida e/ou com outros de referência
- B4 Discutir os limites de validade dos resultados obtidos respeitantes ao observador, aos instrumentos e à técnica usados
- B5 Reformular o planeamento de uma experiência a partir dos resultados obtidos
- B6 Identificar parâmetros que poderão afectar um dado fenómeno e planificar modo(s) de os controlar
- B7 Formular uma hipótese sobre o efeito da variação de um dado parâmetro
- B8 Elaborar um relatório (ou síntese, oralmente ou por escrito, ou noutros formatos) sobre uma actividade experimental por si realizada
- B9 Interpretar simbologia de uso corrente em Laboratórios de Química (regras de segurança de pessoas e instalações, armazenamento, manipulação e eliminação de resíduos).

C – Competências do tipo social, atitudinal e axiológico

- C1 Desenvolver o respeito pelo cumprimento de normas de segurança: gerais, de protecção pessoal e do ambiente
- C2 Apresentar e discutir na turma propostas de trabalho e resultados obtidos
- C3 Utilizar formatos diversos para aceder e apresentar informação, nomeadamente as TIC
- C4 Reflectir sobre pontos de vista contrários aos seus
- C5 Rentabilizar o trabalho em equipa através de processos de negociação, conciliação e acção conjunta, com vista à apresentação de um produto final
- C6 Assumir responsabilidade nas suas posições e atitudes
- C7 Adequar ritmos de trabalho aos objectivos das actividades.

Anexo 2. APSA 1 - Preparação das amostras B e C de TiO₂ micro e nano

I - Preparação do TiO₂ *micro* – Amostra B

Material	Almofariz de ágata ou Moinho de zircônio
Reagentes	TiO ₂ <i>macro</i>

- Triturar 2 g de TiO₂ normal num almofariz de ágata durante 30 minutos, ou durante se for possível usar o moinho de almofariz triturar apenas durante 5 minutos.

II - Preparação do TiO₂ *nano* – Amostra C

No caso de não ser possível adquirir, o professor pode realizar a síntese do TiO₂ nanoparticulado com um elevado grau de cristalinidade usando apenas uma lamparina de álcool (Yodyingyong, Panijpan, Triampo, & Triampo, 2009), seguindo o procedimento que se segue:

Material	Copo de precipitação de 100ml; Conta-gotas; Agitador magnético; Pipetas graduadas de 20 ml e de 100 ml; Estufa; Almofariz de ágata; Suporte universal; Lamparina; Garra; Noz para suporte; Cadinho de porcelana com tampa;
Reagentes	Isopropóxido de Titânio (IV); Água destilada

- Adicionar 20 ml de isopropóxido de Titânio (IV), gota a gota, a 61,2 ml de água destilada (razão molar de isopropóxido de Titânio (IV):água é de 1:50), com agitação constante e vigorosa a 1000 rpm durante 20 minutos;
- Secar o precipitado obtido a 120°C durante 10 horas;
- Moer de novo no moinho de zircônio durante 30 min;
- Moer o precipitado seco com um almofariz de ágata durante 10 minutos;
- Fazer a montagem para calcinação do precipitado, como mostra a Figura 20.

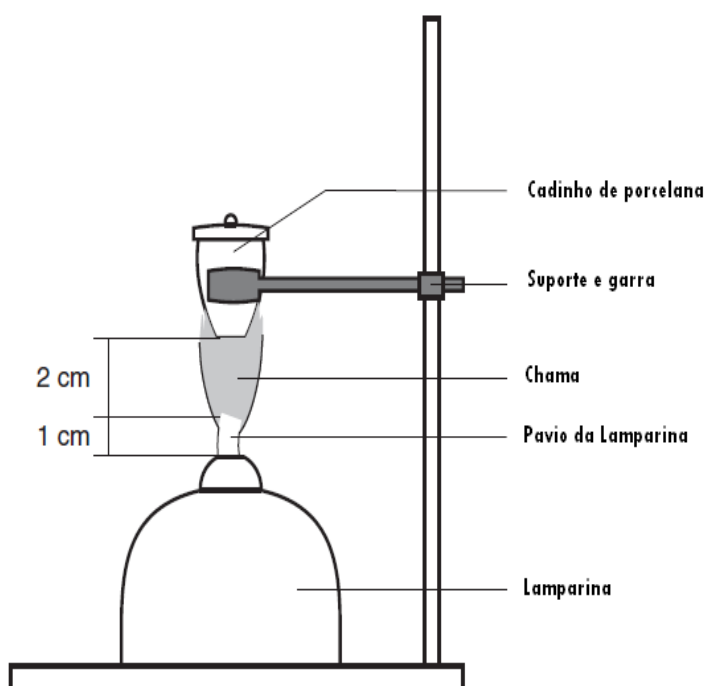


Figura 20. Esquema de montagem laboratorial para calcinação do precipitado

- Colocar o precipitado moído no cadinho de porcelana, e proceder à calcinação do precipitado durante uma hora;

De referir que o combustível a usar na lamparina pode ser o etanol, o metanol, o propanol, ou mesmo em alternativa, pode substituir-se a lamparina por uma botija de gás *camping* propano/butano 40:60 v/v.

