

Nanomateriais

Guia para o Espaço Industrial SUDOE

2014



Acrónimo do Projeto	CarbonInspired 2.0
Nome do Projeto:	Rede de transferência e integração para a aplicação de materiais de alto valor acrescentado à base de nanopartículas no âmbito da indústria SUDOE.
Código	SOE4/P1/E793
Parceiros	CTAG (Espanha), AIMPLAS (Espanha), UNIVERSIDADE DE AVEIRO (Portugal), TEKNIKER (Espanha) & ADERA (França)
Documento	Nanomateriais – Guia para o espaço industrial SUDOE
ISBN	978-989-99250-2-1 (E-book em Inglês) 978-989-99250-1-4 (E-book em Português) 978-989-99250-0-7 (Livro em papel em Português)
Contacto	www.carboninspired2.com
Autores	Alberto Tielas, Bárbara Gabriel, Cátia Santos, Denise Gracia, José Alcorta, Marilyns Blanchy, Miren Blanco, Olivia Menes, Santiago Gálvez, Victor Neto

AVISO LEGAL

Nem a Rede CarbonInspired 2.0 nem qualquer pessoa agindo em nome da Rede é responsável pela utilização que possa ser dada à informação que se segue.

Mais informação sobre o CarbonInspired 2.0 disponível na internet: (<http://www.carboninspired2.com>).

Portugal, 2014

A Reprodução é autorizada desde que a fonte seja mencionada.

Referenciar como:

Alberto Tielas, Barbara Gabriel, Cátia S.C. Santos, Denise Garcia, José Alcorta, Marilys Blanchy, Miren Blanco, Olivia Menes, Santiago Gálvez, Victor Neto, "Nanomaterials - Guide for the SUDOE space industry"/"Nanomateriais - Guia para o espaço industrial SUDOE". 2014. E-book em Inglês (ISBN 978-989-99250-2-1), E-book em Português (ISBN 978-989-99250-1-4), Livro em papel em Português (ISBN 978-989-99250-0-7).

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO DO CARBONINSPIRED 2.0.....	1
1.2 CONTEXTUALIZAÇÃO GERAL.....	5
1.3 MOTIVAÇÃO.....	6
2. CONCEITOS DE NANOTECNOLOGIA	7
3. CATEGORIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS.....	11
3.1. NANOMATERIAIS À BASE DE CARBONO	11
3.2. NANOCOMPÓSITOS.....	15
3.3. METAIS E LIGAS	20
3.4. NANOMATERIAIS BIOLÓGICOS	23
3.4.1. Tendências para nanomateriais biológicos.....	24
3.4.2. Lista de nanomateriais biológicos relevantes para aplicações industriais	26
3.5. NANOPOLÍMEROS.....	28
3.6. NANOVIDROS.....	31
3.7. NANOCERÂMICAS	34
3.7.1 Tendências para nanocerâmicas.....	37
3.7.2 Lista de nanocerâmicas relevantes para aplicações industriais	37
4. PRODUÇÃO E MANIPULAÇÃO DE NANOMATERIAIS.....	39
4.1 SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	40
3.4. SÍNTESE DE GRAFENO.....	44
5. UMA VISÃO GERAL DA APLICAÇÃO ATUAL DA NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA DO ESPAÇO SUDOE.....	53
6. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA.....	65

6.1.	APLICAÇÕES ATUALMENTE NO MERCADO.....	67
6.2.	APLICAÇÕES A CURTO E A MÉDIO PRAZO.....	70
6.3.	PROJETOS ATUAIS E RECENTES EM NANOTECNOLOGIA.....	77
6.4.	POTENCIAIS APLICAÇÕES EM DIVERSOS SECTORES.....	85
7.	POTENCIAIS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS PARA NANOFLUIDOS	97
7.1.	APLICAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR	98
7.2.	APLICAÇÕES AUTOMÓVEIS.....	101
7.3.	APLICAÇÕES ELETRÓNICAS	104
7.4.	APLICAÇÕES BIOMÉDICAS	105
7.6.	OUTRAS APLICAÇÕES	109
8.	PROTÓTIPOS / DEMONSTRADORES DO CONSÓRCIO CARBONINSPIRED 2.0 PARA POTENCIAIS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS.....	111
8.1.	REVESTIMENTO BASEADO EM NANOPARTÍCULAS PARA COMPONENTES MARÍTIMOS	111
8.2.	ASSENTO AUTO-AQUECIDO	112
8.3.	SISTEMA DE DESINTOXICAÇÃO DE ÁGUA.....	113
8.4.	TINTA DE AQUECIMENTO PARA APLICAÇÃO AERONÁUTICA.....	115
8.5.	REVESTIMENTOS DE NANODIAMANTE DE CAVIDADES DE MOLDAGEM POR MICROINJEÇÃO	116
9.	IMPACTO AMBIENTAL E SAÚDE RELATIVAMENTE À NANOTECNOLOGIA.....	119

1. Introdução

1.1 Apresentação do CarbonInspired 2.0

O CarbonInspired 2.0 é uma rede de transferência para a integração e disseminação de conhecimento acerca de produtos de alto valor acrescentado à base de nano partículas para a Indústria no espaço SUDOE, estimulando a inovação através da Nanotecnologia e promovendo a competitividade na região. O CarbonInspired 2.0 é cofinanciado pelo O.P. INTERREG IVB SUDOE através de fundos ERDF e é maioritariamente dirigido às empresas industriais localizadas no espaço sudoeste Europeu.

Este espaço é composto por 30 regiões e cidades autónomas ao longo de uma área de 770.120 Km², a qual representa 18.2% da superfície da União Europeia (EU-27). A sua população é de 61.3 milhões de habitantes, representando 12.4% da população total da União Europeia (EU-27).

Os principais objetivos deste projeto são:

- Expandir e aumentar os protótipos de demonstração de valor acrescentado fabricados no CarbonInspired para os sectores automóvel e de construção, ampliando o âmbito da plataforma a todo o sector industrial no espaço SUDOE, cobrindo novas tecnologias-chave à base de um maior leque de nano partículas;
- Capitalizar o conhecimento adquirido, direcionando a estratégia de inovação para a geração das atividades de formação específicas e adaptadas;
- Promover uma rede de transferência sustentável e duradoura com um carácter estrutural que providencie suporte às empresas no âmbito da criação de novos projetos e produtos;
- Melhorar a situação financeira e de competitividade da indústria no espaço SUDOE, como resultado da abordagem de novas tecnologias de alto valor acrescentado para a criação de novos produtos e de formação qualificada.

A parceria do projeto que esteve na origem do CarbonInspired 2.0 pertence a cinco regiões diferentes do espaço SUDOE, estrategicamente localizadas de modo a assegurar a proximidade às empresas e uma vasta cobertura das atividades da rede.

Centro de Tecnologia Automóvel da Galiza (CTAG)

O Centro de Tecnologia Automóvel da Galiza - CTAG (The Galician Automotive Technological Centre) (CTAG) é um centro tecnológico criado em 2002 por iniciativa do *Cluster of Galician Automotive enterprises (CEAGA)* como fundação privada sem fins lucrativos, com o objetivo de melhorar a competitividade das empresas em Espanha, através da utilização de novas tecnologias e promovendo o desenvolvimento, pesquisa e inovação tecnológica. Uma das linhas de Investigação mais relevantes e a que mais sucesso internacional obtém é a Investigação de novos materiais, focada em três áreas científicas de conhecimento: biomateriais, nanomateriais e compósitos.





Com uma equipa de mais de 300 engenheiros e técnicos, o CTAG é o parceiro ideal para o desenvolvimento de novos produtos inovadores que utilizem CAD design de produto e ferramentas de simulação CAE. No que diz respeito a certificações, o CTAG está equipado com laboratórios de climatização, vibração e acústica, fadiga, materiais, motores, eletrônica e ergonomia, equipados com modernas instalações de testes, como shakers triaxiais integrados em câmaras acústicas e climáticas, um simulador de condução dinâmica, etc.

Instituto Tecnológico do Plástico - Technological Plastic Institute (AIMPLAS)

AIMPLAS é um centro de Inovação e Tecnologia em Valência, Espanha. É uma associação de Investigação sem fins lucrativos desde a sua fundação em 1990, e tem feito um esforço no sentido de promover o contacto direto com empresas de todos os sectores ligadas à indústria do plástico, a fim de detectar as suas necessidades e determinar as ações necessárias para atingi-los. O AIMPLAS fornece uma solução personalizada e integral para empresas pertencentes ao sector, através da coordenação de serviços tecnológicos (serviços de teste e de laboratório) e projetos de I & D. O AIMPLAS também promove e coordena a aquisição de novas tecnologias, tanto ao nível de equipamentos como de conhecimento, para atender às necessidades atuais e futuras do sector.



Uma das suas estratégias de R & D centra-se nos nanocompósitos e materiais para o sector da construção, e isso reflete-se no fato de que 20% dos clientes da AIMPLAS vêm deste setor. A AIMPLAS é membro da Rede para a Aplicação de Nanotecnologias em Materiais e Produtos para Construção e Habitação (RENAC).

Os laboratórios da AIMPLAS têm o maior número de certificações ENAC (ISO 17025) de testes para o setor plástico em Espanha. Desde 2000, a AIMPLAS esteve envolvida em mais de 50 projetos da UE, 16 deles como coordenadores.

Universidade de Aveiro

A Universidade de Aveiro (UA) é uma instituição pública cuja missão é a formação, intervenção e desenvolvimento, a Investigação e a cooperação com a sociedade.

Criada em 1973, rapidamente se tornou uma das universidades mais dinâmicas e inovadoras em Portugal. A UA é um parceiro privilegiado de empresas e de outras entidades nacionais e internacionais, com as quais coopera em diversos projetos e programas e para a qual presta serviços importantes. Assim, a UA é um espaço de pesquisa no qual soluções e produtos inovadores são desenvolvidos de modo a contribuir para o avanço da ciência e tecnologia. O Centro de Tecnologia Mecânica e Automação é a Unidade de Investigação do Departamento de Engenharia Mecânica e membro da Plataforma Científica de Nanotecnologia Aplicada d Universidade de Aveiro (NuaPLACIRIN). A investigação no TEMA é altamente focada na Indústria e desenvolve-se em diferentes áreas como a Mecânica da Fractura, Energia Aplicada, Biomecânica, Tecnologia dos Transportes, Desenvolvimento de software de simulação e Nanotecnologia,

Os investigadores no TEMA têm grande experiência em nanomateriais à base de carbono como por exemplo a funcionalização e processamento de nanotubos de carbono, síntese e funcionalização de grafeno e deposição de filmes de nanodiamante para a eletrónica e aplicações tribológicas.



IK4-TEKNIKER

IK4 -TEKNIKER é um centro tecnológico localizado em Eibar, legalmente constituída como uma Fundação privada sem fins lucrativos. A sua missão é ajudar o sector industrial a aumentar a sua capacidade inovadora através da geração e aplicação de tecnologia e conhecimento, tornando-o mais competitivo.

O IK4-TEKNIKER é o centro da Mecatrônica, Tecnologias de Produção e Micro / Nanotecnologias, com particular enfoque nas seguintes grandes áreas: design de produtos industriais e de consumo; atrito, desgaste e lubrificação relacionadas com a resolução de problemas; incorporação de TIC, desenvolvimento de novos materiais orgânicos, inorgânicos ou híbridos e de alta precisão, miniaturização e micro / nanotecnologias. Os setores industriais com os quais IK4-TEKNIKER trabalha mais de perto, apresentam-se geralmente sob o conceito amplo da produção e fabrico, juntamente com outras áreas que são, acima de tudo, setores emergentes em torno de novas tecnologias revolucionárias: máquinas e seus acessórios, indústria automóvel auxiliar, energia, aeroespço, bens de capital mecânico, biomedicina, eletrónica e ICT e química.

Os investigadores da Unidade de Química da Superfície do IK4-TEKNIKER, que pertence ao Grupo Nanocit, possuem uma vasta experiência em tratamentos de superfície de nanopartículas de carbono e sua incorporação em matrizes poliméricas para a obtenção de nanocompósitos para o armazenamento de energia térmica, sectores da construção e automóvel.



Associação para o Desenvolvimento da Educação e Investigação (ADERA)

A ADERA é uma organização privada sem fins lucrativos focada no ensino e na investigação entre Universidades, Centros de Investigação e empresas na região de Aquitaine, em França. A ADERA desenvolve e multiplica ligações entre a Indústria e a Investigação e coordena mais de trinta unidades de transferência de tecnologia, fornecendo serviços tecnológicos em diversas áreas de atividade. Oferecem serviços como caracterizações, testes, controle, formulação, consultadoria, peritagens, treino, prototipagem, industrialização e atividades de Investigação e Desenvolvimento.

É membro da Associação de Contratos de Estruturas de Investigação - ASRC (Association des Structures de Recherche Contractuelle), e atua em nome das Instalações de parcerias de Investigação com entidades públicas e colabora com o estabelecimento de ensino superior de Aquitaine.

É responsável de gestão da Universidade de Pau e do Pays de l'Adour (UPPA, Université de Pau et du Pays de l'Adour) e também do Centro de Investigação e Ensino Superior de Bordeaux (PRES, Pólo da Investigação e do Ensino superior) no contexto das novas disposições legais (Lei de 18 de abril de 2006) e regulamentos (Lei de 29 de junho de 2007).

A ADERA desenvolve tecnologias inovadoras de modo a estimular a introdução de nanopartículas em materiais diferentes ou para funcionalizar matrizes de plástico.



1.2 Contextualização Geral

A Nanotecnologia é a aplicação do conhecimento científico com vista à manipulação e controlo da matéria à escala Nano, de modo a fazer uso das propriedades e fenómenos dependentes do tamanho e da estrutura, distintos daqueles associados a átomos ou moléculas individuais ou a materiais a granel.[1]. Esta área apresenta novas oportunidades para o desenvolvimento de produtos de utilização diária, com melhor desempenho, custo de produção reduzido e utilizando menos matéria-prima.

Ajustando-se perfeitamente com a agenda da União Europeia para um crescimento inteligente, sustentável e responsável, a nanotecnologia irá, potencialmente, abordar os principais desafios sociais que a região enfrenta, tais como as necessidades médicas duma população envelhecida, o uso mais eficiente dos recursos, o desenvolvimento de energia renovável para reforçar os compromissos em matéria de eficiência energética, redução das emissões de carbono e as alterações climáticas [2].

Seguindo as orientações da Comissão Europeia, a nanotecnologia detém um papel fundamental e transversal a diversos setores [2]. O setor dos semicondutores, por exemplo, garante mais de 100 000 empregos diretos na região (e outros milhares, indiretamente). A Europa deve igualmente garantir o seu

papel em outros nano-mercados emergentes, desenvolvendo empresas rentáveis em novos materiais, equipamentos de processamento e tecnologias de dispositivos. A Indústria Farmacêutica da Europa, por exemplo, beneficia do crescimento do setor da Nano medicina, particularmente em tratamentos cardiovasculares, anti-inflamatórios, agentes anticâncer e anti-infecciosos e terapêutica do sistema nervoso central. Mas, apesar da região estar na vanguarda da investigação, arrisca-se a ser usurpada pelos EUA, que está usurpado por os EUA, que está na liderança no número de patentes, com um rápido progresso na comercialização.

A nanotecnologia também apresenta uma oportunidade para rejuvenescer indústrias tradicionais, como produtos químicos e catalisadores, a fabricação de papel e a agricultura, inovando no que diz respeito à sustentabilidade, ao processamento, à eficiência energética, à reciclagem, ao controle de emissões e tratamento de resíduos. Estes setores aguardam transformações, de modo a dar à Europa uma clara margem de diferença e um valor acrescentado em relação à concorrência global.

A solução para os mais importantes desafios que a Europa enfrenta, tais como uma fonte de energia segura e acessível e a redução das emissões de gases de efeito estufa, pode também ser fornecida pelas nanotecnologias e pelas inovações em tecnologias existentes. De acordo com a Agência Internacional de Energia, é necessário um grande investimento para reformar o atual sistema de energia mundial até 2050 e limitar as alterações climáticas a 2°C. Enquanto isso representa um enorme desafio, também apresenta uma oportunidade tecnológica: energia solar fotovoltaica mais eficiente, turbinas eólicas, tecnologias de conversão de energia, materiais de isolamento de energia eficientes e membranas de captura de carbono, mencionando apenas alguns dos que serão necessários. Só nos próximos cinco a dez anos, o mercado da energia de baixo-carbono incluindo as tecnologias de eficiência energética e de veículos movidos a combustíveis alternativos, poderia valer mais de 1 bilhão de euros. Para além da oportunidade económica e do imperativo ambiental, a União Europeia (UE) também tem uma obrigação legal, pois comprometeu-se a levar a cabo uma redução de 20% nas emissões, aumentar as energias renováveis e melhorar a eficiência energética até 2020.

No entanto, existem ainda pontos de interrogação sobre a aplicação de nanopartículas e nanomateriais, principalmente por causa da falta de informação sobre as suas propriedades, aplicabilidade, mas também devido a preocupações com os possíveis impactos adversos da nanotecnologia no ambiente e na saúde.

1.3 Motivação

Este Guia foi preparado pela Rede CarbonInspired 2.0 e tem como objetivo fazer um resumo dos nanomateriais e nanopartículas utilizados em diversos setores industriais, mostrando também os protótipos desenvolvidos pelo consórcio CarbonInspired 2.0, fornecendo exemplos de aplicações práticas, questões de segurança e de mercado.

O Guia começa com uma descrição dos principais conceitos associados à nanotecnologia, descrevendo as diferentes definições das nano-terminologias. Posteriormente, irá mostrar uma categorização dos nanomateriais para aplicações industriais, apresentando as diferentes categorias de

nanomateriais com aplicações industriais. O quarto capítulo descreve os diferentes métodos de produção e manipulação de nanomateriais, especialmente os nanomateriais de carbono (nanotubos de carbono, grafeno). O quinto capítulo fornece uma visão global das atuais aplicações de nanotecnologia no espaço SUDOE, baseada em resultados de questionários, e descrevendo o impacto real da nanotecnologia na indústria do espaço SUDOE. O capítulo seis apresenta uma visão das aplicações industriais da nanotecnologia na indústria. O capítulo sete descreve os protótipos que se encontram em desenvolvimento por cada um dos membros do consórcio CarbonInspired 2.0. Por fim, este guia irá apresentar as questões de impacto ambiental e de saúde, no que diz respeito à Nanotecnologia, descrevendo as principais preocupações atuais.

2. Conceitos de Nanotecnologia

A Nanotecnologia descreve a caracterização, fabricação e manipulação de estruturas, dispositivos ou materiais que têm uma ou mais dimensões menores do que 100 nanómetros. Esta área estabeleceu-se como uma tecnologia essencial para uma ampla gama de aplicações, tornando-se assim uma prioridade para políticas de desenvolvimento científico e tecnológico que já se encontram em utilização em centenas de produtos no setor industrial, nomeadamente na eletrónica, saúde, química, cosméticos, compósitos e energia. Assim, torna-se essencial fornecer à indústria e aos investigadores as ferramentas adequadas para auxiliar o desenvolvimento, a aplicação e a comunicação das nanotecnologias [1]. Para compreender a importância tecnológica da nanotecnologia na indústria é importante, numa primeira fase, estabelecer a terminologia global e as definições relacionadas com a nanotecnologia, de modo a promover o entendimento comum e a utilização consistente em todos os setores industriais onde as nanotecnologias estão a ser desenvolvidas e utilizadas [1]. Atualmente, ainda existem diversas entidades e investigadores que não definem corretamente a diferença entre nano partícula e nano material.

O termo nanopartícula não tem uma única definição. Segundo uma definição de 2007, nanopartícula é uma partícula com diâmetro nominal (geométrico, aerodinâmico, mobilidade, área projetada ou outra) menor do que cerca de cem nanómetros [3]. Numa definição de 2008, nanopartícula é uma partícula que tem todas as suas três dimensões na ordem dos 100 nm ou menos, e pode ser referida como nano-objecto [4]. As nanopartículas com dimensões abaixo dos 20 nm, são aquelas para as quais as propriedades físicas podem variar mais drasticamente em comparação com os materiais de tamanhos convencionais. Um outro conceito muito utilizado é o das nanoestruturas das nanopartículas, que consiste em partículas com características estruturais mais pequenas do que 100 nm, o que pode influenciar as suas propriedades biológicas, físicas, e químicas [4].

O Nanomaterial é um material com qualquer dimensão externa em nanoescala ou com estrutura interna ou estrutura de superfície à escala nanométrica [1], que poderá apresentar características novas em comparação com o mesmo material sem características de nanoescala. Pode referir-se a um material com apenas uma dimensão de escala nanométrica (como no caso de nanocamadas, películas finas ou revestimentos de superfície), duas dimensões na escala nanométrica (tais como nanofibras, nanofios, nanotubos de carbono, nanotubos inorgânicos ou biopolímeros) e três dimensões na escala nanométrica (tais como nanopartículas, fulerenos, dendrímeros ou pontos quânticos). A relação hierárquica entre muitos dos termos acima mencionados está apresentada na figura a seguir, Figura 1.

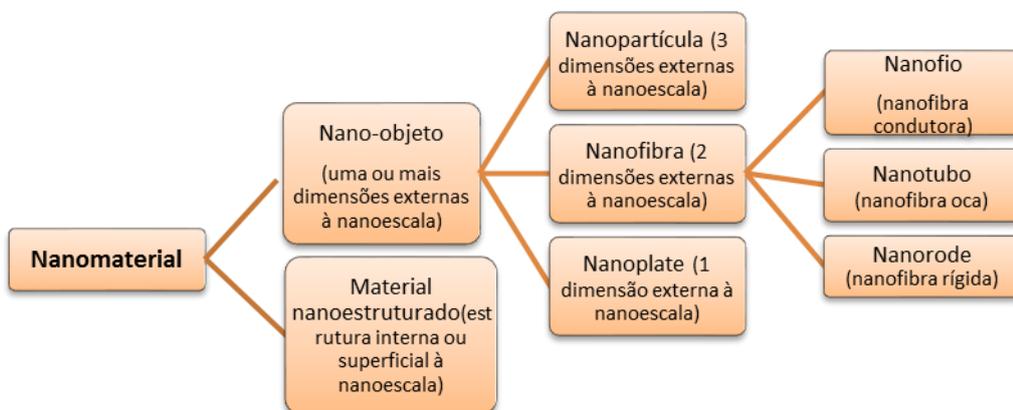


Figura 1 – Relação hierárquica entre termos

Uma vez que existem outros termos fundamentais e definições de partículas na área da nanotecnologia, este guia mostra na Tabela 1 um resumo dos termos gerais utilizados em nanotecnologia.

Tabela 1 – Termos Gerais [1, 3, 4]

Termo	Definição
Nanoescala	Intervalo de tamanho de aproximadamente 1 nm a 100 nm. Nota 1: As propriedades que não sejam extrapolações de um tamanho maior irão, tipicamente mas não exclusivamente, apresentar-se nesta gama de tamanho. Para estas propriedades, os limites de tamanho são considerados aproximados.
Nanociência	O estudo, a descoberta e a compreensão da matéria em nanoescala, onde as propriedades e os fenómenos dependentes do tamanho e da estrutura, em oposição àqueles associados a átomos individuais ou moléculas, ou a materiais a granel, podem surgir.
Nano-objeto	Material com uma, duas ou três dimensões externas em nanoescala. Nota 1: Termo genérico para todos os objetos discretos em nanoescala.
Nanoestrutura	Composição de partes constituintes inter-relacionadas, em que uma ou mais dessas partes é uma área em nanoescala. Nota 1: A área é definida por um limite representando uma descontinuidade das propriedades.
Material Nanoestruturado	Material com uma nanoestrutura interna ou de superfície. Nota 1: Esta definição não exclui a possibilidade de um nano objeto possuir uma nanoestrutura interna ou de superfície. Se existem dimensões externas à nanoescala, então o termo recomendado é Nano objeto.
Nanoaerosol	Aerosol constituído por nanopartículas e partículas nanoestruturadas.
Nanopartícula projectada	Nanopartícula intencionalmente projetada e produzida com propriedades específicas.
Nanomaterial projetado	Nanomaterial projetado para um fim ou função específica.
Nanomaterial produzido	Nanomaterial intencionalmente produzido para fins comerciais, com uma composição ou propriedades específicas.
Nanofluido	Líquido de suspensão de nanopartículas diluído com, pelo menos, uma das suas principais dimensões menores do que 100 nm.

3. Categorização de Nanomateriais para aplicações Industriais

Os Nanomateriais cobrem uma gama heterogénea de materiais com uma classificação por tipos não completamente isenta de controvérsia. Assim, este guia dá uma visão geral dos nanomateriais de alto potencial para aplicações industriais [5], divididos em sete categorias, a saber:

- 3.1. Nanomateriais à base de carbono
- 3.2. Nanocompósitos
- 3.3. Metais e Ligas
- 3.4. Nanomateriais Biológicos
- 3.5. Nanopolímeros
- 3.6. Nanovidros
- 3.7. Nanocerâmicas

3.1. Nanomateriais à base de carbono

O carbono é conhecido por ser o elemento mais versátil que existe sobre a terra. É um elemento que adota ligações químicas de caráter distinto e com diferentes hibridizações (SP, SP2, SP3), formando até quatro ligações covalentes e mostrando diferentes estruturas de carbono (alotropes). Os exemplos mais conhecidos são o diamante, a grafite e o fulereno, exibindo propriedades e estruturas distintas. Os nanotubos de carbono (CNT, SWCNT, MWCNT), nanofibras de carbono (CNF), carbono negro, flocos de grafeno e fulerenos são nanomateriais que têm sido utilizados em várias aplicações industriais.

Os nanotubos de carbono (CNTs) foram descobertos em 1991 por Iijima [6], na forma moléculas cilíndricas de carbin com alguns nm de diâmetro e um comprimento que pode atingir vários microns. Os Nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) podem ser pensados como uma camada de átomos decarbono envolvidos em torno de si próprios, enquanto os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) são como uma série de SWCNTs concêntricos, com diâmetros diferentes, Figura 2.

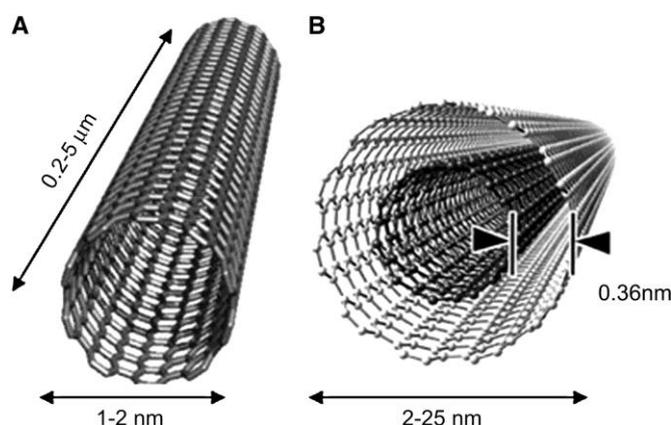


Figura 2 – Diagrama conceptual de: (A) Nanotubo de carbono de parede única (SWCNT); (B) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)

Os fulerenos são constituídos por um número par de átomos de carbono sp^2 hibridizados 12 que formam doze anéis pentagonais e hexagonais, nos quais $m = (n-20) / 2$ e n é o número de átomos de carbono na molécula. C_{60} é o menor fulereno que corrobora a regra do pentágono isolado, que afirma que os pentágonos devem ser separados uns dos outros por hexágonos de modo a evitar a instabilidade inerente associada aos pentágonos fundidos. Os átomos de carbono de C_{60} formam um icosaedro truncado no qual cada átomo se localiza num vértice. Este arranjo geométrico, formado por 12 pentágonos e 20 hexágonos, torna todos os átomos de carbono equivalentes, Figura 3.

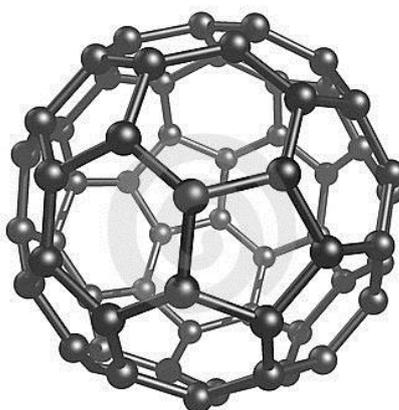


Figura 3 – Estrutura molecular do C_{60}

O grafeno, uma das formas alotrópicas (nanotubos de carbono, fulereno, diamante) do carbono elementar, é uma monocamada planar de átomos de carbono dispostos numa estrutura bidimensional (2D) de favo de mel com um comprimento de ligação carbono-carbono de 0,142 nm, [7], conforme ilustrado na Figura 4. O grafeno é o material com a mais elevada condutividade eléctrica conhecido até hoje. A condutividade térmica de grafeno é maior do que a de ambos os nanotubos de carbono e diamante. O grafeno também é, desde 2012, o material mais forte conhecido. Tem uma resistência à rutura cerca de 200 vezes maior que a do aço.

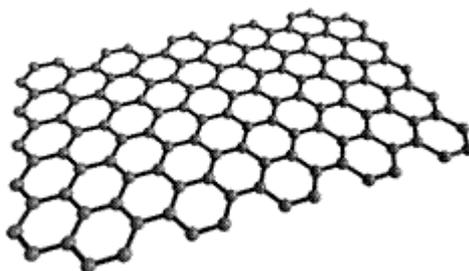


Figura 4 – Esquema de uma camada de grafeno.

Os nanomateriais à base de carbono são amplamente mencionados no campo das aplicações de energia e têm potenciais aplicações nas áreas de armazenamento de hidrogénio e armazenamento de energia elétrica.

As pilhas e os capacitores são as aplicações mais proeminentes na área do armazenamento de energia.

As células solares e células combustíveis são outras áreas potenciais de aplicação de nanomateriais à base de carbono, no campo de aplicações relacionadas com a energia.

Seguem-se os biossensores como a aplicação mais frequentemente citada na literatura, tendo mais publicações do que o amplo tópico da medicina e da saúde. Nesta categoria são especificadas duas aplicações. Foi também reconhecido que, para os nanomateriais à base de carbono, a investigação de transplantes e engenharia de tecidos é de maior interesse do que os sistemas de administração de medicamentos. Uma outra aplicação interessante é a sua utilização para filtros. De relativamente baixo interesse é o uso de nanomateriais à base de carbono em cargas condutoras para material composto.

Tabela 2 - Propriedades físicas e aplicáveis de diferentes materiais à base de carbono [8]

	Grafite	Diamante	Fulereno	Nanotubos de carbono	Fibra de Carbono
Densidade (g/cm³)	2.9-2.3	3.5	1.7	8.0-1.8	1.8-2.1
Condutividade Elétrica (S/cm)	4000 ^p 3.3 ^c	10 ⁻² – 10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	10 ² - 10 ⁶	10 ² – 10 ⁴
Mobilidade de eletrões (cm²/V.s)	~10 ⁴	1800	0.5-6	10 ⁴ -10 ⁶	10 ² – 10 ⁴
Condutividade térmica (W/m.K)	298 ^p 2.2 ^c	900-2320	0.4	2000-6000	21-180
Coeficiente de expansão térmica (K⁻¹)	-1x10 ^{-6p} 2.9x10 ^{-5c}	(1-3)x10 ⁻⁶	6.2x10 ⁻⁵	Negligible	~1x10 ⁻⁶
Estabilidade térmica no ar (°C)	450-650	<600	<600	>700	500-600
Módulo de elasticidade (GPa)	1000 ^p 36.5 ^c	500-1000	14	1000	100-500
Resistência à tração (GPa)	~10 ^p 0.01 ^c	1.2	N/A	>10	1.0-5.6
Custo/Preço (US\$/g)	>10	>5	>1	<0.5	>10

3.1.1. Tendências e nanomateriais relevantes para futuras aplicações industriais

O maior destaque no âmbito da pesquisa de nanomateriais à base de carbono nos últimos anos tem sido dado à sua produção e caracterização, como pode ser observado em projetos nacionais e financiados pela UE e em artigos de revisão científica. Numa edição especial da revista Materials Research

Society Newsletter (MRS) em abril de 2004, o Prof. MS Dresselhaus constatou que o enfoque na pesquisa de nanotubos de carbono tem sido na síntese para a produção bem definida de nanotubos de estrutura precisamente determinável e, portanto, propriedades precisamente determináveis. A pesquisa chegou agora a uma boa compreensão da estrutura e das propriedades básicas dos nanotubos de parede simples (SWNT), e sua inter-relação.

No entanto, falta ainda conhecimento no que diz respeito ao mecanismo de crescimento de nanotubos. Esta informação é importante, devido à dependência entre as propriedades dos nanotubos e a sua estrutura geométrica. Esta abordagem consiste num pré-requisito específico para a aplicação de nanotubos em dispositivos eletrónicos.

Têm surgido grandes avanços na produção de nanotubos. Por exemplo, a Thomas Swann & Co Ltd. iniciou recentemente a produção comercial de nanotubos de paredes únicas ou múltiplas (MWNT) de alta pureza. Este avanço foi alcançado como resultado da contínua colaboração com a Universidade de Cambridge (Reino Unido), que resolveu questões técnicas na ampliação de procedimentos de laboratório para a produção de nanotubos. Os nanotubos produzidos possuem um diâmetro médio de 2 nm e um comprimento de vários microns, com uma pureza de 70-90% e custos de cerca de 250 € / g.

A emissão por campo é vista como uma das aplicações mais promissoras para as películas à base de carbono. As formas mais atraentes do carbono para esta aplicação são os nanotubos de carbono, que são capazes de emitir correntes elevadas. A deposição controlada de nanotubos num substrato tornou-se recentemente possível, mas existe uma preocupação com a estabilidade das películas, a longo prazo. As pesquisas demonstraram que a película pode degradar-se devido a um aquecimento resistente, bombardeamento de moléculas de gás pelos eletrões emitidos ou formação de arco. A deflexão eletrostática ou a tensão mecânica podem igualmente causar uma mudança na forma local do emissor e uma diminuição na sua eficácia.

As aplicações de nanotubos em monitores de tela plana foram previstas, e foi até produzido um modelo de demonstração pela Samsung.

Os monitores de díodo de emissão de campo (FED) vão superar os inconvenientes dos monitores planos de cristal líquido, como a má qualidade de imagem e um campo de visão restrito. A viabilidade dos nanotubos para tais aplicações está em causa, e também é necessário superar os problemas na deposição correta dos tubos, tempo de vida do fósforo e carregamento dos espaçadores.

Existem aplicações em elementos de iluminação, assim como na amplificação de microondas e os primeiros exemplos estão comercialmente disponíveis. Os materiais para o armazenamento de energia são uma importante área de pesquisa para nanomateriais de carbono. O carbono nanoporoso e os nanotubos de carbono podem ser considerados como os materiais importantes nesta área.

A pesquisa bibliográfica revelou uma maior atividade para os nanotubos de carbono nos últimos três anos, enquanto o interesse em nanopartículas e fulerenos está a diminuir. A categoria modelo para a aplicação de nanomateriais de carbono na literatura é o armazenamento de energia. O baixo nível de atividade em pesquisa por fulereno reflete-se na lista de projetos de investigação atuais e recentes, nos quais não são um importante objeto de investigação.

Outros materiais importantes no que diz respeito às publicações são os nanofilmes de carbono e os nanocompósitos à base de carbono, sendo que as camadas de carbono tipo diamante são um material importante.

Os nanocompósitos e os nanofilmes são áreas de investigação bastante importantes, e nota-se atualmente um crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais nesta categoria.

A atividade no que diz respeito a patentes revela maior sucesso na investigação para nanofilmes de carbono. A capacidade de produzir nanomateriais de carbono puros e uma crescente compreensão dos processos de crescimento conduz a um aumento na investigação de materiais compósitos, assim como uma investigação sobre os efeitos da incorporação de nanomateriais de carbono em outros materiais.

3.2. Nanocompósitos

Um compósito é um material com mais de um componente. Os nanocompósitos são um subconjunto de compósitos que utilizam as propriedades únicas de materiais em nanoescala. A promessa de nanocompósitos reside na sua multifuncionalidade, a possibilidade de realizar combinações únicas de propriedades, inatingíveis com materiais tradicionais. Os compósitos detêm o controlo sobre a distribuição de tamanho e a dispersão dos componentes nanométricos, adaptação e compreensão do papel das interfaces entre as fases estruturalmente ou quimicamente diferentes em propriedades de massa.

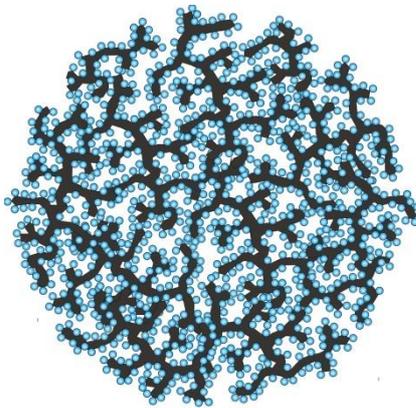


Figura 5 - Esquema de um grânulo nanocompósito de silício-carbono formado através de processo hierárquico de montagem [9].

Por exemplo, os polímeros / nanocompósitos de cerâmica (matrizes de polímeros preenchidas com nano-pós de cerâmica) são um material promissor para capacitores incorporados que combinam a elevada constante dielétrica de pós cerâmicos e a capacidade e flexibilidade dos polímeros.

Os materiais nanocompósitos também podem ser obtidos a partir da mistura de nanopartículas de carbono e uma matriz de polímero. Entre os nanomateriais de carbono, os mais comuns são os nanotubos de carbono. As propriedades de grafite dos nanotubos de carbono e sua grande proporção de aspeto torna-os um material de enchimento comum com propriedades físicas melhoradas.

Seguidamente, apresenta-se uma visão geral sobre os temas das tendências e futuras aplicações nesta categoria.

As tendências gerais que influenciam a utilização dos nanomateriais em produtos são:

- Os riscos das nanopartículas e dos materiais para a saúde e meio ambiente, e os regulamentos ou normas novas ou adaptadas;
- Necessidade de vigilância dos riscos ambientais e de segurança;
- Inteligência ambiente;
- Ética da ciência e da tecnologia;
- Investimento no desenvolvimento da tecnologia.

Uma análise mais detalhada sobre cada um destes tópicos é feita nas secções que se seguem.

3.2.1. Tendências em aplicações de energia

A nanotecnologia tem o potencial de reduzir significativamente o impacto da produção de energia, armazenamento e utilização. Mesmo que ainda estejamos longe de um sistema de energia verdadeiramente sustentável, a comunidade científica está interessada num maior desenvolvimento das nanotecnologias na área da energia. Com o advento dos nanomateriais, a investigação de materiais deverá desempenhar um papel cada vez maior no que diz respeito às tecnologias sustentáveis para a conversão de energia, o seu armazenamento e economia.

Os compósitos com matriz de polímero podem ser aplicados em armazenamento de energia para telemóveis, bem como em tecnologias de transportes elétricos. Os obstáculos (em 2000) foram a durabilidade, a confiabilidade e a ausência de instalações de reciclagem.

Na economia de energia, os nanocompósitos podem ser usados para melhorar as características de cabos elétricos. Existem várias aplicações de energia que incluem compósitos condutores elétricos em células de combustível, baterias e sistemas híbridos. O próprio polímero pode ser tornar-se condutor elétrico, ou iões condutores podem ser adicionados ao polímero.

3.2.2 Tendências em aplicações médicas e de saúde

Os nanocompósitos seriam uma solução para ultrapassar os problemas associados ao envelhecimento e aos custos dos cuidados de saúde. Assim, é importante realizar um investimento e um estudo sobre os materiais utilizados na área da saúde, de acordo com a legislação.

Por exemplo, compostos à base de nano-argila podem ser utilizados em aplicações médicas, tais como a distribuição de proteínas, bem como os materiais de revestimento do núcleo. A hidroxiapatita, carbonato de cálcio e cerâmica são materiais aplicados como nanocompósitos para a engenharia de tecidos, implantes ativos e passivos.

Resumindo, os nanocompósitos já são utilizados em várias aplicações médicas, como por imagiologia, diagnóstico de doenças, materiais biomiméticos e biológicos, aplicações dentárias e nanosensores sob a pele.

3.2.3 Tendências nos materiais para aplicações automóveis e aeroespaciais

Espera-se que a utilização de nanocompósitos em peças e sistemas dos veículos melhore a velocidade de fabrico, melhore a estabilidade ambiental e térmica, promova a reciclagem e reduza o peso.

Os nanocompósitos já são utilizados em diversas áreas como a melhoria das características dos materiais e da iluminação em veículos, a transparência do pára-brisas, aumento da segurança e vernizes, entre outros.

Por exemplo, a General Motors R & D e Montell nos EUA desenvolveu nanocompósitos de argila com olefinas termoplásticas (TPO) com peso reduzido e boa estabilidade dimensional para aplicações exteriores em automóveis. A Audi substituiu o ventilador de aquecimento interior do A3, feito a partir de termoplástico convencional pintado (acrilonitrila-butadieno-estireno, ABS) por nanocompósitos, obtendo componentes anti riscos com um aspeto mais luxuoso. A Renault adicionou nanotubos de carbono aos seus termoplásticos (polipropileno, PP) com vista à produção dos pára-lamas da Mégane e do Clio Sport, que podem ser pintados electrostaticamente, melhorando a proteção contra os riscos.

Os compósitos preenchidos com nanoargila foram introduzidas pela General Motors como partes da carrinha GMC Hummer H2 e Chevrolet Astro. Os encostos dos bancos da Honda Acura TL também são feitos do mesmo modo.

A Figura mostra o *timeline* para a comercialização de produtos à base de nanocompósitos pela indústria automóvel.