Pelo facto de o isopropóxido de Titânio (IV) ser inflamável e irritante a olhos, pele e vias respiratórias, recomenda-se que a realização deste procedimento decorra com cuidados de segurança redobrados, aconselhando-se o uso de equipamento de protecção pessoal, como luvas e óculos, assim como a ventilação constante do laboratório, ou, preferencialmente, trabalhar sempre na hotte.

Anexo 3. Protocolos Experimentais da APSA 1 – O Tamanho das Partículas Nano

I - Observação indirecta das amostras

Material	Proveta de 50 ml; Equipamento para filtração por sucção; 3 Copos de precipitação de 100 ml; 3 Filtros de papel; Vareta de vidro; Etiquetas
Reagentes	TiO ₂ macro (A); TiO ₂ micro (B); TiO ₂ nano (C)

- Preparar as três amostras dispersando quantidades iguais dos três óxidos, **A**, **B** e **C**, em 50 ml de água destilada, etiquetando-as com as respectivas letras;
- Proceder à montagem do equipamento de filtrações por sucção;
- Realizar a filtração das três soluções, em separado;
- Observar os papéis de filtro após a filtração;
- Registrar as observações obtidas preenchendo a seguinte tabela:

Suspensão de TiO ₂	Papel de filtro		Água da suspensão	
	Antes	Após	Antes	Após
A				
B				
C				

- Com base no registo anterior, concluir sobre o tamanho dos cristais das três soluções, apresentando as respectivas letras por ordem crescente de tamanhos das partículas;
- Elaborar o respectivo relatório.

II - Observação directa das amostras

Material	MEV; Microscópio óptico
Reagentes	TiO ₂ macro (A); TiO ₂ micro (B); TiO ₂ nano (C)

- Recorrendo a um microscópio óptico, observar o tamanho dos cristais de TiO₂ de ordem de tamanhos diferentes: normal, micro e nano;
- Registrar as observações obtidas, através da apresentação de um esboço ou, se possível, uma imagem;
- Recorrendo a um MEV (parceria UBI), observar o tamanho dos cristais de TiO₂ de ordem de tamanhos diferentes: normal, micro e nano, procedendo também à medição do tamanho dos mesmos;
- Registrar as observações obtidas, através da apresentação de imagens do microscópio;
- Elaborar o respectivo relatório.

Anexo 4. APSA 2 - Calculando a área Superficial de Nanocristais

Considere-se um cubo de 1 m de aresta (figura 22.) e as seguintes expressões matemáticas que permitem calcular a respectiva área de superfície e volume:

$$A = 6 \times a^2, \text{ em que } A \text{ é a área de superfície de um cubo e } a \text{ sua aresta}$$

$$V = a^3, \text{ em que } V \text{ é o volume do cubo e } a \text{ sua aresta}$$

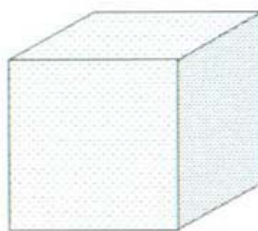


Figura 21. Um cubo: Aresta, $a = 1$ m; Volume, $v = 1 \text{ m}^3$; Área de superfície = 6 m^2

Ora, se a este cubo for aplicada uma força que o parta em oito pedaços iguais, obtêm-se oito cubos iguais de aresta igual a 0,5 m, cada um com metade da área original, mas a área de superfície total será de 12 m^2 (Figura 22.)

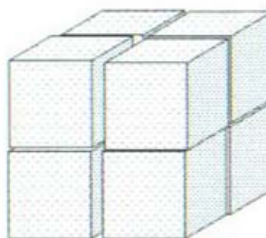


Figura 22. 8 cubos: Aresta, $a = 0,5$ m; Volume total, $v = 1 \text{ m}^3$; Área de superfície total = 12 m^2

Se se mantiver esta sequência de partir os cubos noutros de dimensões correspondentes a metade da dos originais, a área de superfície total aumenta seguindo a expressão (3) mantendo constante o volume.

$$(3) \text{ Área de superfície total} = A \times 2^n,$$

em que n é o número de vezes que se dividem os cubos e em que A corresponde à área de superfície do cubo original de 1m de aresta, como mostra a **figura 23**.