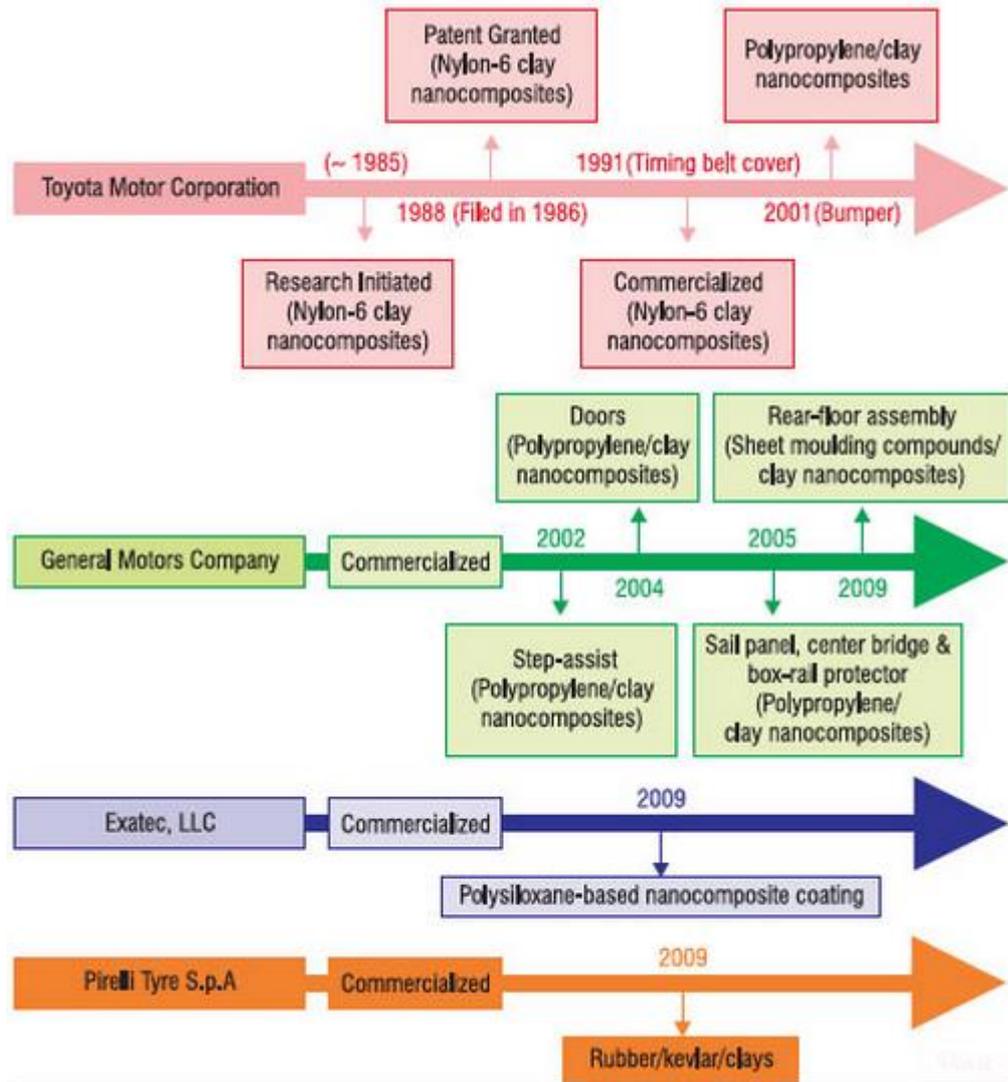


Figura 6 - *Timeline* para a comercialização de produtos pela indústria automóvel [10].

3.2.4 Tendências gerais nos materiais

O trabalho experimental na área dos nanocompósitos demonstrou que quase todas as espécies e classes de nanocompósitos têm propriedades novas e melhoradas, quando se comparadas com materiais compósitos equivalentes, e podem diminuir os custos de produção.

Os nanocompósitos de polímeros / material cerâmico (matrizes poliméricas preenchidas com nanopartículas de cerâmica) são um material promissor para produzir capacitores/condensadores incorporados em materiais plásticos, pois estes materiais combinam a alta constante dielétrica do material cerâmico com a flexibilidade de processamento de polímeros. Os nanocompósitos metálicos ou poliméricos (matrizes poliméricas com nanopartículas metálicas dispersas) combinam desempenho e flexibilidade de processamento.

Também é possível obter materiais nanocompósitos através da mistura de nanopartículas de carbono com uma matriz polimérica. Os nanotubos de carbono são mais utilizados, devido às suas

propriedades de grafite e sua alta proporção de aspeto, sendo muito utilizados como material de enchimento.

3.2.5 Lista de nanomateriais relevantes para futuras aplicações industriais

Os materiais mais promissores para estas aplicações são:

Os materiais de matriz preenchida com nanopartículas ou fibras:

1) Nanocompósitos de matriz polimérica

- Matriz polimérica preenchida com nanoargilas

o POSS em polímeros

o Borracha com argila

o Poliolefinas com camadas de argilas

o Sílica fumada hidrofóbica

- Nanocompósito de matriz polimérica preenchida com fibras normais
- Matriz de polímero / resina/ têxtil preenchida com nanotubos de carbono (revestimento e matriz polímera bruta preenchida com metal e nanopartículas de cerâmica)

o Alumina hidratada em polímero

2) Nanocompósitos de matriz cerâmica

- Matriz de cerâmica preenchida com nanocarbono / *aquasomes*
- Nanocompósitos de matriz cerâmica para osso
- Nanocompósitos cerâmicos à base de Zr ou AL
- Matriz de cerâmica preenchida com nanopolímero

3) Matriz metálica preenchida com nanopolímeros compósitos

- Nano-nanocompósitos:

o Pontos quânticos

o Nanopartículas núcleo-coroa (incluindo nanopartículas de ouro)

- o *Revestimento de carbono - nanocerâmica*
- o *Nanotubo de carbono – polímeros nano-nanocompósitos*
- o *Têxtil - nanocerâmica ou cerâmica - polímeros nano-nanocompósitos*
- o *Metal – cerâmica nano- nanocompósitos*
- o *DNA- nanopartículas ligadas / complexos ADN-polímero*
- o *Dendrímeros nanocompósitos*
- o *Óxido de cério nanocompósitos*
- o *Polímero-nanotubos de carbono-partículas de nanoargila - nano-nanocompósitos*

3.3. Metais e ligas

Os metais e as ligas são uma classe de nanomateriais que incorporam ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt) e paládio (Pd), cobre (Cu) nanopós, ferro (Fe) nanopartículas, níquel (Ni), cobalto (Co), alumínio (Al), zinco (Zn), manganês (Mn), molibdênio (Mo), volfrâmio (W), lantânio (La), lítio (Li), ródio (Rh), entre outros.

A análise estatística dos dados reunidos revela as seguintes tendências principais em investigação e aplicações futuras:

- Aplicação de nanopartículas de metal, a prata em particular (antibacteriana) e outros metais nobres especialmente no âmbito da saúde, mas também algumas aplicações especiais;
- Ligas à base de ferro magnético: perda reduzida na transmissão de energia devido ao pequeno tamanho dos grãos, em comparação com o tamanho do domínio magnético e também por efeitos de interface sobre as propriedades magnéticas;
- Aplicações estruturais, com metais mais leves com propriedades mecânicas superiores: ligas de Al e Mg, Ti e ligas de Ti – melhoria radical de vários tipos de propriedades mecânicas causadas por uma mudança de mecanismo de deformação em comparação com materiais convencionais;
- Revestimentos: propriedades tribológicas radicalmente melhoradas; maior resistência ao desgaste, menor fricção, melhor resistência à corrosão, processo de produção sustentável, etc. As propriedades melhoradas estão relacionadas com a uniformidade da estrutura se for considerada à micro-escala;
- O Mg e as suas ligas como um material de armazenamento de hidrogénio: as suas propriedades promissoras estão relacionadas com altas taxas de difusão para o hidrogénio e um aumento dos limites de solubilidade do material em nanoescala.

Os materiais metálicos nanoestruturados e nanocristalinos oferecem melhorias radicais de propriedades ou novas funções que podem desempenhar um papel crucial para as PME, na procura de soluções inovadoras e da alta competitividade dos produtos que oferecem. Isto é, até certo ponto, refletido pelo número crescente de patentes nos últimos anos. O aumento mais rápido das patentes diz respeito a nano-pós, principalmente de metais nobres assim como de alumínio. Os pós são suspensos num fluido ou outro material. Neste caso, a propriedade mais importante é a elevada contribuição de superfícies da partícula para as propriedades ou função do material no qual são incorporados. Isto resulta num material de alta atividade, que pode ser utilizado como catalisador ou como fonte de iões para propriedades antibacterianas, etc.

O segundo campo em rápido desenvolvimento diz respeito a metais leves com propriedades mecânicas melhoradas. Neste caso, as propriedades mecânicas específicas dos materiais nanoestruturados são: alta resistência (a qual, em alguns métodos especiais de produção pode ser combinada com a ductilidade), elevados limites de desgaste, resistência a temperaturas elevadas, a resistência ao desgaste ou à corrosão, etc.

Curiosamente, o número de patentes neste campo não é tão elevado como seria de esperar, dado o número de artigos. Muita investigação está focada em materiais magnéticos, nos quais o pequeno tamanho do material torna-o magneticamente suave, e assim ocorre uma diminuição de perdas de energia quando é aplicado como um núcleo de transformador ou em outras aplicações com campos magnéticos oscilantes. Assim, conduz a uma economia de energia durante a transmissão de energia.

O número de patentes e artigos referentes a metais a granel e a nanopós é aproximadamente idêntico, mas os metais granel são divididos em materiais magnéticos e materiais estruturais, enquanto a aplicação de nanopartículas é mais focada na atividade antibacteriana e catalítica. Além disso, a avaliação de aplicações industriais enfatiza a aplicação de nanopartículas.

Por outro lado, parece que alguns projetos de investigação nas bases de dados consultadas estão focados no estudo das nanopartículas metálicas com aplicações na medicina, ao contrário do número de patentes.

3.3.1. Tendências para aplicações industriais

Prevê-se uma ampla aplicação de metais e ligas em microssistemas, incluindo sistemas microeletromecânicos (MEMS), bioMEMS, sistemas nanoeletromecânicos (NEMS), óptica, eletrónica, microssistemas eletroquímicos, para dispositivos e sistemas multifuncionais para análises químicas e / detecção biológica, a descoberta/assimilação de substâncias, engenharia de tecidos, síntese química e de materiais, conversão e armazenamento de energia. Aqui, a produção de micropeças (micromolas, formas complexas) a partir de nano-metais será um fator crítico de sucesso.

A Figura 7 mostra, por exemplo, um nano-biosensor com nanofios de silício utilizados para o diagnóstico de doenças e acompanhamento das terapias.

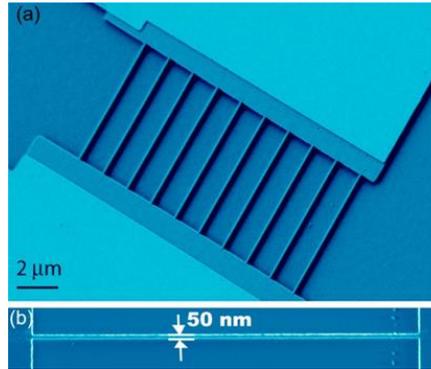


Figura 7 - Digitalização de micrografia eletrônica com parte funcional de um nano-biosensor com nanofios de silício [11].

No que diz respeito ao tratamento de superfície, desgaste e corrosão de revestimentos resistentes aplicados por eletrodeposição, por exemplo, para a reparação de permutadores de calor, diminuição do desgaste e atrito. Além do revestimento, o tratamento de superfície de peças de metal para produzir uma camada nanoestruturada na sua superfície vai desempenhar um papel importante. Vários métodos de tratamento de superfície (que podem também ser implementados por PME) podem prever-se também.

Resumindo, de acordo com a contribuição de especialistas, os nanometais têm um enorme potencial para aplicações em eletrónica, construção, transformação de energia, armazenamento de energia, telecomunicações, tecnologia da informação, medicina, catálise e proteção do meio ambiente, com alto impacto possível nas áreas de tecnologia relacionadas com a energia, a saúde e os materiais.

3.3.2. Nanomateriais relevantes para futuras aplicações industriais

Na categoria "metais" os seguintes nanomateriais são os mais promissores para futuras aplicações, divididas em duas subcategorias:

1) Metais nanoestruturados a granel e em pó:

- *Titânio (Ti)*
- *Liga de titânio -alumínio (Ti-Al)*
- *Liga de metais de transição Ti- (Fe ou Ni ou Cu)*
- *Liga de níquel-magnésio (Mg-Ni)*
- *Liga Fe-Cu-Nb-Si-B*
- *Liga de metal de Fe-transição (Co, Ni, Cr, Cu, Zr)*
- *Liga metálica Al-transição (Fe, Ni, Ti, Zr)*
- *Al, Mg, Al-Mg alloy*

2) Nanopartículas de metais nobres:

- *Prata (Ag)*

- *Ouro (Au)*
- *Platina (Pt)*
- *Paládio (Pd)*

3.4. Nanomateriais Biológicos

Foram procuradas aplicações de nanomateriais biológicos através de uma pesquisa de patentes em nanomateriais biológicos. A maior parte das patentes podem ser agrupadas do seguinte modo:

- Sistemas de auto-montagem

o peptídeos

o DNA

o Proteínas

- Atuadores
- Motores
- Sensores
- Distribuição de substâncias
- Filtragem específica
- Dispositivos de memória

Quase metade das patentes baseou-se em diferentes processos de imobilização, em lugar da automontagem com base nas propriedades da biomolécula. Podem classificar-se três estratégias diferentes, da seguinte forma:

1. Superfície não-organizada + automontagem de biomoléculas;
2. Superfície organizada + biomolécula;
3. Automontagem de biomoléculas + material inorgânico.

As biomoléculas podem ser péptidos, proteínas, DNA, lípidos ou combinações entre eles. Por exemplo, uma cadeia simples de DNA pode ser usada como marcador para imobilizar proteínas e péptidos num formato ordenado, para uma imobilização em superfícies revestidas por oligonucleótidos. Estas superfícies podem ser superfícies 2D, partículas 3D ou contas feitas de vários materiais, por exemplo, de vidro, sílica, polímeros e metais. Imobilização ordenada e direcionada pode ser vantajosa em biossensores,

micro / *nanoarrays*, *biochips* e materiais nano-compósitos que podem ser utilizados em aplicações tais como deteção e quantificação de genes, diagnósticos de vários compostos, analisando as interações proteína-alvo, proteómica, desenvolvimento de medicamentos e rastreio ou a utilização de enzimas catalíticas. As biomoléculas imobilizadas podem ser usadas para modificar as propriedades de superfície ou para introduzir uma funcionalidade adicional como atividade de ligação.

A maioria dos exemplos na literatura trata da cristalização 2D e auto-montagem 3D de proteínas e péptidos, em esquema de grade. Estas construções em 3D podem ser utilizadas como elementos estruturais ou funcionais, tais como peneiras moleculares, ou podem ser utilizadas para administração de substâncias. Os peptídeos podem formar diferentes tipos de nanoestruturas, como nano pilares, cristais, barras, fios, tubos, filamentos, fibras e *shells*. A auto-montagem da proteína ou péptido pode ser inserida como agente de atividade de ligação de um material semi-condutor ou um determinante antigénico para fins de imunização. As possíveis aplicações para materiais semi-condutores podem ser detetores óticos, sensores biológicos, telas de cristal líquido bem ordenadas, telas emissoras de luz e componentes de computadores em escala nanométrica. As moléculas de ácido nucleico podem ser utilizadas para formar dispositivos de nanoescala como resistores, capacitores, indutores, transístores, fios, interruptores, dispositivos de memória e recipientes em nanoescala para substâncias ou outros materiais. Também podem ser construídos filtros em nano-escala e peneiras moleculares. Além disso, conjuntos de surfactantes 3D ou lípidos podem ser utilizados na absorção de biomoléculas através das membranas celulares.

3.4.1. Tendências para nanomateriais biológicos

Uma das principais tendências para as moléculas biológicas é a automontagem molecular para produzir nanoestruturas para vários nano-dispositivos. Atualmente, uma grande quantidade de diferentes materiais e abordagens estão a ser estudadas. No entanto, parece que as aplicações bioanalíticas estão relativamente desenvolvidas. Este facto deve-se talvez ao grande investimento nos biossensores, há já algumas décadas, e que agora está a receber um novo impulso da nanotecnologia.

A utilização de biomoléculas no sector da energia tem sido, até agora, bastante limitada. Apesar de existirem, em princípio, possibilidades de aplicações (como o uso de complexos de colheita biológicos para captação de energia solar), os formatos ainda não estão muito compatíveis. Para estas aplicações serem produzidas, provavelmente dependeriam bastante de nanomateriais biológicos. Ultimamente, o enfoque tem estado em células de combustível para a utilização de reações de oxirredução química para a produção de eletricidade. Foi relatado algum sucesso destes dispositivos, que incluem biomoléculas. Neste caso, pode ser visto que o desempenho de tais dispositivos pode ser impulsionado por biomateriais nanoestruturados.

A maioria das aplicações está relacionada com a saúde e áreas médicas. Alguns exemplos típicos incluem matrizes (chips) para DNA em grande escala ou triagem de proteínas. A assimilação de substâncias é um outro exemplo bem estudado. Várias estruturas de auto-montagem de péptidos podem ser concebidos para libertar compostos sob condições específicas. No setor "materiais", são utilizados, principalmente, as propriedades de auto-montagem das biomoléculas.

A CEA-Leti, empresa que ajuda a preencher a lacuna entre a Investigação e a produção de nanotecnologias, transferiu a sua tecnologia patenteada Lipidots® Nanovector para Capsum Cosmetics [12]. A tecnologia da Lipidots (Figure 8a) corresponde a uma nanopartícula à base de lípidos com um núcleo oleoso, uma monocamada de fosfolípidos e um revestimento peguilhado. Uma das vantagens com esta nova tecnologia é o processo de fabricação que existe por trás - é simples, eficiente e permite grandes vendas do produto, sem a utilização de quaisquer solventes, tornando a Lipidots® um exemplo para empresas farmacêuticas e de cosmética, ajudando-as a melhorar o modo como os seus produtos são assimilados [12].

A tecnologia Lipidots® será importante para aquelas substâncias que não são facilmente solúveis, para fornecer um sistema de distribuição de substâncias altamente potentes, assegurando-se de que o agente reativo reage com tecidos específicos e não envolve tecidos saudáveis no corpo; e para substâncias que em breve terão uma patente expirada (i.e. para fornecer uma extensão da patente) [12]. A Aplicação cosmética/estética é apenas um dos grandes investimentos da Lipidots®; este método de transferência de tecnologia inovadora está a tornar-se um componente-chave para impulsionar o desenvolvimento pré-clínico do LipImage 851TM, um sistema de deteção de cancro de fígado. [12] A tecnologia Lipidots® vai ajudar a transportar este agente do cancro do fígado para as células malignas específicas (com foco em estágios iniciais do cancro de fígado). Algumas das aplicações adicionais da tecnologia Lipidots® são o diagnóstico *in vitro*, a fototerapia, imagens fluorescentes e vacinação (Figura 8b) [12].

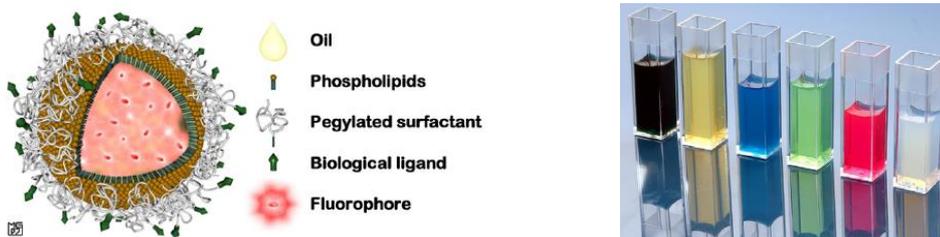


Figura 8 - a) Esquema Lipidots; b) Lipidots® nanopartículas lipídicas contendo vários corantes orgânicos para imagiologia molecular.

Alguns exemplos incluem matrizes biológicas para formação da organização 2D de nanopartículas semicondutoras. A automontagem é vista como uma via para a conceção de materiais com propriedades específicas, tais como materiais responsivos. O reconhecimento biológico de várias moléculas (tais como a interação antigénio anticorpo) podem ser utilizados para construir nanomateriais com seletividade específica de permeação. Vários dos materiais biológicos que têm propriedades interessantes são compósitos nanoestruturados que envolvem biomineralização. Exemplos destes materiais que os cientistas tentam duplicar incluem osso, dentes ou conchas de moluscos.

Para os materiais que requerem ação mecânica, muitos grupos têm vindo a estudar máquinas moleculares biológicas. Prevê-se que os motores biomoleculares sejam capazes de fazer parte de materiais como: linhas de montagem moleculares, construção de nano-redes ou como parte de materiais adaptativos. Algumas das possibilidades que estão a ser apontadas baseiam-se em proteínas, tais como:

- redes de actina;

- motores kinesin
- motores de miosina
- motores síntese de ATP

3.4.2. Lista de nanomateriais biológicos relevantes para aplicações industriais

Materiais à base de proteínas

- Materiais de auto montagem:
 - Proteínas que formam estruturas 2D:
 - *Proteína S-layer*
 - Hidrofobinas
 - *Chaperones*
 - Automontagem com base em interações avidina-biotina, interação barnase-barstar, etc.
 - Nanocontentores
- Unidades funcionais de proteínas:
 - Bacteriorodopsina
 - Nanoporos
 - Proteínas de reconhecimento molecular
 - *anticorpos, anticorpos de cadeia única*
 - *reconhecimento molecular específico*
 - *proteína anticongelante*
 - Comutação de proteínas conformacionais
 - *proteína periplasmática de ligação de carboidratos, calmodulin*
 - Nano-motores biológicos
 - *Kinesin*
 - *Actina-miosina*
 - Enzimas de interação *DNA*

- Síntese ATP

PÉPTIDOS

- Automontagem de materiais à base de péptidos:
 - Péptidos nanosestruturados (nanopilares, cristais, hastes, fios, tubos, filamentos, fibras e cascas)
 - Nanocontentores
 - Nanofio metálico
 - Modelos de péptidos para a formação de partículas de silício
- Péptidos para reconhecimento molecular
 - Péptidos para reconhecimento de superfícies de metal, nanotubos de carbono
- Modelos para formação de péptidos
 - Nanofios de metal, partículas de silício

CARBOHIDRATOS

- Celulose cristalina
- Lectinas para reconhecimento molecular

PARTÍCULAS DE VÍRUS

- Materiais estruturados utilizando vírus como componentes estruturais

LÍPIDOS

- Nanocontentores e Liposomas
- Bicamadas lipídicas como suporte ou modelo para automontagem

DNA

- Reticulados 2D DNA
- Redes 3D
- Estruturas híbridas de DNA e proteína
- Modelos DNA:
 - *Nanofios*
 - *Dispositivo DNA Nanomecânico*

COMPÓSITOS

o Magnetossomas

o ferritina

o Compósitos Ca-biomolécula

3.5. Nanopolímeros

Hoje em dia, os polímeros são aplicados em substâncias, embalagens, transportadoras cujo objetivo é substituir outros materiais utilizados pelo Homem. A nanotecnologia tem já grande impacto na introdução de novos produtos em todo o mundo, em diversos setores da indústria. Muitos destes novos produtos baseiam-se em alterações de propriedades de material que podem ser alcançadas por incorporação de ingredientes, em nanoescala, em sistema polimérico. Quando a nanopartícula se torna um grande tópico na melhoria das propriedades mecânicas do polímero, é uma combinação natural em espuma microcelular. A maioria dos nanopolímeros estão num estágio inicial de desenvolvimento de mercado, e as aplicações descritas estão muitas vezes ainda em fase de investigação e desenvolvimento.

3.5.1. Tendências para nanopolímeros

As nanopartículas podem ser um agente de nucleação ideal e até mesmo a dispersão pode gerar volume de interfacial como núcleo para a morfologia microcelular. Este polímero nano-microcellular poderia ser um ótimo produto com uma relação desempenho / peso impressionante; excelentes propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Os nanopolímeros são um dos nanomateriais mais importantes para o futuro e têm aplicações na medicina, ciência dos materiais e energia.

As nanofibras, nanofibras ocas, nanofibras de núcleo *core-shell*, e nanobastões ou nanotubos produzidos têm grande potencial para uma ampla gama de aplicações, incluindo catálise homogénea e heterogénea, sensores, aplicações de filtros e optoelectrónica. A **Tabela 3 – Visão geral das aplicações de nanofibras de polímeros**

Tabela 3 – Visão geral das aplicações de nanofibras de polímeros [13].

Nanosensor	Roupa de proteção militar	Aplicações das ciências da vida	Máscara de pele cosmética	Filtro	Estrutura da Engenharia dos tecidos	Outras aplicações industriais
Térmico	Vestuário de impedância mínima	Agente distribuidor de substâncias	Limpeza de pele	Filtração líquida	Membranes for skin	Micro/Nano dispositivos eletrônicos
Piezoelétrico	Recolha de aerossóis	Dispositivos hemostáticos	Cicatrização da pele	Filtração gasosa	Tubos para vasos sanguíneos	Dissipação eletrostática
Bioquímico	Gases anti-bioquímicos	Curativos	Terapia da pele	Filtração molecular	Estruturas ósseas 3D e regeneração de cartilagem	Proteção da interferência eletromagnética
Químico Fluorescence						Dispositivos fotovoltaicos (célula nano-solar) Dispositivos LCD Materiais ultraleves para naves espaciais Catálise eficiente e funcional

As nanopartículas de polímeros são unidades poliméricas em nanoescala, sendo utilizados em sistemas de assimilação/distribuição de substâncias ou como material de enchimento nos compósitos com matriz. As fibras *core shell* de nano partículas com núcleos líquidos e cascas sólidas podem ser usadas para prender objetos biológicos tais como proteínas, vírus ou bactérias, em condições que não afetem as suas funções. Os dendrímeros são moléculas ramificadas semelhantes aos polímeros cuja forma e tamanho podem ser controladas com precisão, exibindo excelentes propriedades como o baixo índice de polidispersão, elevada massa molecular, núcleo hidrofóbico e periferia hidrofílica. Os dendrímeros têm sido utilizados como veículos de assimilação de substâncias por por diferentes meios e para outras aplicações biomédicas.

3.5.2. Lista de nanopolímeros relevantes para aplicações industriais

Os nanopolímeros são uma nova área na ciência dos materiais, na qual é difícil fazer uma classificação dos materiais. A lista seguinte é uma aproximação preliminar.

- ESTRUTURAS DE AUTO-MONTAGEM:

o Lamelar

- o Lamelar esférico*
- o Lamelar cilíndrico*
- o Cilíndrico lamelar*
- o Esférico lamelar*
- o Estruturas de auto-montagem unitárias*

• **ESTRUTURAS SEM AUTO-MONTAGEM:**

- o Dendrímeros*
- o Polímeros hiper-ramificados*
- o Escobas poliméricas*
- o Nanofibras*
- o Polifosfazeno*
- o Nanotubos poliméricos*
- o Nanocápsulas*
 - Eudragit: poly (methacrylic acid-co-methylmethacrylate)
 - P(MAA-g-EG): poly (methacrylic-g-ethylene glycol)
 - HPMC-AS: hydroxypropylmethylcellulose acetate succinate
- o Materiais porosos*
 - Polystyrene-block-poly (4-vinylpyridine) (PS-block-P4VP)
 - Poly(β -methylstyrene)-block-poly(2-vinylpyridine) (PMS-b-P2VP)
 - Poly (2-vinylpyridine) (PVP)
 - PS-PVP nanocamadas híbridas
- o Nano-objetos*

• **OBTENDO NANOESTRUTURAS EM SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS: NANOLITOGRAFIA**

- o Nanoimpressão*
- o Litografia ligeira*
- o Litografia por feixe de elétrões*
- o Litografia de caneta por imersão*

3.6. Nanovidros

As nanotecnologias e as tecnologias fotônicas têm potencial para sistemas de comunicação e informação altamente eficientes, tanto para o setor da defesa como para aplicações comerciais. A nano-ótica, uma combinação recentemente surgiu dessas tecnologias, abre novos horizontes na fotônica, com uma infinidade de novos fenômenos, novos materiais, novos projetos e novas aplicações atrativas. Muitos problemas dos materiais, relacionados com o desempenho em engenharia fotônica e que não podem ser resolvidos hoje devido às limitações das propriedades dos materiais naturais utilizados, têm potencial para serem resolvidos com sucesso amanhã, devido ao surgimento e recente progresso da nanociência, dos nanomateriais e das nanotecnologias.

A tecnologia ótica é a tecnologia base da Olympus, que foi incorporada com sucesso em câmaras digitais, binóculos, endoscópios, discos óticos, e uma série de outros produtos. Ao mesmo tempo, a Olympus acumulou enorme conhecimento e experiência no processamento de nanoprecisão e na tecnologia de medição para o processamento de lentes de alto desempenho. Outras inovações baseadas em MEMS (sistemas micro-eleto-mecânicos) incluem dispositivos de medição ao nível molecular e espelhos de digitalização com capacidade de nanoposicionamento. Esta tecnologia tem sido bem-sucedida no uso de amostras de tecido, ADN e material genético em Nanobiologia. No Japão e no exterior tem sido feita pesquisa de ponta, fundindo nano ótica, nanomateriais e nanodispositivos de modo a criar nanoestruturas com novas funções e, seguidamente, a pesquisa recai no modo como elas podem ser aplicadas em dispositivos biosensores.

Os dispositivos atuais correspondem às aplicações iniciais de *Single Open Endeds (SOEs)* mas as possibilidades continuam a expandir-se em várias direções. A funcionalidade de blocos de construção com base em SOE será introduzida tanto como chips como dispositivos embalados. A funcionalidade SOE abrange polarizadores, divisores de feixe de polarização / combinadores, filtros, fotodetectores e dispositivos fotônicos de *bandgap*. O controlo dinâmico de comutação e afinamento também é possível.

A integração monolítica dos *Single Open Endeds (SOEs)* pode ser alcançada pelo empilhamento de camadas SOE para criar efeitos óticos agregados. A nano-impressão litográfica permite estratificação direta sobre *Single Open Endeds (SOEs)* sem recorrer a técnicas de laminação, combinando-as com camadas óticamente ativas e permitindo a construção de circuitos de controlo óticos, resultando em componentes óticos "on-a-chip" complexos. A integração das SOE já foi demonstrada através da combinação de filtros com matrizes fotodetectoras para criar *loops* dinâmicos de *feedback* ótico.

Uma vez que as *Single Open Endeds (SOEs)* são auto-compatíveis e conseguidas através da fabricação à escala *wafer* com diferenças relativamente pequenas de dispositivo para dispositivo, existem meios para implementá-las.

A microscopia ótica de *near-field* revela-se bastante promissora para alcançar uma resolução ótica sub-comprimento de onda. Os modelos teóricos de imagens NSOM são essenciais para utilizar NSOM para metrologia nanoescala. As ferramentas computacionais para modelar e interpretar imagens NSOM, incluindo a diferença finita e as abordagens de elemento, as técnicas de expansão de modo e as técnicas de dispersão, serão integradas num pacote computacional geral para melhor explorar cada técnica.

As aplicações específicas irão incluir design de ponta e otimização, a digitalização dos campos evanescentes por pequenas pontas de metal, diagnóstico por imagem para guias de onda óticas, e engenharia local em nanoescala, de guias de onda óticas.

A modelagem nano-ótica de nanoestruturas óticas continuará a identificar e a conceber estruturas ideais para utilização em computação quântica e comunicação ótica intradispositiva local. Os materiais de nanotecnologia, como vidros, cristais, e amorfos têm uma aplicação direta em ótica. A resposta ótica destes materiais em formato de nanoestrutura tem contribuído para a nano-ótica. A nano-ótica é um ramo da ótica que descreve os fenómenos que ocorrem quando a luz interage com as nanoestruturas. Ou seja, as nanoestruturas são partículas de matéria que ou são muito pequenos em si ou exibem características de dimensões sub-comprimento de onda de alguns nanómetros. Pequenas partículas, pontas afiadas, moléculas individuais ou átomos, e pontos quânticos semicondutores são apenas alguns dos exemplos que se enquadram nessa categoria. A maior descoberta da nano-ótica é que os campos óticos fortemente reforçados e espacialmente confinados pode existir em certas condições nas imediações da matéria-nano. A compreensão e exploração destes efeitos terá um grande impacto no futuro da tecnologia ótica, pois influenciará fortemente áreas tão importantes como a microscopia ótica de alta resolução, o armazenamento de dados óticos, a ótica não-linear e a comunicação ótica.

O progresso recente na nano-ótica e na nano-fotónica baseia-se fortemente na compreensão cada vez maior de como ajustar as propriedades da matéria-nano, ou seja, a sua forma geométrica e composição material, e como manipular a luz incidente de modo a alcançar os efeitos desejados, como a extrema melhoria de campo local ou controlo do fluxo da luz em dimensões sub-comprimento de onda. Do mesmo modo, as técnicas modernas de processamento de materiais na escala nanométrica, tais como moagem de alta resolução direcionada em feixe, tornam-se mais amplamente disponíveis, e podem ser criadas novas e mais complexas estruturas de materiais (protótipos). Existe uma série de artigos sobre este tópico que analisam a obtenção de um melhor controlo sobre os diversos campos da nano-ótica.

3.6.1. Tendências dos nanovidros

A atual tendência para a nanociência e nanotecnologia torna necessário abordar as questões fundamentais da ótica em escala nanométrica. A interação da luz com a matéria presta informações exclusivas sobre as propriedades estruturais e dinâmicas de matéria e revelam-se de grande importância para o estudo das nanoestruturas biológicas e de estado sólido. Em geral, a ótica *near-field* e a nano-ótica abordam as questões fundamentais da ótica à escala nanométrica no campo da tecnologia e das ciências básicas. O lado tecnológico é representado por temas como nanolitografia e o armazenamento de dados óticos de alta densidade, enquanto temas como interações átomo / fótons na ótica de *near-field* são representativos no que diz respeito às ciências básicas. A microscopia ótica e a espectroscopia são bastante importantes, procurando interagir seletivamente com nanoestruturas e sondando as suas propriedades físicas em escala nanométrica.

Podem ser considerados três ramos:

- Caracterização de dispositivos óticos para o estudo das propriedades óticas de novos materiais (microscópios *near-field*: AFM, confocal, microscopia ótica *near-field*, microscopia de túnel);
- Produção de nanoestruturas por métodos óticos (nanolitografia);
- Tratamento de materiais através de ferramentas laser (processo de ablação).

A caracterização de dispositivos óticos poderia ser microscopia luminescente de tunelamento de eletrões para a caracterização multifuncional e em espaço real de nanoestruturas semicondutoras. A evolução temporal da microscopia luminescente apresenta bastantes vantagens sobre a transmissão convencional e a microscopia de fluorescência. Para além do aumento da sensibilidade inerente à microscopia luminescente, o tempo de resolução oferece a possibilidade de modular a fluorescência de curta duração que emana de cromóforos biológicos.

A nanolitografia para métodos de produção é a tecnologia mais comum para produzir materiais nanoestruturados. Atualmente, existem duas tecnologias principais: a gravura íon e feixe de eletrões, mas outros, como a litografia ultravioleta extrema (EUVL) e métodos baseados em campos evanescentes, estão agora a ser considerados como muito boas alternativas na área de litografia. A EUVL usa radiação ultravioleta extrema com um comprimento de onda na gama dos 10 - 14 nm, para levar a cabo a proteção de imagem. Atualmente, e nas últimas décadas, as técnicas litográficas de projeção ótica são utilizadas na produção de grandes volumes de circuitos integrados.

As ondas evanescentes são utilizadas na litografia para substituir muitos outros materiais, utilizando a situação de reflexão para gravar à escala manométrica.

No tratamento do material a tecnologia de superfície com configurações de revestimentos tem uma relevância extrema. Os novos materiais são desenvolvidos para garantir a configuração de proporção em escala nanométrica, quando é necessário gravar por meio de técnicas litográficas. A ablação a laser é uma ferramenta promissora para criar micro e nano-estruturas em polímeros. Devido a vários inconvenientes (ou seja, limiares de alta ablação, taxas de ablação baixas) só é usada num número limitado de aplicações industriais (ou seja, perfuração de bicos para impressoras a jato de tinta e perfuração de furos para módulos multi-chip).

Outras tecnologias emergentes descobertas são a Litografia Dip-Pen, a utilização de pena de escrever para escrever motivos nanoestruturados, e materiais hidrofóbicos. Ambos podem ser usados em superfícies microflúidicas e de interface para dispositivos óticos maciços (espelhos, arquitectura, iluminação, etc).

3.6.2. Lista de nanovidros relevantes para futuras aplicações industriais

Os seguintes materiais nano-óticos são levados em consideração:

- Vidros metálicos
- Electrocrômicos
- Nano-Resist para tecnologias litográficas
- Vidros nanoporosos

o Microporos menores que 2 nm de diâmetro

o Mesoporos entre 2 e 50 nm

o Macroporos maiores que 50 nm

- Materiais de vidro nanocanal
- Vidros fotônicos

3.7. Nanocerâmicas

Embora os produtos relacionados com a nanotecnologia já estejam no mercado (cerâmica feita de nanomateriais de óxido, substâncias que filtram a luz, pigmentos de efeito, revestimentos, camadas de armazenamento de dados, etc.), a maioria das áreas estão ainda em fase de investigação. Ainda assim, a qualificação de mercado levada a cabo por analistas e especialistas tem sido vaga e cheia de discrepâncias. No entanto, esperam-se aplicações relevantes para o mercado nas áreas de ótica, engenharia de precisão, análises, química, engenharia automotiva e mecânica, gestão de materiais e engenharia médica, farmacêutica e biologia.

A análise do estado da arte da cerâmica, identificação de vantagens e comparação dos vários métodos de produção de nanopartículas permitem a conclusão de que, para os nanopós, as oportunidades comerciais realistas existem principalmente naquelas áreas onde os materiais com combinações de propriedades novas ou pelo menos com notável melhoria das propriedades tribológicas, mecânicas ou de corrosão podem ser produzidos. Tomar consciência do potencial do mercado só será possível se os seguintes pré-requisitos básicos forem cumpridos:

- Os pós reproduzíveis com propriedades constantes e preços aceitáveis devem ser produzidos não só numa menor escala mas também à escala comercial;
- O processamento de pó, a formação estrutural e a produção de materiais deve ser controlável.

A análise das atividades de investigação em todo o mundo revelou que tanto o financiamento público da investigação básica e da investigação relacionada com a aplicação específica e desenvolvimento para o fabrico de produtos comercializáveis e os fundos de capital de risco para a criação de *startups* e *spin-offs*, são necessários. Reconhece-se também que o financiamento público e o aumento do orçamento para a nanotecnologia cerâmica - especialmente nos EUA, Europa e Japão - permitem uma base sólida para competitividade futura a ser definida, uma vez que a competitividade e a base tecnológica necessárias dependem da disponibilidade de capital e de recursos humanos.

Os avanços significativos em quase todas as áreas da tecnologia só podem ocorrer se estruturas cada vez menores e sistemas cada vez mais complexos, compostos pelo maior número possível de materiais, estiverem disponíveis. Os especialistas e analistas conseguem ver grande potencial na cerâmica funcional e de alto desempenho e, em parte devido às altas taxas de crescimento anuais desses materiais. Para a expansão e abertura de novos campos de aplicação, no futuro, essas cerâmicas terão de exibir novos perfis de propriedades. Através da utilização de nanopartículas, as atuais desvantagens das cerâmicas - especialmente a grande fragilidade (baixa resistência à fratura) - que são geralmente resistentes a altas temperaturas e que resultam numa baixa tolerância a defeitos de materiais cerâmicos e de peças, podem ser minimizados.

O enfoque foi colocado na cerâmica não óxida e nanopós não óxidos em nanoescala a qual, contrariamente aos nanopós óxidos, não estão atualmente disponíveis em escala comercial. As razões prendem-se especialmente com a necessidade de:

- Métodos de produção de baixo custo para a preparação de pó desaglomerado de qualidade constante e distribuição de tamanho de partículas (uma barreira significativa para um maior desenvolvimento em muitas áreas);
- Adaptação, redesign e desenvolvimento de tecnologias de produção inovadoras;
- Cooperação contínua entre todos os elos da cadeia de valor acrescentado, ou seja, dos fornecedores de matérias-primas aos fabricantes de pós, cerâmica e peças para o utilizador, bem como os fornecedores de tecnologia e institutos de pesquisa.

As peças-chave de amostras futuras para o trabalho com não óxidos são um rolamento de esferas para nitreto de silício e uma matriz de desenho para carbonitreto de titânio. As análises de mercado, entrevistas de pesquisa e especialistas revelaram as seguintes tendências, especialmente para a cerâmica e materiais duros:

- Devido aos preços relativamente altos do pó e às dificuldades de processamento, as aplicações de nanopós estão focadas principalmente em filmes ou componentes de materiais compósitos, nas quais os nanopós produzem efeitos específicos. No entanto, além de ser utilizado na forma de pó como enchimentos, agentes espessantes, materiais de isolamento e de materiais de suporte em farmácia e medicina, por exemplo, as partículas ultrafinas são cada vez mais utilizadas como materiais cerâmicos compactos. As aplicações não são orientadas apenas para filmes finos e ultrafinos - eles também são destinadas a materiais de sensores, membranas e catalisadores, cerâmicas Al₂O₃ transparentes e

cerâmicas superplásticas, apenas para citar alguns. Os nanopós podem, além disso, desempenhar um papel em polímeros transparentes como absorvedores de UV ou de barreiras de difusão, ou podem ser utilizados para obter propriedades magnéticas ou dielétricas específicas em polímeros.

- Cada vez mais proeminente é o uso de nanopartículas para reduzir a temperatura de sinterização e produzir materiais que possuam estruturas de tamanho submicrométrico. A utilização destas estruturas permite que determinadas propriedades, tais como a dureza e comportamento ao desgaste, possam ser melhoradas, que o processo de sinterização e a estrutura resultante sejam desacoplados um do outro e que materiais compósitos de não-equilíbrio sejam sintetizados.
- O mercado cujo potencial está no futuro mais distante (e que atualmente detém o menor tamanho de mercado) é representado pelos nanomateriais reais, ou seja, materiais que possuem estruturas em nanoescala após serem sinterizados. Estes materiais colocam expectativas extremamente altas na tecnologia de pó, processamento e sinterização. A curto prazo, prevê-se que um crescimento considerável ocorra, especialmente na área de materiais compósitos em que um componente é nanocristalino.
- Os mercados mencionados só podem ser desenvolvidos desde que exista um método reproduzível para produzir nanopós desaglomerados possuindo distribuições de tamanho de grãos. Este método tem sido parcialmente realizado numa escala comercial para certos pós de óxido (por exemplo, SiO₂, TiO₂); os nanopós monóxidos ainda precisam de ser produzidos em escala adequada.
- Para que a nanocerâmica seja produzida com sucesso a partir de pós, o processamento do pó (desaglomeração, formação de baixo defeito) deve ser controlável. Ao longo dos últimos anos, tem sido adquirido um conhecimento básico e foram estabelecidos os alicerces para novas tecnologias (por exemplo, os chamados métodos coloidais de produção de materiais cerâmicos).
- Um dos pré-requisitos para a redução do crescimento de grãos é uma distribuição de tamanho de grão extremamente estreito – o que atualmente está longe de ser feito. Não é possível atualmente determinar se as melhorias na tecnologia de sinterização (microondas sinterização, SPS, etc.) podem resultar numa redução no crescimento dos grãos e permitir que estes processos sejam implementados comercialmente.