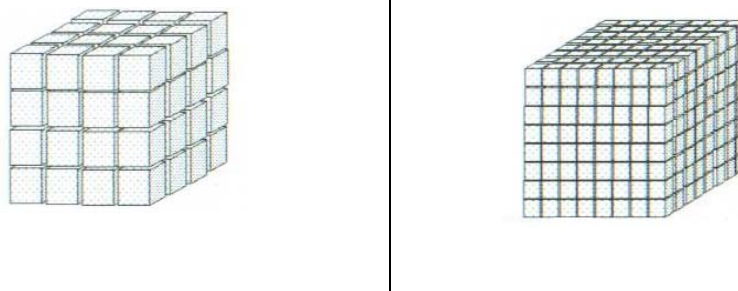


Figura 23. À esquerda, divisão do cubo em pedaços com um quarto do tamanho original, correspondendo a **Quatro** vezes a área original e com **24 m²** de área de superfície total; à direita, divisão do cubo em pedaços oito vezes menores do que o tamanho original, correspondendo a **Oito** vezes a área original apresentando **48 m²** de área de superfície total.

Seguindo este raciocínio, seria possível obter **10²⁷ cubos** de aresta $\ell_f = 1 \text{ nm}$, cujo volume e área de superfície individual seria de $(10^{-9} \times 10^{-9} \times 10^{-9})$ **10⁻²⁷ m³** e $(6 \times 10^{-9} \times 10^{-9})$ **6x10⁻¹⁸ m²**, respectivamente, perfazendo um total de $(10^{27} \times 10^{-27})$ **1 m³** de volume total e de $(10^{27} \times 6 \times 10^{-18})$ **6x10⁹ m²**.

Determinando a relação entre a área de superfície final com a inicial, os alunos concluiriam que a área final seria **10⁹ vezes maior** que a área de superfície do cubo original. De salientar a importância dos alunos reconhecerem que neste processo de miniaturização, tanto o volume como a massa permanecem constantes, o que permitirá a redução de custos aquando da aplicação dos nanomateriais.

Anexo 5. Protocolo Experimental da AL 1 – Degradação de Poluentes Orgânicos Corados

Material	2 Agitadores magnéticos; 2 Copos de precipitação de 100 ml; 2 Lâmpadas UV; Cronômetro; Etiquetas; 2 <i>LASER</i> ; 2 sensores de luz; 1 Interface (TI 84 ou LabQuest)
Reagentes	Água; Corante alimentar; TiO ₂ <i>macro</i> ; TiO ₂ <i>nano</i>

- Etiquetar dois copos de precipitação de 100 ml com as letras **A** e **B**;
- No copo **A**, colocar 75 ml de água com 5 gotas de corante alimentar e 0,1 g de TiO₂ normal;
- No copo **B**, colocar 75 ml de água com 5 gotas de corante alimentar e 0,1 g de TiO₂ *nano*;
- Manter ambos os copos em agitação permanente a igual velocidade nos agitadores magnéticos;
- Fazer a montagem para as duas amostras como mostra a figura 24.;

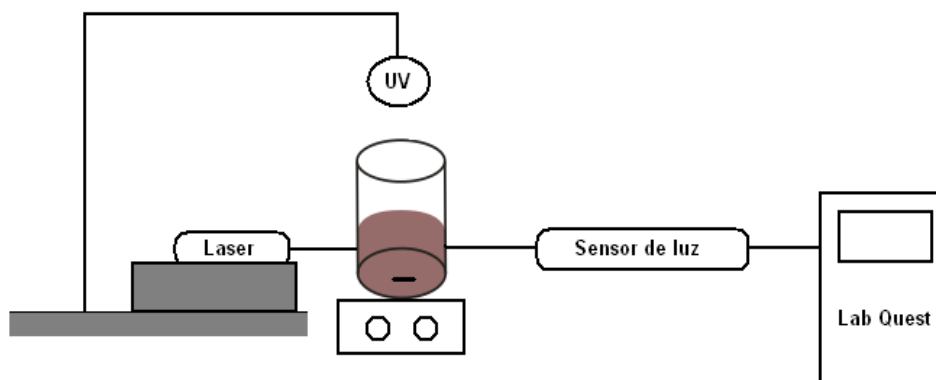


Figura 24. Montagem laboratorial para determinação da variação da luz que atravessa a amostra num dado intervalo de tempo.