A Figura 9 mostra uma janela nanocerâmica patenteada de película nano-cerâmica chamada Huper Optik®. A Huper Optik® consiste num avançado revestimento cerâmico de multi-camadas que repele o calor, baixa a refletividade e possui uma durabilidade incomparável, enquanto a maioria das películas convencionais repele o calor de forma limitada [14]. Com a redução do calor insuportável, as películas Huper Optik® arrefecem o veículo de forma mais eficiente e reduzem o consumo de combustível. Os ocupantes também são protegidos contra os raios ultra-violeta nocivos para os olhos e pele. Para além de melhorar o conforto geral, as películas de alta performance oferecem controlo de escurecimento e prolongam também a vida do interior do veículo [14].



Figura 9 - Hüper Optik® - Película nano-cerâmica para aplicação em vidros para-brisas [14].

3.7.1 Tendências para nanocerâmicas

As tendências individuais listadas mostram a crescente importância da nanotecnologia e, principalmente, a produção reprodutível de nanopós de qualidade suficiente como sendo a chave para a promoção e aplicação mais ampla destas tecnologias. Os nanopós de óxido encontram-se já a ser produzidos em escala comercial para diversas aplicações (pigmentos, materiais de isolamento, etc.), e a procura por produtos de nanopós de monóxido que tiram partido dos benefícios das propriedades aqui demonstradas está a aumentar.

3.7.2 Lista de nanocerâmicas relevantes para aplicações industriais

Produtos já em utilização:

- Tungsten carbide

Produção massificada de pós em curso:

- Alumina
- Zirconia
- Titania
- Silica
- Zinc oxide

Pós desenvolvidos, pesquisa básica e aplicações precoces:

- Silicon nitride

- Magnesia
- Ferric oxide
- Ceria
- Hydroxyapatite (HAP)
- Yttria
- Silicon carbide
- Boron nitride

Pós comercialmente disponíveis em quilogramas:

- TiC
- Amorphous silicon nitride
- AlN, TiN, ZrN, TiCN_{1-x}, ZrCN_{1-x}, MgAl₂O₄
- Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-AlN, Si₃N₄-ZrN, AlN-TiN, AlN-ZrN
- Si₃N₄-Y₂O₃, Si₃N₄-MgO, AlN-Y₂O₃
- ZrO₂-Y₂O₃, ZrO₂-MgO, ZrO₂-Al₂O₃, YBa₂Cu₃O_{7-x}
- TiCN_{1-x}-Fe, Ni

4. Produção e manipulação de nanomateriais

Os processos de síntese são tão vastos como o número de diferentes nanomateriais existentes. Alguns podem até mesmo ser produzidos através de vários processos de sinterização. As nanopartículas podem ser produzidas por meio de moagem, de pirólise de chama, ablação por laser; películas finas por deposição química de vapor; nanotubos de carbono por ablação a laser, eletrólise; grafeno por esfoliação e clivagem; fulerenos por vaporização de carbono, apenas para citar exemplos discretos de materiais e processos. Como acontece com qualquer campo emergente, surge uma grande quantidade de informação desconexa, muitas vezes dispersa por várias disciplinas. No entanto, o progresso dependerá da interação entre a ciência fundamental e os campos de aplicação.

A auto-montagem é uma abordagem sintética poderosa para a criação de materiais avançados de blocos de construção de nanopartículas. É o processo pelo qual as subunidades moleculares se organizam espacialmente para formar estruturas supra-moleculares bem definidas, apesar das interações não covalentes entre elas. No entanto, controlar o tamanho e forma das partículas durante a síntese é ainda um grande desafio. Apesar disso, foram desenvolvidos alguns métodos de químicos no estado físico e sólido para fazer semicondutores nanométricos (pontos quânticos), nanofios metálicos, nano-cintos e nano-pontos [15-17].

Existem vários métodos de preparação de nanopartículas. Duas formas comuns são o desgaste e a pirólise. No atrito, as partículas em escala macro ou micro são fisicamente moídas num moinho de bolas, um moinho de bolas planetário, ou qualquer outro mecanismo de redução de tamanho. As partículas resultantes são analisadas para recuperar as nanopartículas. É um processo no qual os princípios físicos da força centrífuga, força de arrasto e a gravidade são equilibradas para gerar um método de alta precisão da classificação de partículas de acordo com o tamanho ou densidade. No processo de pirólise, um precursor orgânico (líquido ou gasoso) é forçado através de um orifício, a uma pressão elevada, e queimado. Da cinza resultante recuperam-se nanopartículas de óxido.

Os plasmas térmicos também podem entregar a energia necessária para evaporar pequenas partículas de tamanho micron. A temperatura dos plasmas térmicos é da ordem dos 10000 ° C, de modo que o pó sólido evapora facilmente. No exterior da região de plasma, o arrefecimento provoca a formação de nanopartículas.

Algumas técnicas de síntese de nanopartículas adicionais incluem o processamento de sono-química, processamento de cavitação e de processamento de micro-emulsão. A sono-química envolve um processo de cavitação acústica que gera um transiente e localiza a zona quente com gradientes de temperatura extremamente alta e de pressão. Estas mudanças bruscas de temperatura e pressão auxiliam a destruição do precursor de sono-química (por exemplo, solução organometálica) e a formação de nanopartículas. Esta técnica pode ser utilizada para produzir um grande volume de material para aplicações industriais [18].

4.1 Síntese de nanotubos de carbono

Atualmente, existem inúmeras maneiras de fazer nanotubos de carbono. O método de Arco, o método de laser, o método de CVD, moagem de bola, síntese da difusão da chama, eletrólise usando a energia solar, o tratamento térmico de um polímero e pirólise sólida de baixa temperatura são alguns dos vários processos que podem ser utilizados para fabricar nanotubos de carbono. Embora muitos métodos tenham sido desenvolvidos para sintetizar as MWCNTs e SWCNTs, apenas os três primeiros métodos, que são a descarga de arco elétrico, ablação a laser e CVD são amplamente adotados.

A técnica mais utilizada para produzir nanotubos é a descarga de arco elétrico, a mesma usada para preparar moléculas de fulereno [19]. Na verdade, os nanotubos de carbono foram encontrados pela primeira vez durante o exame de materiais de fulereno produzidos pela técnica de arco [19]. O princípio deste método baseia-se numa descarga de arco elétrico gerado entre dois eléctrodos de grafite, sob uma atmosfera inerte de hélio ou argon [19]. A variação dos parâmetros do processo, tais como o fluxo, a pressão do gás, e a concentração de metais é necessária para obter o maior rendimento de nanotubos de carbono, tanto em tubos de parede simples ou tubos de paredes múltiplas [20]. As estruturas dos nanotubos produzidos são geralmente tubos curtos com diâmetros que variam 0,6-1,4 nm e 10 nm de diâmetro MWCNTs, e este método é relativamente fácil de ser implementado e 30% de rendimento será obtido [20]. O teor de impurezas em nanotubos de carbono produzidos é maior em comparação com outros métodos, e a consistência da forma, de parede, e os comprimentos dos tubos são um tanto aleatória [20]. Atualmente, existem várias variações relativamente a este processo. Por exemplo, a Figura a mostra uma versão mais recente do método da descarga de arco [21]. Duas hastes de grafite agem como eléctrodos: cátodo negativo e ânodo positivo. O ânodo evapora para formar fulerenos e CNTs que são depositados sob a forma de fuligem por todas as paredes da câmara. Uma pequena parte do material evaporado das hastes de grafite também é depositado no substrato do cátodo, composto por uma variedade de produtos de carbono incluindo fuligem, material de fulereno e nanotubos de carbono de paredes múltiplas [21]. A Figura b mostra o esquema da descarga de arco para produção de CNTs [20]. Inicialmente os dois eléctrodos mantêm-se independentes. São mantidos numa câmara de vácuo à qual é adicionado um gás inerte. [20]. O gás inerte aumenta a velocidade da deposição do carbono. Assim que a pressão estabilize, a fonte de energia é acionada (cerca de 20 [V]).

O eléctrodo positivo é então gradualmente aproximado do negativo para atingir o arco elétrico. Os eléctrodos ficam bastante quentes e forma-se um plasma [20]. Uma vez que o arco estabiliza, as hastes são afastadas cerca de um milímetro, enquanto os CNT são depositados sobre o eléctrodo negativo. Uma vez que o comprimento específico é atingido, o fornecimento de energia é cortado e a máquina é deixada arrefecer. As precauções necessárias para estes importantes parâmetros são; (1) O controlo da corrente de arco e (2) a seleção ideal da pressão do gás inerte na câmara [20].

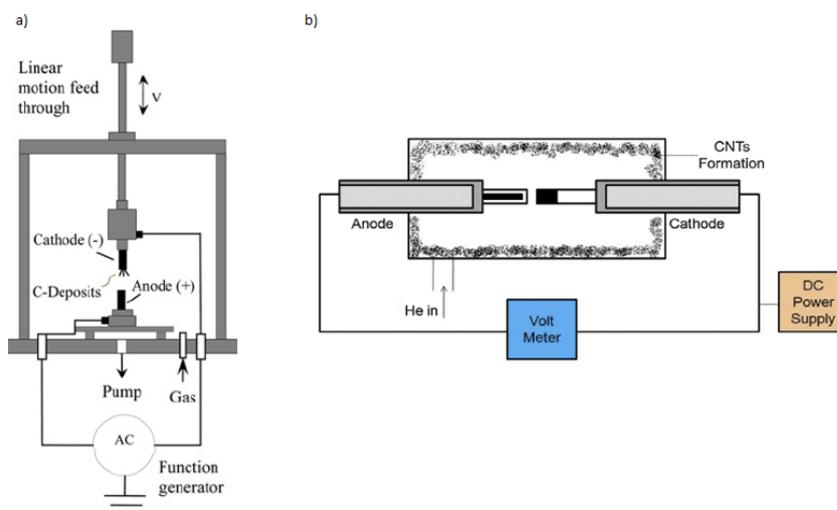


Figura 10 - Esquema: a) da mais recente versão de descarga de arco para produzir CNTs [21]; b) de descarga de arco para produzir CNTs, adaptado de Ebbesen *et al.* [20]

O método de ablação a laser é a segunda técnica de produção de nanotubos de carbono, muito útil e eficaz [22]. Este processo é conhecido por produzir nanotubos de carbono, com a mais alta qualidade e de alta pureza de paredes únicas [22]. A ablação por laser foi a primeira técnica utilizada para gerar fulerenos em aglomerados. Neste processo, uma porção de grafite é vaporizada por irradiação laser numa atmosfera inerte [22]. Isto resulta em fuligem contendo nanotubos que são arrefecidos nas paredes de um tubo de quartzo. Dois tipos de produtos são possíveis: nanotubos de carbono de paredes múltiplas ou nanotubos de carbono de parede única. Neste processo, a purificação por gasificação também é necessária para eliminar o material carbonáceo [22]. O efeito da gasificação depende do tipo de reagente utilizado.

A primeira produção de nanotubos de alta qualidade de parede única foi conseguida por Smalley e colaboradores [22]. Da mesma forma, o método de ablação a laser sofreu várias modificações ao longo do tempo. A Figura 1a mostra um alvo de grafite colocado no meio de um tubo de quartzo longo, montado num forno de temperatura controlada [19]. Depois de esvaziar o tubo selado, a temperatura do forno é aumentada para 1200 °C [19]. O tubo é então enchido com um gás inerte e um feixe de laser é direcionado sobre o alvo de grafite através duma lente circular [19]. Os raios laser preparam toda a superfície do alvo para obter uma face lisa e uniforme para a vaporização. A vaporização a laser produz espécies de carbono, que são arrastadas pelo gás que flui a partir da zona de alta temperatura e depositadas num coletor cónico de cobre, arrefecido a água [19].

A Figura 11b mostra a configuração do forno de laser, que é constituído por um forno, um tubo de quartzo com janela, um composto de carbono alvo com metais catalíticos, um reservatório de água arrefecida, e sistemas de caudal para que o gás tampão possa manter a pressão constante e débitos de caudal [20]. Um feixe de laser (tipicamente um laser de CO₂ ou YAG) é introduzido através da janela e focado no alvo localizado no centro da fornalha. O alvo é vaporizado a alta temperatura do gás tampão e forma SWCNTs [20]. Os SWCNTs produzidos são transportados pelo gás tampão para o reservatório, onde

são recolhidos. A superfície de vaporização é mantida o mais fresca possível, através da alteração do ponto de focagem ou movendo o alvo [20].

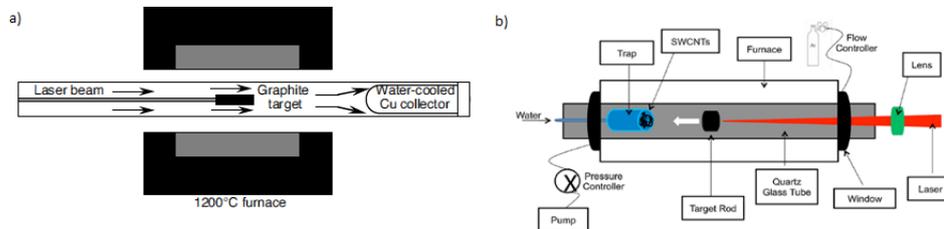


Figura 11 - a) Representação em esquema do dispositivo do forno de vaporização a laser [19]; b) Diagrama do dispositivo da fornalha a laser para produção de CNTs, adaptado de Ando *et al.* [20].

Tanto a descarga de arco como a ablação a laser produzem alguns dos nanotubos da mais alta qualidade, apresentando no entanto as seguintes desvantagens que limitam a sua utilização em processos industriais de grande escala [20].

1. Ambos são métodos extensivos de energia, os quais requerem uma grande quantidade de energia para a produção de arco ou a laser, utilizados nos processos de ablação. Esta enorme quantidade de energia não só é impossível, como também não é economicamente viável para produção em larga escala;
2. Ambos os métodos necessitam de carbono sólido / grafite como alvo que tem de ser evaporado para produzir nanotubos. É difícil de obter grande quantidade de grafite para ser usada como alvo em processo industrial, o que limita a sua exploração como processo de grande escala;
3. Ambos os processos produzem nanotubos de forma altamente emaranhada, à mistura com a forma indesejada de carbono ou catalisadores. Assim, os nanotubos de carbono produzidos por estes processos requerem purificação para obter formas purificadas e organizadas. Estes processos de refinamento são difíceis e caros;
4. A temperatura de produção de ambos os métodos é maior do que em outras produções de CNT. Como resultado, a limpidez e a perfeição dos nanotubos de carbono produzidos em arco são geralmente elevados, e o rendimento também é maior do que com outros métodos;
5. Os subprodutos, no caso das técnicas de descarga de arco e ablação a laser são os fulerenos, poliedros de grafite com partículas metálicas incorporadas, e carbono amorfo.

A síntese de deposição de vapor químico (CVD), baseia-se no craqueamento de moléculas de carbono gasoso (metano, monóxido de carbono ou acetileno) em carbono atómico reativo, espalhando-se em direção ao substrato aquecido, revestido com catalisador (geralmente um metal de transição de primeira linha, tais como Ni, Fe ou Co) onde se liga, e formam-se nanotubos de carbono [23]. Podem conseguir-se Excelente alinhamento, bem como o controlo do posicionamento em escala nanométrica, diâmetro e taxa de crescimento [23]. A escolha do catalisador de metal adequado pode controlar a produção tanto de

nanotubos de parede única ou paredes múltiplas [23]. A síntese DCV de nanotubos de carbono é essencialmente um processo em duas etapas que consiste na preparação do catalisador seguido pela síntese dos nanotubos [23]. O catalisador é geralmente preparado pela deposição de um metal de transição sobre um substrato e, em seguida, utilizando uma corrosão química ou de recozimento térmico para induzir a nucleação das partículas de catalisador [23]. O recozimento térmico resulta na formação de aglomerados sobre o substrato, a partir dos quais os nanotubos crescem [23]. A amônia pode ser utilizada como o agente de corrosão. O processo ocorre geralmente com temperaturas que variam de 650 a 900°C [23]. Os rendimentos típicos para DCV são de aproximadamente 30%. Este método é muito fácil de intensificar, e favorece a produção comercial. Nos últimos anos, foram desenvolvidas diferentes técnicas de DCV, como CVD de plasma reforçado, CVD química térmica, CVD de álcool catalítico, o crescimento fase de vapor, CVD à base de aerogel e CVD a laser [23]. Têm sido desenvolvidas e testadas várias configurações de CVD para a síntese de CNTs, incluindo fornalhas horizontais, reatores de cama fluidizada, fornalhas verticais e plasma básico de CVD melhorado, [21].

A Figura 12a mostra um esquema de CVD com uma fornalha horizontal, que é a configuração mais comum. [21]. A configuração horizontal é vantajosa pois não existe gradiente de temperatura dentro da zona aquecida. Uma variedade de hidrocarbonetos na forma de líquido, gás, e estados sólidos pode ser utilizada como a fonte de matéria-prima de carbono. No caso dos hidrocarbonetos líquidos ou sólidos, o processo de vaporização, pode ser inicialmente conseguido através da utilização de um evaporador externo [21]. A Figura 12b é um outro exemplo para produzir nanotubos de carbono, usando o CVD. Inclui um tubo de quartzo com 50 mm de diâmetro externo, 40 mm de diâmetro e 1500 mm de comprimento ao longo de dois fornos [20]. O ferroceno catalisador foi colocado num barco de cerâmica, localizado no interior do tubo cerâmico no centro da primeira fornalha. O crescimento dos nanotubos de carbono realizou-se no segundo forno e foi recolhido em barcos de cerâmica, que foram colocados no centro da fornalha do segundo [20]. O sistema foi inicialmente enxaguado com Argão (Ar), para assegurar um ambiente isento de oxigénio. Entretanto, a segunda fornalha foi aquecida até à temperatura de reação desejada [20]. O aquecimento foi continuado até atingir-se um estado de equilíbrio. O fluxo de argon foi em seguida interrompido e a primeira fornalha foi ligada até que a temperatura atingiu os 150 ° C [20]. O fluxo de gás para C_2H_2 juntamente com H_2 foi imediatamente libertado. A reação foi realizada durante o tempo desejado. Os CNT produzidos nos barcos de cerâmica, assim como sobre as paredes interiores do segundo forno foram recolhidos e pesados separadamente [20].

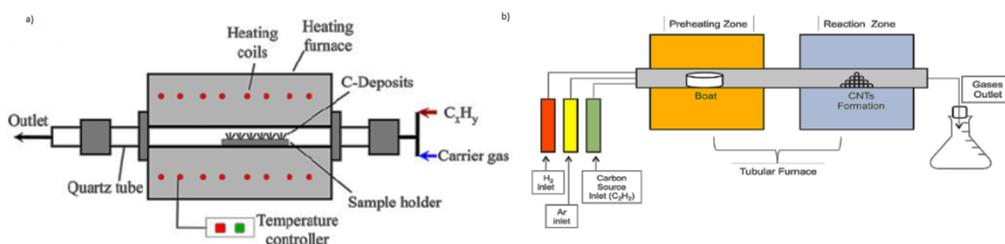


Figura 12 – a) Esquema de CVD com configuração horizontal para produzir CNTs [21]; b) Diagrama de CVD para produzir CNTs adaptado de Mubarak *et al.* [20].

A DCV apresenta vantagens importantes, tornando-o no processo preferido em muitos casos. Estes podem ser resumidos como se segue [20].

1. A CVD é uma tecnologia relativamente simples e flexível, que pode acomodar muitas variações, e o processo de reação e o design do reator é simples e a manipulação e o controlo da reação é fácil.
2. Matéria-prima abundante e facilmente disponível, sob a forma de gases.
3. Com a CVD, é possível revestir quase qualquer forma de quase qualquer tamanho.
4. Ao contrário de outras películas finas, as técnicas como *sputtering* CVD também podem ser utilizadas para produzir nanotubos, alinhados verticalmente, fibras, espumas, monólitos e pós.
5. A CVD é economicamente competitiva.

A seguinte tabela mostra a comparação entre arco elétrico, ablação por laser e CVD:

Tabela 4 – Comparação de arco elétrico, ablação por laser e CVD [20].

Processo	Arco elétrico	Ablação por laser	CVD
Reação Temperatura (°C)	3000-4000	3000	500-1100
Custo por unidade	Elevado	Elevado	Baixo
Seletividade nanotubos	Baixo	Baixo	Elevado
Fonte de carbono	Difícil	Difícil	Facilmente disponível
Purificação de CNT	Elevado	Elevado	Baixo
Lucro CNTS	<30%	≈70%	95-99%
Processo Natureza	Cozedura	Cozedura	Contínuo
Processo parâmetro controlo	Difícil	Difícil	Facilmente controlável
Requisitos de energia	Elevado	Elevado	Baixo
Projeto do reator	Difícil	Difícil	Conceção fácil
Grafitação de nanotubos	Elevado	Elevado	Médio

3.4. Síntese de grafeno

Outro nanomaterial à base de carbono interessante é o grafeno. Várias abordagens têm sido desenvolvidas para fornecer um suprimento constante de grafeno em grandes áreas e quantidades, propício para aplicações em massa [24]. Estas incluem a produção por deposição química a vapor (CVD, segregação por tratamento térmico de substratos contendo carbono e exfoliação em fase líquida. Na verdade, a maioria destes métodos datam de há várias décadas [24]. O interesse atual em grafeno tem empurrado essas primeiras abordagens para grandes rendimentos, crescimento controlado e grandes áreas, e tornou possível, em apenas seis anos, a evolução de flocos de tamanho de micrómetros à

produção em massa de amostras de camada controlada [24]. Vários métodos têm sido concebidos e categorizados em processos "top-down" e "bottom-up".

As abordagens "Top-down" começam com uma forma existente do material a granel processando-o para criar o produto final [25]. Esta abordagem pode ser rentável, dependendo do material utilizado. Em geral, encontra-se limitada a uma escala laboratorial, com controlo de qualidade limitado. Folhas de grafeno ou de grafeno alterado são produzidas por separação, descamação, clivagem, ou esfoliação de grafite ou seus derivados (óxido de grafite (GO) e fluoreto de grafite (GF)) [25]. Uma vez que esta abordagem envolve grande investimento e produz rendimentos relativamente baixos, permanece a necessidade de processos em grande escala para atender economicamente às necessidades das indústrias [25]. Vários processos mecânicos têm sido envolvidos na produção de alta qualidade, de grafeno sem defeitos: esfoliação mecânica de grafite, ultrassons, funcionalização, esfoliação eletroquímica, a dissolução de grafite com super ácido, alquilação de derivados de grafeno, redução química de óxido de grafeno tratadas organicamente/aquoso (GO), esfoliação térmica e redução química de GO [25].

A abordagem "bottom-up" consiste em técnicas convencionais, tais como o crescimento epitaxial utilizando substratos metálicos por meio de CVD ou síntese orgânica, que dependem da escolha de precursores químicos e de degradação térmica e decomposição do SiC [25]. Vários outros processos, como o arco elétrico, a conversão química, redução de CO, descompactação de CNT, e auto-organização dos agentes de superfície surfactantes também foram experimentados para fazer a síntese de grafeno e seus derivados [25]. De todos estes processos, a CVD e o crescimento epitaxial podem ser atrativos no futuro para a produção em grande escala de grafeno, em contraste com a clivagem mecânica [25], produzindo pequenas quantidades de folhas de grafeno perfeitas com tamanho maior. Serão utilizados a CVD e os métodos epitaxiais para produzir folhas de grafeno e delinear o caminho para a investigação fundamental com uma infinidade de aplicações que vão desde a eletrónica aos nanocompósitos poliméricos [25]. A esfoliação mecânica é o primeiro processo utilizado por Novoselov *et al.* para produzir produtos de alta qualidade de monocamadas de grafeno de cristal [26]. Neste método, uma fita de elevada aderência (Nitro™ tape) é utilizada para descascar flocos finos a partir de uma amostra de grafite a granel [26]. A descamação continuada reduz a espessura dos flocos até serem finalmente capturados sobre uma superfície. Inicialmente, as amostras de material de cristal único obtidas deste modo tinham apenas umas poucas dezenas de microns de tamanho. É agora possível produzir flocos do tamanho de milímetros usando esta técnica [26]. A Figura 13 mostra o processo de esfoliação mecânica do grafeno usando fita adesiva de HOPG (grafite pirolítica altamente orientada).

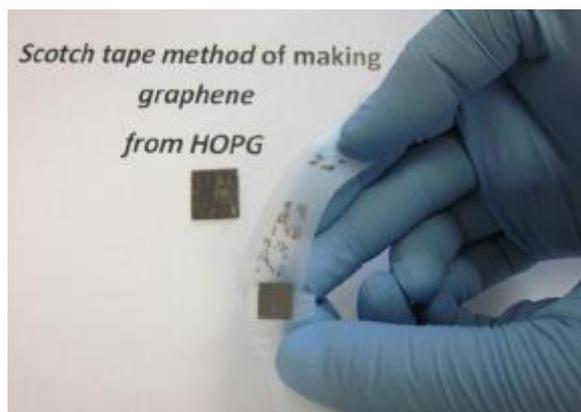


Figura 13 – Processo de esfoliação mecânica de grafeno utilizando fita adesiva da HOPG [27].

Atualmente, a conversão química de grafite para óxido de grafeno emergiu como um caminho viável para a obtenção de folhas de uma única base de grafeno em quantidades consideráveis. O óxido de grafite (GO) é normalmente sintetizado através da oxidação de grafite utilizando oxidantes, incluindo ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico e permanganato de potássio com base no método Hummer [27]. A redução de GO permite uma regeneração da estrutura grafítica através de processos de desidratação e de desoxigenação, permitindo restaurar a condutividade de materiais. A redução de GO pode ser realizada através de vários métodos: métodos químicos utilizando agentes redutores tais como hidrazina, plasma de hidrogénio, dimetil-hidrazina, a hidroquinona, o boro-hidreto de sódio, ácido ascórbico, álcoois, soluções de hidróxidos alcalinos fortes, métodos eletroquímicos e térmicos e métodos que utilizam UV. O processo de redução de GO é muito importante, porque permite a obtenção de produtos de reação com propriedades semelhantes às do grafeno. No entanto, a reduzida GO mostra diferenças estruturais significativas quando comparadas com o grafeno. É importante notar que o objetivo do presente método é a obtenção de grafeno com propriedades mecânicas semelhantes aos condutores e grafeno obtidos pelo método de "fita scotch". Os defeitos estruturais, criados durante o processo de oxidação de grafite, leva à remoção de átomos de carbono de estrutura aromática dos planos de carbono, criando assim zonas manométricas de descontinuidade impossível de recuperar, através do processo de redução.

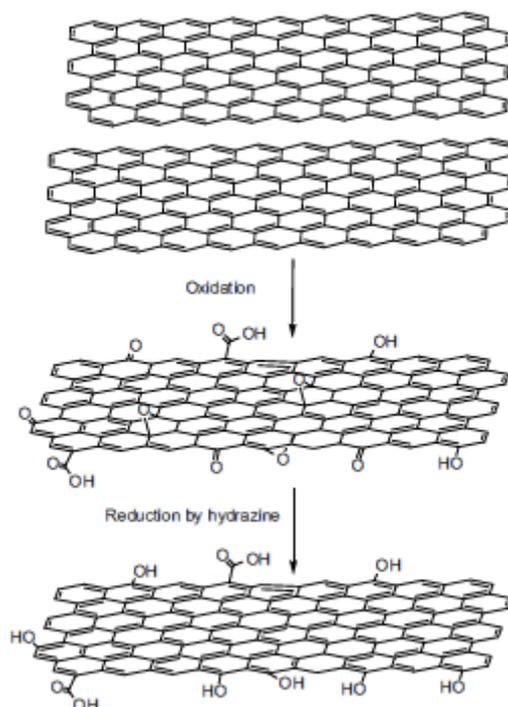


Figura 14 – Oxidação de grafite para óxido de grafeno e redução para óxido de grafeno reduzido [27].

A grafite pode ser produzida na superfície SiC por emparelhamento com superfície SiC usando vácuo ultra-alto (UHV). Este é um método muito utilizado pela indústria de semicondutores porque a grafite é sintetizada sobre substratos de SiC e pode ser utilizada imediatamente. Durante o aquecimento do substrato SiC sob o UHV, os átomos de silício elevam-se a partir do substrato. Com a remoção de átomos de silício, o arranjo dos átomos de carbono vai formar camadas de grafeno. O tempo e a temperatura do recozimento pode influenciar o número de camadas de grafeno. A produção de grafite através de ultra vácuo (UHV) e recozimento de superfície SiC tem sido uma abordagem atraente, especialmente para a indústria de semicondutores, porque os produtos são obtidos em substratos de SiC e não requerem nenhuma transferência antes do processamento de dispositivos [27]. A remoção de Si faz com que átomos de carbono na superfície se reorganizem em camadas de grafeno. A espessura das camadas de grafeno depende do tempo e da temperatura de recozimento. A formação de "poucas camadas de grafeno" (FLG) normalmente requer alguns minutos recozimento da superfície de SiC a temperaturas por volta dos 1200 ° C [27]. A principal vantagem do grafeno produzido em substratos de SiC é que não é necessária transferência para processamento do dispositivo.

Para além disto, o tamanho da folha de grafeno pode ser tão grande como o substrato, o que é uma outra vantagem para o tratamento de dispositivos. O grafeno epitaxial tem propriedades eletrónicas superlativas e, portanto, tem o potencial de substituir o silício pelos ICs de nova geração e por dispositivos eletrónicos de alta performance e ultra-rápidos (100 GHz para frequências THz). O EG é o candidato baseado em grafeno mais promissor para a eletrónica, uma vez que podem ser produzidos diretamente no substrato semicondutor SiC sem qualquer necessidade para a sua transferência (ao contrário do caso do

grafeno DCV em substratos de metal). As vantagens da técnica de crescimento epitaxial são a sua compatibilidade com a tecnologia atual de complementaridade de semiconductor de óxido de metal (CMOS) e a sua escalabilidade, o que pode ajudar na realização do maior sonho de inaugurar nova era da eletrónica baseada em grafeno.

A figura que se segue apresenta duas configurações diferentes para produzir grafeno. A figura 15a mostra uma placa de SiC em UHV: o silício evaporado não se limita, levando a uma produção de grafeno rápida e desequilibrada, enquanto a figura 15b mostra o método CCS: O gás Si está confinado a um recinto de grafite para que o crescimento ocorra perto de equilíbrio termodinâmico. A taxa de crescimento é controlada pela abertura do compartimento (vazamento), e pela pressão de gás de fundo [28].

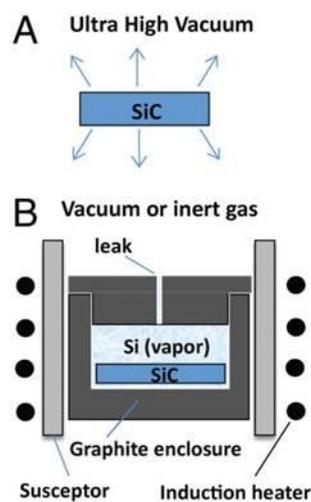


Figura 15 - Sublimação Silício do SiC (a) placa de SiC em UHV: silício sublimado não se limita, levando a uma produção de grafeno rápida e desequilibrada (b) O método CCS: O gás Si está confinado a um compartimento de grafite para que o crescimento ocorra perto de equilíbrio termodinâmico. A taxa de crescimento é controlada pela abertura do compartimento (vazamento), e pela pressão de gás de fundo [28].

A CVD fornece um método barato e de fácil acesso para a produção de grafeno de camada única e poucas camadas, de razoável alta qualidade [26]. Tem sido atingido bastante sucesso no crescimento de grafeno através de DCV sobre substratos de metais de transição tais como Ni, Pd, Ru, Ir, e Cu. O crescimento em cobre avançou recentemente de tal forma que grande quantidade (folhas de 32") do material pode ser produzido com boas características, incluindo a mobilidade até 7350 a baixa temperatura e com transmissão de > 90% da luz. Progressos recentes sobre o crescimento de grafeno em policristalinos relativamente baratos substratos de Ni e Cu provocou interesse em otimizar condições de crescimento para grande crescimento da área e transferência [26]. Os resultados de crescimento em folhas Ni dão valores de mobilidade até 3650 e efeito *integer quantum hall effect* [26]. No entanto, as altas temperaturas necessárias para este processo parecem resultar de uma elevada temperatura de redução catalítica de hidrocarbonetos (método CVD) ou a alta energia motriz necessária para que os átomos de carbono se difundam nos metais de transição (método de segregação de superfície), ao invés da formação de temperatura do grafeno sobre a superfície de metais de transição [29].

A deposição de vapor químico aumentada no plasma (PECVD) oferece uma outra via de síntese de grafeno a uma temperatura mais baixa em comparação com a CVD térmica [27]. As vantagens da deposição de plasma incluem o tempo de deposição muito curto (<5 minutos) e uma temperatura inferior de crescimento de 650 ° C, em comparação com a abordagem térmica CVD (1000 ° C) [27]. O mecanismo de crescimento envolve um equilíbrio entre a deposição de grafeno através da difusão de superfície de espécies de crescimento C-rolamento a partir do gás precursor e gravura causada por hidrogénio atómico. A verticalidade das folhas de grafeno, produzido através deste método, é provocada pela direção do campo elétrico do plasma [27].

A figura 16 apresenta um diagrama esquemático de uma montagem experimental de CVD que é geralmente utilizado para produzir camadas únicas de grafeno por catalisadores de Cu ou Ni [30]. Consiste basicamente num forno de tubo de aquecimento de alta temperatura, uma câmara de vácuo de quartzo, um sistema de controlo de vácuo e de pressão para o ajustamento do crescimento, e vários controladores de fluxo de massa (MFC) para proporcionar fontes de carbono e gases reagentes com a taxa de fluxo necessária [30].

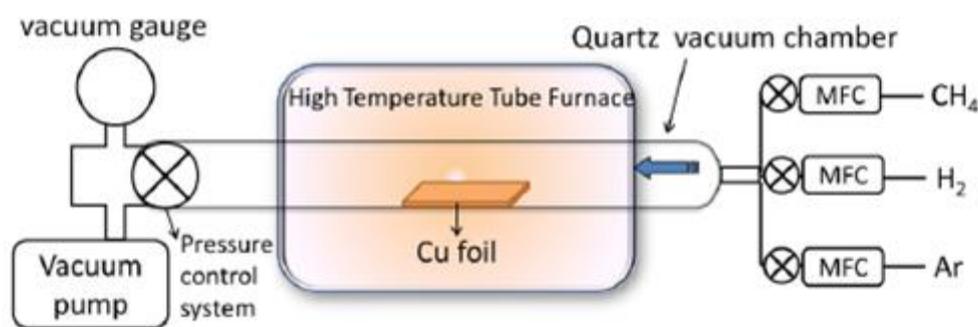


Figura 16 - Diagrama esquemático de uma montagem experimental de CVD de grafeno [30].

Os métodos atuais da síntese do grafeno encontram-se resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Breve sumário dos Métodos de Síntese do Grafeno [30].

Método de Síntese	Breve descrição/Comentários
Esfoliação Mecânica	<ul style="list-style-type: none"> -Utilizando fita adesiva normal para descascar o grafeno do HOPG; -A camada atômica de grafeno pode ser vista em substratos de ~300nm SiO₂ num microscópio ótico; -Grafeno com as propriedades elétricas da mais alta qualidade; -O tamanho, espessura e localização são incontroláveis, com aplicações práticas limitadas;
Esfoliação através de solução de óxido de grafeno (OG)	<ul style="list-style-type: none"> - Os pós de grafite são inicialmente oxidados por modificação química (Método de Hummers) a ser dispersa em solução; - OG é posteriormente reduzido para grafeno por tratamento térmico ou agentes químicos; - Produção em grande escala para aplicações de massa, como supercapacitores, materiais compostos, etc; - Defeitos estruturais significativos, deixando grupos funcionais de oxigénio no produto;
Crescimento Epitaxial através de substratos SiC	<ul style="list-style-type: none"> - A conversão de substrato para grafeno SiC através de sublimação de átomos de silício na superfície; -Crescimento a alta temperatura (1200°C) e condição de vácuo ultra alta; - Acessibilidade limitada devido a equipamento de alta qualidade;
Produção de Grafeno através de CVD	<ul style="list-style-type: none"> - Método promissor mais barato e viável para a produção de grafeno de camada única ou multi-camadas; - Utilização de substratos ou películas finas de metal de transição como catalisador (Ni, Cu, etc.); - Fonte de carbono (CH₄) e gases reagentes (H₂) a alta temperatura (1000 ° C) para a nucleação de grafeno; - Camada de grafeno única que geralmente pode ser obtida em folhas de cobre; - Podem ser ampliados para a grande área da produção de grafeno para aplicações práticas, tais como aplicações de eletrodos transparentes.

O preço do grafeno está relacionado com a sua qualidade, e nem todos os aplicativos necessitam de excelente qualidade de material [31]. Por exemplo, o pó de óxido de grafeno (grafeno funcionalizado com oxigénio e hidrogénio) é barato e tem sido usado para fazer um papel condutor de grafeno, para análise do ADN, e para outras aplicações avançadas de compósitos e biotecnologia [31]. No entanto, as propriedades eletrónicas de óxido de grafeno não são atualmente suficientemente boas para baterias, monitores flexíveis sensíveis ao toque, células solares, LEDs, janelas inteligentes, e outras aplicações optoeletrónicas avançadas [31]. O grafeno mecanicamente esfoliado apresenta-se em flocos pequenos e de alta qualidade. A cobertura do grafeno esfoliado mecanicamente, no entanto, é apenas de alguns pequenos flocos por centímetro quadrado, não suficiente para aplicações. Além disso, o preço deste grafeno poderia ser da ordem de vários milhares de dólares por floco. A CVD do grafeno oferece qualidade suficiente para praticamente qualquer aplicação grafeno [31]. O preço do grafeno CVD grafeno está ligado ao volume de produção e custos de transferência do substrato de cobre, em que é produzido, para outro substrato [31].

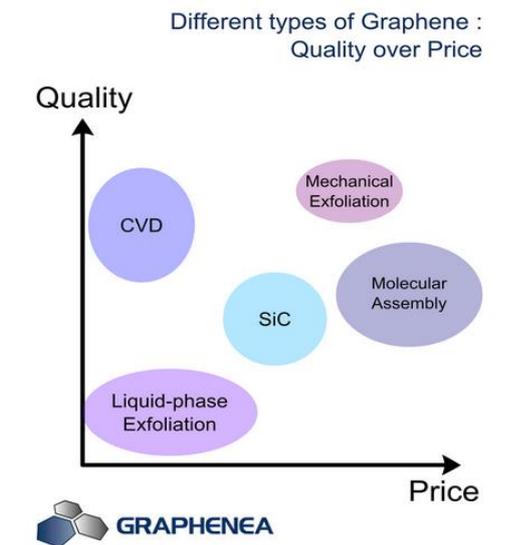


Figura 17 – Diferentes tipos de sínteses de grafeno: Qualidade vs. Preço [31].

5. Uma visão geral da aplicação atual da nanotecnologia na indústria do espaço SUDOE

A metodologia aplicada no projecto para alimentar a cooperação das partes interessadas na área específica da nanotecnologia no espaço da indústria SUDOE baseia-se na promoção da inovação e na constituição de redes de cooperação estáveis no campo tecnológico.

As atuais incertezas que ainda existem relativamente à manipulação de nanotecnologia, a falta de conhecimento e de informação torna obrigatório ter uma metodologia estruturada e dedicada para as ultrapassar e para atingir o profundo envolvimento das partes interessadas.

O projecto CarbonInspired 2.0 visa capitalizar os resultados do projecto anterior, disseminando-os através da principal audiência alvo: as empresas, especialmente para uma maior consciencialização do potencial das nanotecnologias.

Foram formulados questionários dedicados ao sector da indústria, sendo uma das ações principais do projecto. A construção de uma base de dados detalhada acerca do uso de nanotecnologias, tipo de projectos, maiores obstáculos, receios e problemas de saúde e ambiente é um objectivo primordial.

Para além da informação geral das empresas para caracterizar o tipo de indústria do sector, e a categoria profissional de quem o preencheu, o questionário visa dar uma descrição completa da aplicação atual das nanotecnologias na indústria do espaço SUDOE, e também compreender a lacuna entre o desenvolvimento da nanotecnologia e a sua utilização prática no contexto empresarial. Por essa razão, foram definidas duas categorias diferentes: os utilizadores da nanotecnologia e os não-utilizadores, para obter os maiores obstáculos e preocupações de cada um.

As questões dos utilizadores de nanotecnologias focaram a quantidade e tipo dos produtos assim como a relevância do I&D na nanotecnologia na inovação da empresa. Os problemas da saúde e segurança e o impacto ambiental foram considerados as maiores preocupações relativamente à utilização e manipulação de nanomateriais. A secção do questionário do não-utilizador de nanotecnologias pretendia obter as principais razões para a não utilização da nanotecnologia, especialmente os maiores obstáculos.

Considerando as numerosas ações conduzidas pelo consórcio para atingir uma maior colaboração entre as partes interessadas e a receptividade da indústria para o potencial da nanotecnologia, centenas de empresas foram contactadas, através de canais virtuais e presenciais, para participar nos questionários e na plataforma CarbonInspired 2.0, assim como benefícios da formação especializada.

No que diz respeito à relevância do seu feedback, e como consequência desta ação, foram conseguidas 151 respostas de vários países. A maioria das respostas veio da indústria de Portugal, Espanha e França, mas também dos Estados Unidos da América, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, e República da Moldávia. Mais de 50% são pequenas e médias empresas e com uma abrangente actividade no sector, sobretudo na área dos transportes, moldagem, construção, aeronáutica, aeroespacial, química, materiais, alimentar, automóvel, electrónica, biotecnologia, ambiente e saúde.

Um dos objectivos foi confirmar a familiaridade dos benefícios da nanotecnologia na indústria 61% dos inquiridos estão familiarizados com estes benefícios, mas somente 26% são efectivamente utilizadores da nanotecnologia, tal como é ilustrado na figura 18 e figura 19 respetivamente.

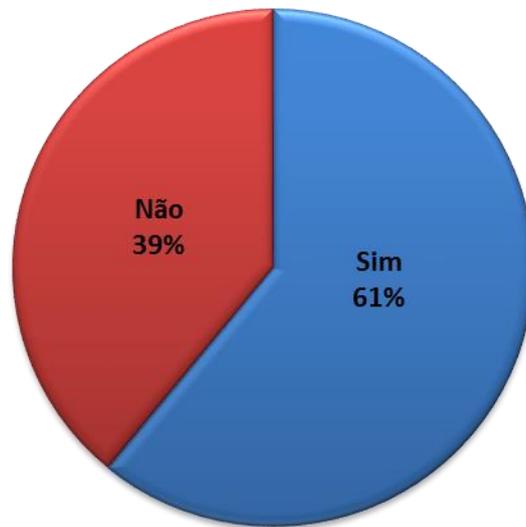


Figura 18 – Familiaridade dos benefícios da nanotecnologia na indústria.