- Usando duas lâmpadas de UV de igual intensidade, fazer incidir a radiação nos dois copos usando a mesma distância copo-lâmpada, iniciando a contagem do tempo;
- Registrar com o cronômetro o instante de tempo em que observa a ausência de cor na solução;
- Registrar no interface a variação da intensidade de luz que atravessa as amostras ao longo do tempo da experiência;

- Determinar o tempo de degradação da cor ($t_d = t_f - t_i$) para os dois copos;
- Concluir sobre a influência do nanomaterial na degradação da cor;
- Elaborar o respectivo relatório.

Anexo 6. Protocolos Experimentais da AL 2 – Síntese e Estudos de caracterização de um nanomaterial

Material	2 Vidros de relógio; Balança; 2 Varetas; 2 Espátulas; 2 Copos de precipitação de 100ml; 1 Balão de diluição de 500 ml; 2 Balão de diluição de 250 ml; Esguicho de água destilada; Suporte universal; Cadinho; Nozes e garras ; Bureta de 25 ml; Balão de Erlenmeyer de 250 ml; Agitador magnético; Pinça para cadinhos; Estufa; Mufla; Almofariz de ágata; Moinho de almofariz
Reagentes	Sulfato de Manganês hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); Hidróxido de potássio (KOH)

- Preparar 500ml de uma solução aquosa de sulfato de manganês de concentração $0,2 \text{ mol/dm}^3$;
- Preparar 250 ml de uma solução aquosa de hidróxido de sódio de concentração $1,5 \text{ mol/dm}^3$;
- Usar um balão Erlenmeyer de 1 l como reactor para onde se deve transferir 500 ml de sulfato de manganês;
- Proceder à montagem laboratorial como indicado na figura 25. ;

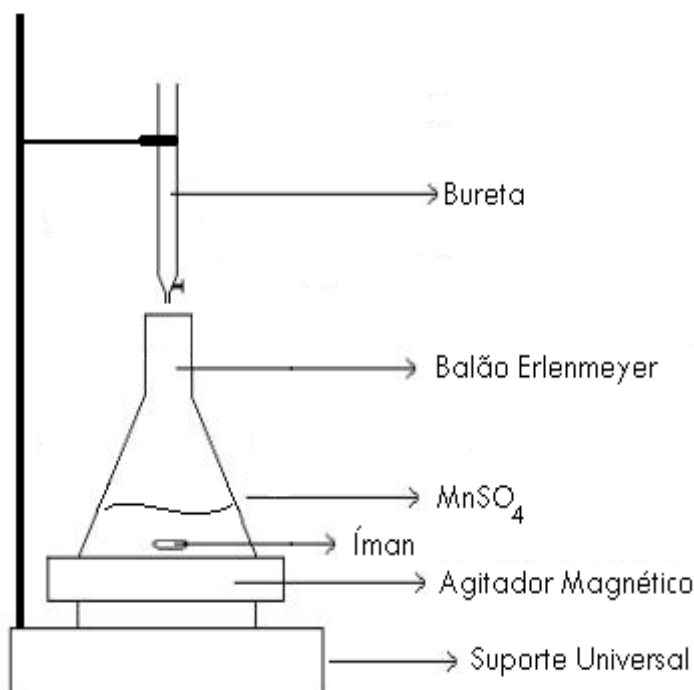


Figura 25. Esquema da montagem laboratorial do reactor da reacção de precipitação.

- Encher a bureta com a solução aquosa de hidróxido de potássio;
- Mantendo a agitação constante, deitar gota a gota a solução de hidróxido de potássio no balão de Erlenmeyer até se obter uma mistura de cor castanho-escura; (Nota: se a escola possuir um dosímetro automático, este deve substituir a bureta anteriormente referida, usando-se os seguintes parâmetros: 1 mL/min; máximo: 70 mL; gotejar automático);
- Transferir a mistura para uma tina de vidro grande e com a ajuda de vários agitadores magnéticos, efectuar a agitação durante 3 horas;
- Transferir de novo a mistura para um Erlenmeyer com tampa;
- Adicionar água destilada à mistura agitando vigorosamente, retirando o sobrenadante com a ajuda de uma pipeta;
- Levar à estufa a 110°C durante 24 horas;
- Moer o precipitado num almofariz de ágata durante 30 minutos;
- Transferir o pó para um cadinho de porcelana e proceder à sua calcinação em mufla a 600°C durante 1 hora, ou a 400°C durante 1,5 hora;
- Transferir os cristais obtidos para um moinho de almofariz e proceder à sua moagem energética durante pelo menos 30 min;
- Guardar os cristais em exsiccador até ser possível realizar os estudos de caracterização;
- Fornecer uma amostra dos cristais obtidos ao Centro de Óptica da UBI;
- Analisar as imagens obtidas e concluir sobre a dimensão e a estrutura cristalina dos cristais;
- Elaborar o respectivo relatório.