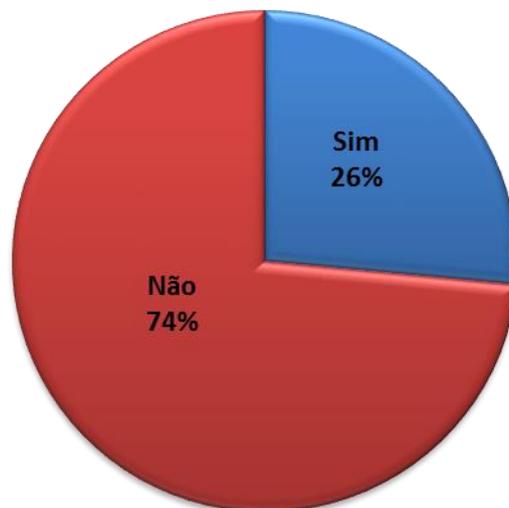


Figura 19 – Utilizador de nanotecnologia na empresa.

O utilizador da nanotecnologia e o não-utilizador consideraram a falta de informação, a falta de conhecimento e a relação entre o investimento e o lucro como obstáculos para a utilização da nanotecnologia. Não obstante, a saúde humana e a segurança na manipulação de nanomateriais e o impacto ambiental não foram preponderantes.

As figuras seguintes ilustram as questões do questionário.

5.1. Informação geral

Total de questionários respondidos: 151

- Número de questionários em Francês: 64
- Número de questionários em Português: 62
- Número de questionários em Espanhol: 20
- Número de questionários em Inglês: 5

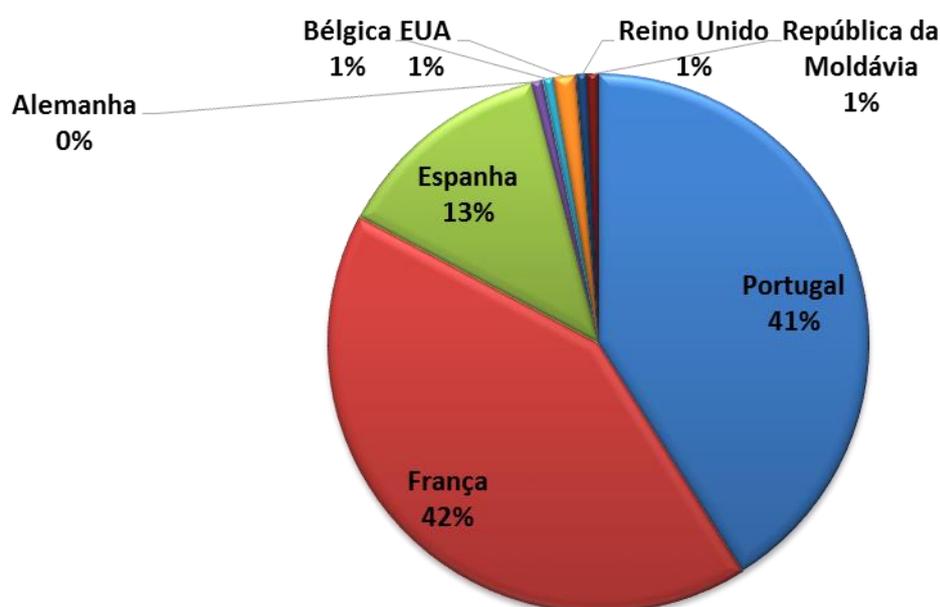


Figura 20: Países que responderam aos questionários

5.2. Caracterização geral das empresas

• Posição profissional da pessoa inquirida na empresa

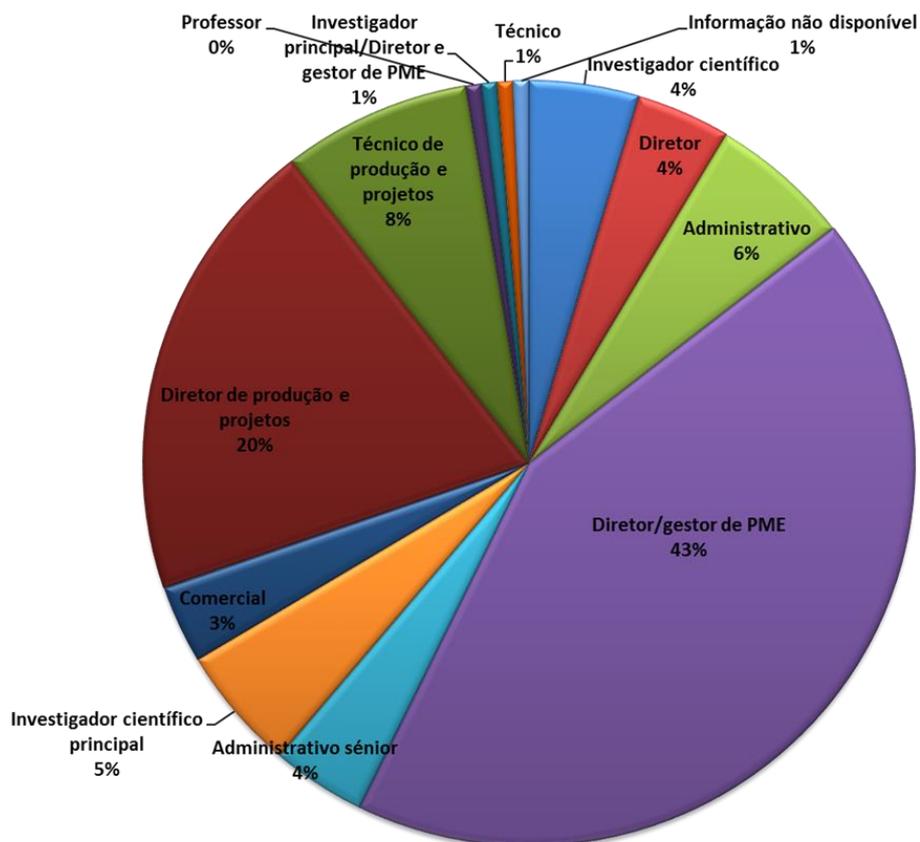


Figura 21: Posição profissional na empresa

- Setores de atividade das empresas

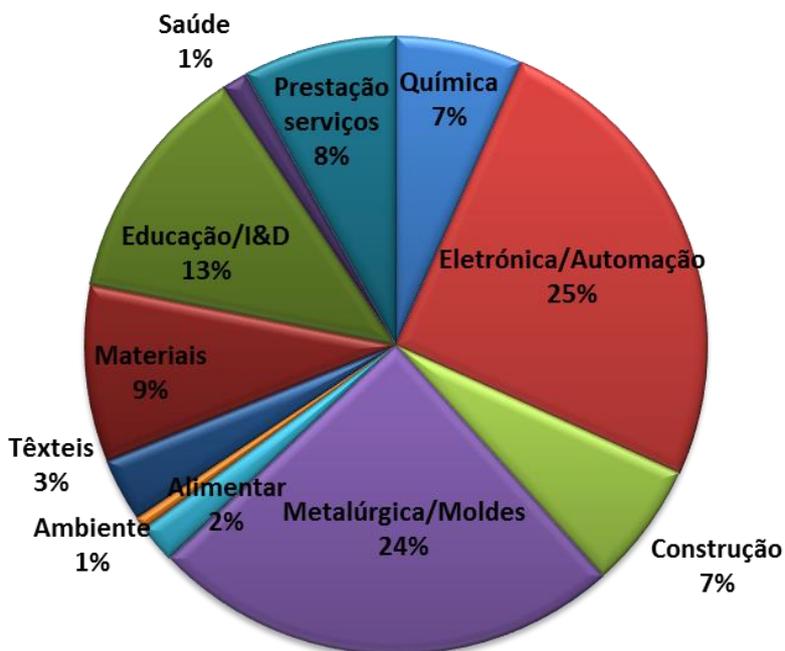


Figura 22: Setores de atividade das empresas

- Tipo de empresa

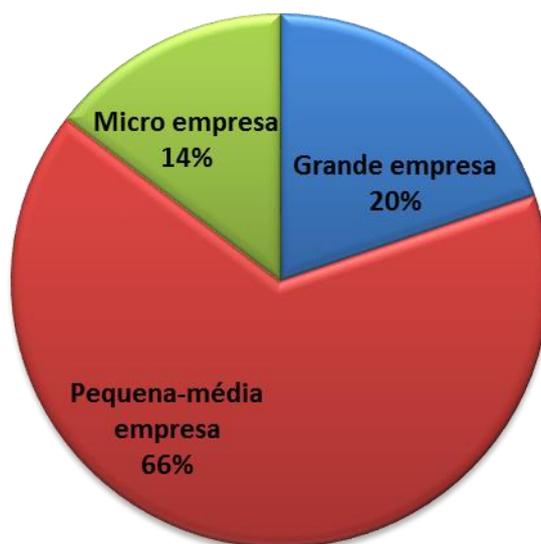


Figura 23: Tipo de empresa

5.3. Utilizador de nanotecnologia

Total de utilizadores empresariais de nanotecnologia: 40

- Tipo de empresa



Figura 24: Tipo de utilizadores empresariais de nanotecnologia

- Setor de atividade – utilizador de nanotecnologia

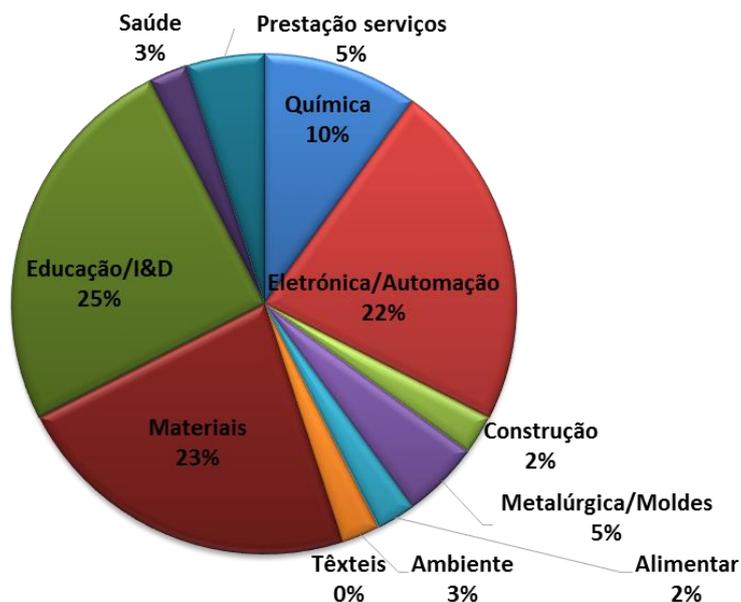


Figura 25: Setor de atividade – utilizador de nanotecnologia

- **Classificação da empresa por categorias, como utilizador de nanotecnologia**

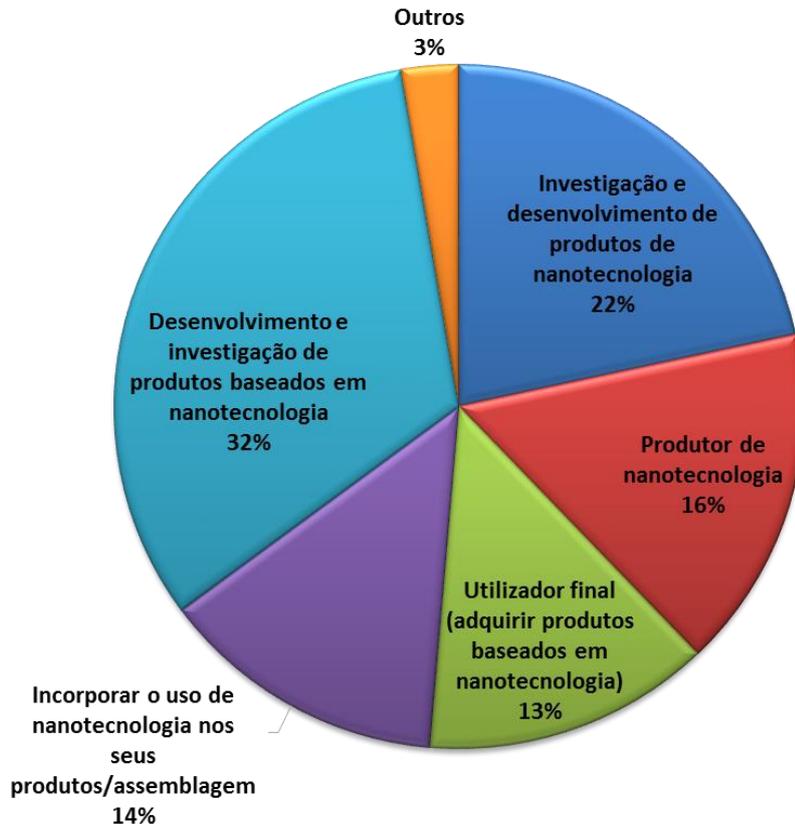


Figura 26: Tipo de empresa por utilizador de nanotecnologia

- **Número de produtos no mercado com nanotecnologia**

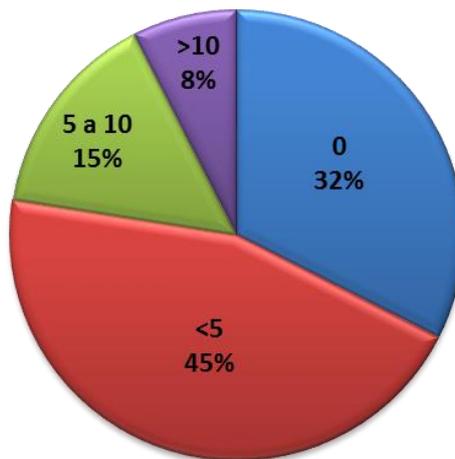


Figura 27: Número de produtos no mercado

- Relevância da Investigação e desenvolvimento (I&D) na nanotecnologia na sua empresa



Figura 28: Relevância da I&D relevance na nanotecnologia na empresa

- Tipo de R&D

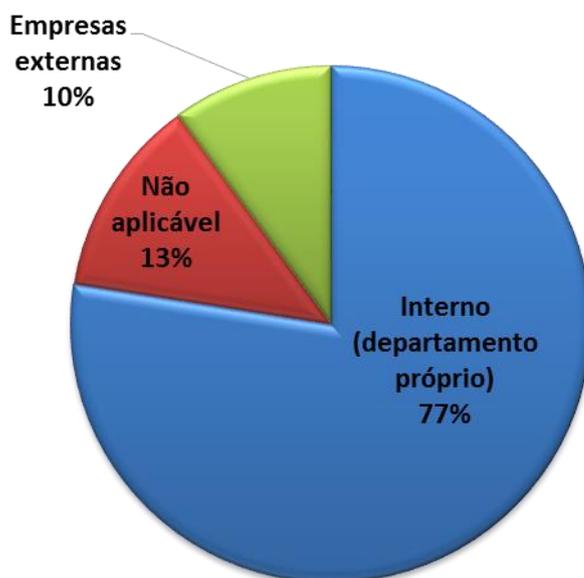


Figura 29: Tipo de R&D

- **Percentagem de funcionários que utilizam equipamento pessoal de proteção específico para nanotecnologia**



Figura 30: Equipamento de proteção para Nanotecnologia

- **Principais dificuldades na implementação da Nanotecnologia**

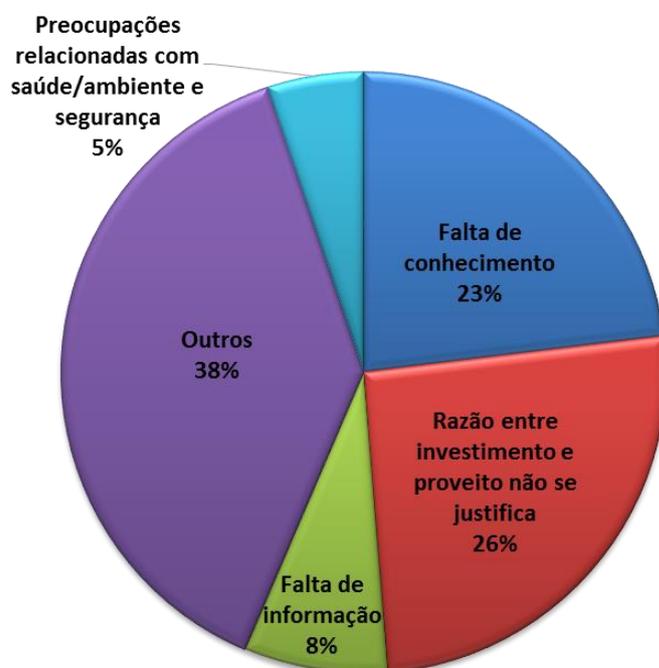


Figura 31: Principais dificuldades na implementação da nanotecnologia (utilizador)

- **Expetativas para continuar a utilizar a nanotecnologia no futuro**



Figura 32: Utilização da Nanotecnologia no futuro

5.4. Não utilizador de Nanotecnologia

- **Investimento em inovação tecnológica através da utilização da nanotecnologia**

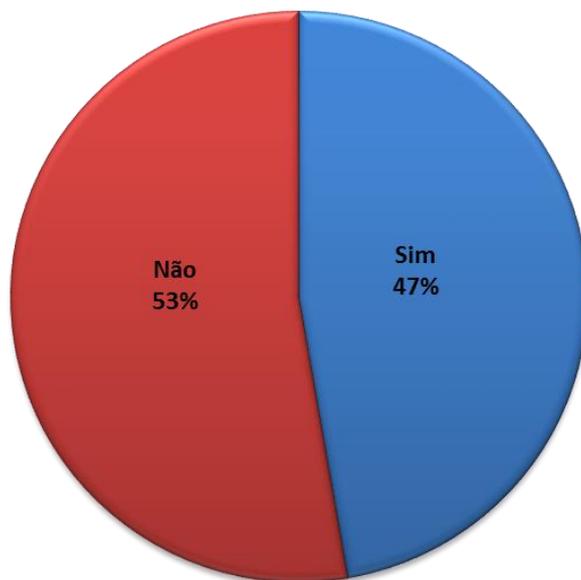


Figura 33: Investimento em inovação tecnológica através da utilização da nanotecnologia

- Principais obstáculos para a utilização de nanotecnologia : não utilizadores

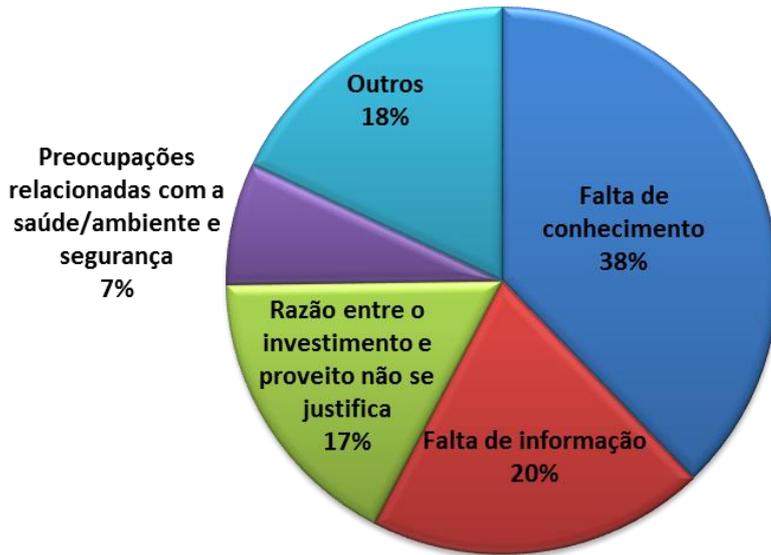


Figura 34: Principais obstáculos para utilização de nanotecnologia: não utilizadores

6. Aplicações industriais de Nanotecnologia na Indústria

A força da nanotecnologia reside em juntar áreas da ciência aparentemente discrepantes para criar novo conhecimento e especialização. A iniciativa de pesquisa Europeia visa facilitar essa interação entre disciplinas assim como entre o meio académico e o industrial para promover a inovação tecnológica.

Na tabela 6 é apresentado um sumário das diferentes aplicações, tal como referenciado em Rittner [32].

Tabela 6 – Visão geral das diferentes aplicações [32].

Aplicações eletrónicas, optoeletrónicas e magnéticas	Aplicações biomédicas, farmacêuticas e cosméticas	Aplicações de energia, catalíticas e estruturais
Fibra ótica	Antimicrobiana	Catalizador automóvel
Fósforo	Biodeteção e etiquetagem	Membranas
Dispositivos óticos quânticos	Separações biomagnéticas	Células de combustível
Capacitores multicamadas	Distribuição de substâncias	Fotocatalizadores
Flidos de selagem magnética e media de gravação	Agentes de contraste MRI	Propelentes
Revestimentos de eletrocondução	Ortopédicos/Implantes	Revestimentos à prova de riscos
Polimento químico	Filtros solares	Cerâmica estrutural
Polimento mecânico	Revestimentos de spray térmicos	Células solares

A evolução da Nanociência tem sido enorme. Contudo, é possível obter referências num passado recente relativamente a aplicações. Nas próximas sub-secções, as atuais e potenciais aplicações chave a curto e longo prazo de nanomateriais são apresentadas. As aplicações mais comuns representam um desenvolvimento evolucionário das tecnologias existentes, como por exemplo a redução de tamanho dos dispositivos eletrónicos.

Um dos objetivos principais do programa da União Europeia é o aumento dos processos baseados em nanotecnologias na produção de linha piloto.

A Nanotecnologia tem o potencial de melhorar outras áreas de produção industrial, assim como catalizadores, avançando em direção a processos inovadores e sustentáveis de valor acrescentado que usem menos energia e matéria-prima. Juntamente com o uso da nanotecnologia em processos industriais existentes, há também uma necessidade cada vez maior de produzir nanomateriais por si só, numa escala industrial. Juntamente com isto existe a manipulação segura de nanomateriais e a segurança dos produtos ao longo de todo o seu ciclo de vida.

O impacto da nanotecnologia é vasto neste contexto, abrangendo desde a produção de equipamento ótico electrocrómico [33], até ao uso de partículas magnéticas inteligentes para a separação e extração em aplicações de biotecnologia, alimentação e farmacêuticas [34]. Outros projetos piloto visam incorporar nanopartículas no fabrico de papel [35], e lubrificantes fluidos baseados em nanomateriais [36].

Entretanto, outros esforços de pesquisa estão concentrados numa gama mais abrangente desde produtos e processos de têxteis antimicrobianos que salvam vidas [37], a revestimentos de nanomateriais metálicos que lhes conferem resistência a altas temperaturas em turbinas de gás ou vapor, motores de veículos aéreos, caldeiras, incineradores de desperdícios e materiais de proteção ao fogo.

Os nanomateriais podem apresentar a solução para o problema da corrosão do metal, que afeta muitos sectores e custa cerca de 3% - 4% de GDP a nível mundial por ano. Revestimentos nanoestruturados podem oferecer resistência à corrosão em componentes mecânicos de elevada precisão, sistemas de travagem de aeronaves e componentes de manuseamento de gás [38], enquanto revestimentos para componentes de aço baseados em nanocerâmica, nanobarras e polímeros condutores poderiam evitar os componentes tóxicos e perigosos usados atualmente [39]. Texturizar superfícies à nanoescala, quer química, quer fisicamente, pode trazer outras propriedades únicas. Através da criação de uma superfície regularmente rugosa, o chamado efeito de lótus assegura que a sujidade e a água escorram. A empresa italiana de fabrico de automóveis FIAT está já a utilizar estas superfícies repelentes de água (ou superhidrofóbicas) em espelhos retrovisores de carros, enquanto fabricantes de vidro estão a tentar produzir janelas com auto limpeza. As superfícies nanotexturizadas prometem até prolongar a vida e a eficácia de dispositivos médicos.

Entretanto, materiais compósitos - a incorporar materiais de carbono novos como os nanotubos ou fibras - prometem aeronaves mais leves, melhor economia de combustíveis e emissões reduzidas. Os nanocompósitos e revestimentos baseados em resinas de poliestireno e nanoargilas apresentam também outro conjunto de propriedades úteis: retardamento do fogo. Adicionando nanopartículas a polímeros termoplásticos melhora a resistência ao fogo sem recorrer a retardantes baseados em halogénio, o que causou preocupações a nível de saúde e ambiente, devido à produção de compostos tóxicos caso se incendiem.

Os nanocompósitos baseados em carbono podem também encontrar aplicações em áreas diversas desde o embalamento anti estático para bens eletrónicos a estruturas para engenharia de tecidos. Adicionando nanotubos de carbono aos termoplásticos promete ainda novos compósitos para os setores automóvel, ferroviário, espacial, de engenharia civil e biomédico [40, 41] uma vez que enchimentos e escolhas de matrizes diferentes podem produzir materiais radicalmente diferentes. Por exemplo, revestimentos de moléculas de açúcar - ou polissacarídeos - com nanopartículas incorporadas em volta do material celuloso produzem um compósito inteligente bio-baseado que pode ser usado em dispositivos médicos e eletrónicos, nos quais as propriedades de resistência ao fogo, condutividade, atividade anti microbiana, e propriedades de barreira são vitais [42]. Basear compósitos em fibras naturais e biopolímeros pode trazer sustentabilidade a numerosos setores, incluindo o sector automóvel onde tais materiais são alternativas aos tradicionais materiais plásticos usados em painéis de portas, tablier e outros componentes interiores [43], assim como eletrodomésticos [44].

Mesmo os materiais mais tradicionais como a pedra e o cimento estão a ter um *makeover* de nanoescala. Os nanorevestimentos estão a ser desenvolvidos para ajudar na conservação de edifícios de pedra, [45] e o cimento fibro-reforçado está a ser elevado de material "sujo" emitindo quase uma tonelada de dióxido de carbono por cada tonelada produzida para um material mais limpo e sustentável.

Um outro projeto visa criar um núcleo de "espuma" em nanoescala revestido com uma camada de cimento nansilicon basedoargila reforçado com fibra, o que pode ser produzido num processo de extrusão de baixa energia, minimizando o uso de aditivos inimigos do ambiente.

Os nanomateriais estão igualmente a provar o seu valor como peneiras extremamente finas para limpar água e separar gases. Os nano poros em membranas com base polimérica ou de silício podem ser usados para filtrar elementos indesejados da água [46] ou separar gases como o hidrogénio e o dióxido de carbono em processos industriais [47]. Outra das aplicações potencialmente mais úteis destas membranas extra-finas reside num processo conhecido como electro diálise, onde o material de desperdício industrial (geralmente sais) é removido das águas residuais [48]. Para servir aplicações industriais com as quantidades de nanomateriais em larga escala necessárias, são necessários novos processos de produção. Está a ser investido muito esforço no sentido de desenvolver meios de produção de confiança de variados nanomateriais em larga escala, de nanotubos inorgânicos e cerâmica a nanomateriais à base de carbono, assim como ligas de metal nanoestruturadas. A Investigação está focada em materiais de ponta como o grafeno [50], por exemplo, que se apresenta promissor numa variedade de campos [49]. Projetos financiados pela UE estão a explorar a deposição de vapor químico em grafeno e a produção em massa de nanotubos de carbono usando equipamento dimensionado desenvolvido para a indústria de chips semicondutores [51].

6.1. Aplicações atualmente no mercado

Os materiais em nanoescala, tal como mencionado acima, têm sido usados durante muitas décadas em variadas aplicações e estão já presentes numa vasta gama e produtos, incluindo produtos de mercado de consumo em massa. Entre os mais conhecidos estão os vidros para janelas que são revestidos com partículas de óxido de titânio que reagem à luz solar para eliminar a sujidade. Quando a água atinge o vidro, espalha-se uniformemente na superfície, em vez de formar gotas, e escorre rapidamente, levando a sujidade consigo [52].

As nanotecnologias são também usadas na indústria automóvel para reforçar certas propriedades nos para-choques e para melhorar as propriedades adesivas das tintas. Outros usos das nanotecnologias incluem [52,53]:

- Óculos de sol

Para revestimentos de polímeros ultra finos, anti reflexo e protectores, e também revestimentos resistentes a riscos baseados em nanocompósitos transparentes, ultra finos, simples de cuidar e indicados para o uso diário, com um preço razoável.

- Têxteis

Incorporam a nanotecnologia para melhoramentos práticos tais como propriedades à prova de vento, de água, prevenção e rugas ou nódoas, e proteção contra descargas eletrostáticas. As propriedades à prova de vento e de água de um casaco de ski, por exemplo, são obtidas não através de um revestimento de superfície do casaco, mas pelo uso de nanofibras. Dado que países de baixo custo estão a capturar uma crescente parte da produção de roupas, regiões de elevado custo irão certamente focar-se em roupas de alta tecnologia com benefícios adicionais para os utilizadores que a nanotecnologia pode implementar. Projectos futuros incluem roupas com funcionalidades electrónicas adicionais, as chamadas "roupas inteligentes" ou "eletrónica usável". Estas incluem sensores para monitorização de funções corporais ou libertar medicamentos nas quantidades indicadas, mecanismos de auto reparação ou mesmo acesso à internet.

- Equipamento desportivo

Já se encontra em utilização um exemplo de cera de ski de elevada performance, que produz uma superfície dura e de deslize fácil. O revestimento ultra fino dura mais do que os sistemas de enceramento convencional. As raquetes de ténis com nanotubos de carbono aumentaram a torção e a resistência de flexibilidade. As raquetes são mais rígidas do que as actuais raquetes de carbono, e têm mais energia. As bolas de ténis de longa duração são feitas através do revestimento do interior com nanocompósitos de polímeros de argila, com o dobro da duração das bolas convencionais.

- Filtros solares e cosméticos

Os clientes gostam de produtos translúcidos porque lhes sugerem pureza e limpeza, e a L'Oreal descobriu que quando as loções são moídas para 50 ou 60 nm, deixam passar a luz. Relativamente aos protetores solares, as nanopartículas minerais (tais como dióxido de titânio) oferecem várias vantagens. A proteção química UV tradicional tem fraca estabilidade a longo prazo, mas as nanopartículas de dióxido de titânio têm uma propriedade de proteção UV comparável, perdendo no entanto o cosmeticamente indesejável branco uma vez que o tamanho das partículas diminui. Quanto a cremes anti-rugas, é utilizada uma cápsula de polímeros para transportar agentes activos como vitaminas.

O dióxido de titânio em tamanho nano e o óxido de zinco são atualmente usados em alguns protetores solares, uma vez que absorvem e refletem raios ultra violeta (UV) e, no entanto, são transparentes à luz visível e assim são mais apelativos ao consumidor [53].

O óxido de ferro em tamanho nano está presente em alguns bálsamos labiais como um pigmento, embora não seja permitido na Europa. O uso de nanopartículas em cosméticos aumentou as preocupações com a segurança do consumidor [53].

- Televisões

Os nanotubos de carbono podem estar em utilização nos finais de 2016 de acordo com a Samsung. Os produtores esperam que estes monitores de efeito de campo (FED) consumam menos energia do que o

plasma ou dispositivos de cristal líquido (LCD) e combinem a espessura do LCD com a qualidade da imagem dos tubos catódicos tradicionais (CTR). Os electrões num FED são disparados através do vácuo numa camada de vidro fosforescente coberto com pixeis. Mas a fonte dos electrões está somente a 1 - 2 mn do vidro alvo, em vez de 60 cm com CTR e, em vez de uma fonte de electrões, a pistola de electrões, existem milhares. O FED contém menos electrónica do que o LCD e pode ser produzido numa grane variedade de tamanhos. A Toshiba, por exemplo, oferecerá tamanhos de ecrã de pelo menos 50 polegadas, cerca de 130 cm.

- Compósitos

Materiais que combinam um ou mais componentes separados e que são feitos para exibir a totalidade das melhores propriedades de cada componente. Esta multi-funcionalidade aplica-se não só a propriedades mecânicas mas estende-se às propriedades ópticas, eléctricas e magnéticas também. Atualmente, as fibras de carbono e conjuntos de CNT são usados em polímeros para controlar ou aumentar a condutividade, com aplicações tais como embalamento anti-estática. O uso de CNT individuais em compósitos é uma aplicação potencial a longo prazo. Um certo tipo de nanocompósito é onde as nanopartículas actuam como enchimento numa matriz, por exemplo, carbono negro, usado como enchimento para reforçar pneus de automóveis. Contudo, as partículas de carbono negro podem ter tamanhos que vão de dezenas a centenas de nanómetros, por isso, nem todo o carbono negro é considerado nanopartícula, segundo a nossa definição.

- Argilas

Contendo nanopartículas que ocorrem naturalmente, tem sido importante como material de construção e está em contínua melhoria. Os compósitos baseados em partículas de argila - contendo plásticos e flocos de argila de tamanho nano - estão também a encontrar aplicações tais como a utilização em pára-choques de automóveis.

- Revestimentos

Com uma espessura controlada à escala nano ou atómica, têm estado na produção rotineira desde há algum tempo, por exemplo, em MBE ou óxido de metal CVD para dispositivos optoelectrónicos, ou em superfícies cataliticamente ativas e quimicamente funcionalizadas. As aplicações recentemente desenvolvidas incluem a janela de autolimpeza, que é revestida em dióxido de titânio altamente ativado, criado para ser bastante hidrofóbico (repelente de água) e antibacteriano, e revestimentos baseados em óxidos nanoparticulados, que cataliticamente destroem agentes químicos tais como os descritos pela Royal Society 2004. Os revestimentos resistentes ao desgaste e aos riscos são significativamente melhorados por camadas intermédias em nano escala (ou multicamadas) entre a camada exterior e o material substrato. As camadas intermédias fornecem uma boa ligação e harmonização gradual das propriedades elásticas e térmicas, melhorando assim a aderência. Uma gama de têxteis avançados, tais como tecidos resistentes a nódoas, impermeáveis e respiráveis, foram habilitados pelo melhor controlo da porosidade em nanoescala e rugosidade de superfície numa variedade de polímeros e inorgânicos.

- Ferramentas de corte mais resistentes e duras

Feito de materiais nanocristalinos, como o carboneto de tungsténio, carboneto de tântalo e carboneto de titânio, são mais resistentes ao desgaste e à erosão, e têm maior durabilidade do que os seus homólogos. Estão a ser descobertas aplicações nas brocas utilizadas para fazer furos nas placas de circuitos.

6.2. Aplicações a curto e a médio prazo

- Tintas

Incorporar nanopartículas em tintas pode melhorar a sua performance, por exemplo, tornando-as mais leves e dando-lhes propriedades diferentes. Camadas de tinta mais finas, usadas por exemplo em aeronaves, reduziria o seu peso, o que poderia ser benéfico para o ambiente. Contudo, o ciclo de vida total da aeronave necessita de ser considerado antes que benefícios totais possam ser reclamados. Também poderá ser possível reduzir substancialmente os solventes das tintas, beneficiando mais uma vez o ambiente. Novos tipos de tinta marinha resistente a incrustações podem ser desenvolvidas e são necessárias com urgência como alternativas ao Tributilestanho (TBT), agora que os impactos ecológicos do TBT foram reconhecidos. O tratamento de superfícies anti-incrustação é igualmente valioso em aplicações de processos tais como trocas de calor, onde poderia levar a poupanças de energia. Se pudessem ser produzidos a um custo suficientemente baixo, os revestimentos resistentes a incrustações poderiam ser usados em deveres rotineiros como canalização para sistemas domésticos e industriais de água. Subsiste a especulação acerca do quão eficaz os revestimentos anti-incrustação seriam na redução do uso de biocidas, incluindo o cloro.

Outra aplicação nova e a mais médio-longo termo para as nanopartículas pode ser vista em tintas que mudam de cor em resposta a variações de temperatura ou ambiente químico, ou tintas que têm uma reduzida absorção de infravermelhos, e assim, reduzem a perda de calor.

Preocupações acerca do impacto na saúde e no ambiente podem requerer a necessidade da análise do comportamento de durabilidade e abrasividade das tintas nano produzidas e revestimentos, para que os produtos abrasivos possam tomar a forma de aglomerados rudes ou microscópicos em vez de nanopartículas individuais.

- Remediação

O potencial de reação das nanopartículas com poluentes no solo e águas residuais, e de os transformar em componentes inofensivos está a ser estudado. Num estudo piloto, a área de superfície maior e a elevada reactividade da superfície de nanopartículas de ferro foi explorada para transformar hidrocarbonos clorinados (alguns dos quais se acredita serem cancerígenos) em produtos finais menos prejudiciais nas águas do solo (Zhang 2003). Espera-se igualmente que possam ser usados para transformar metais pesados tais como o chumbo e o mercúrio, de formas biodisponíveis em formas insolúveis. Preocupações sérias têm sido levantadas acerca da libertação não controlada de nanopartículas no ambiente.

- Células de combustível

As superfícies fabricadas são essenciais em células de combustível, onde as propriedades externas da superfície e a estrutura dos poros afectam o seu desempenho. O hidrogénio usado como combustível imediato em células de combustível pode ser gerado a partir de hidrocarbonos através de reforma catalítica, geralmente num módulo reactor associado directamente com a célula e combustível. A utilização potencial das membranas nano fabricadas para intensificar processos catalíticos pode permitir células de combustível de pequena escala e maior eficiência. Estas podem agir como fontes de distribuição de energia eléctrica. Pode ser eventualmente possível produzir hidrogénio localmente através de fontes para além dos hidrocarbonos, que são o foco da atenção atual.

- Monitores

O enorme mercado de monitores de tela plana de grande área, elevado brilho, tais como os usados em televisões e monitores de computadores, está a conduzir ao desenvolvimento de alguns nanomateriais. O zinco selenido nanocristalino, sulfureto de zinco, sulfureto de cádmio, telureto de chumbo sintetizado por técnicas de sol-gel (um processo de fazer cerâmica e materiais de vidro, que envolve a transição de uma fase líquida "sol" para uma fase sólida "gel") são candidatos à próxima geração de fósforo emissor de luz. Estão a ser investigados os CNTs para displays de emissão de baixa voltagem; a sua força, definição, condutividade e inércia fazem deles emissões potencialmente muito eficientes e de longa duração.

- Baterias

Com o crescimento do equipamento electrónico portátil (telefones móveis, dispositivos de navegação, computadores portáteis, sensores remotos), existe grande procura de baterias leves, de elevada densidade de energia. Os materiais nanocristalinos sintetizados pelas técnicas sol-gel são candidatos às placas separadoras em baterias devido à sua estrutura semelhante a espuma (aerogel), que pode aguentar consideravelmente mais energia do que as convencionais.

As baterias hídras de metal níquel feitas de níquel nanocristalino e metais hídras são vistas como requerendo menos frequente recarga e maior duração devido à sua maior superfície.

- Aditivos de combustível

O conjunto de ferramentas que têm sido posto à disposição de investigadores através de avanços na nanotecnologia está a ser usado para criar novos aditivos para combustível que visam melhorar a limpeza da combustão em motores [54]. Está a ser feita investigação no campo da adição da nanopartícula de Cério (óxido de cerium) para combustível diesel para melhorar a economia do combustível através da redução da degradação do consumo ao longo do tempo (Oxonica 2003).

Por exemplo, o combustível F2-21® eeFuel® é um aditivo de combustível bastante concentrado que usa nanotecnologia líquida de alta tecnologia. Dentro do tanque de combustível, F2-21® eeFuel®

constrói uma estrutura em grelha TRI- dimensional excecionalmente estável, que consiste em nano-aglomerados sub-microscópicos, todos distribuídos uniformemente dentro do combustível [55]. Estes nano aglomerados F2-21sao fisicamente, quimicamente ou cataliticamente activos dependendo do estágio do ciclo de combustão [55].

- Catalizadores

Em geral, as nanopartículas têm uma elevada área e superfície, e assim, fornecem actividade catalisadora mais elevada. As nanotecnologias estão a possibilitar mudanças no grau de controlo da produção de nanopartículas, e a estrutura de suporte onde estas se encontram. É possível sintetizar nanopartículas de metal em solução na presença de um surfactante para formar películas monidispersas bastante ordenadas das nanopartículas catalisadoras numa superfície. Isto permite maior uniformidade no tamanho e estrutura química do catalisador, o que, por sua vez, leva a uma maior actividade catalisadora e à produção de menos subprodutos.

Pode igualmente ser possível fabricar actividade específica ou selectiva. Estes catalisadores mais ativos e duráveis podem encontrar aplicação na limpeza de águas de esgoto. Isto seria particularmente benéfico se reduzisse a procura de metais do grupo platina, cujo uso em unidades catalisadoras *standard* está a começar a emergir como um problema, dada a limitada disponibilidade destes metais.

- Compósitos de nanotubos de carbono

Os CNTs têm propriedades mecânicas excecionais, particularmente a elevada força tênsil e peso leve. Uma área de aplicação óbvia seria em compósitos de nanotubos reforçados, com desempenho para além dos correntes compósitos de fibra de carbono. Um limite atual à introdução de CNTs em compósitos é o problema de estruturar o emaranhado de nanotubos numa maneira ordenada para que a sua força possa ser utilizada.

Um outro desafio é a criação de uma ligação forte entre CNTs e a matriz, de modo a fornecer um bom desempenho total do compósito e retenção durante o desgaste ou erosão dos compósitos. As superfícies dos CNTs são suaves e relativamente não reativas, e tendem a deslizar através da matriz quando estão sob tensão. Uma abordagem que está a ser explorada para prevenir este deslize é a ligação de grupos químicos a TNTs, para formar "âncoras". Outro factor limitativo é o custo da produção de CNTs. Contudo, os benefícios potenciais deste material leve, de grande força em numerosas aplicações para transporte são tais que é provável que apareça mais pesquisa significativa.

- Lubrificantes

As nanoesferas de materiais inorgânicos podem ser usadas como lubrificantes, em essência agindo como rolamento de esferas de nano escala. A forma controlada é suposto fazê-los mais duráveis do que os lubrificantes sólidos convencionais e usar aditivos. Resta investigar se o custo financeiro e de recursos de produzi-los será compensado pela durabilidade dos lubrificantes e componentes. É igualmente dito que estas nanopartículas reduzem a fricção entre superfícies metálicas, sobretudo em cargas elevadas normais. Se assim for, devem encontrar as suas primeiras aplicações em motores e drivers de alto desempenho. Isto pode incluir o sector da energia, assim como o do transporte. Existe uma outra opinião de que este tipo de lubrificante é eficaz se as superfícies de metal não forem muito suaves. De novo, os benefícios do custo reduzido e *input* de recursos para a mecanização deve ser comparado com a produção de nanolubrificantes. Em todas estas aplicações, as partículas seriam dispersadas num líquido lubrificante convencional. O *design* deste sistema lubrificante deve, assim, incluir medidas que contenham e façam a gestão de desperdícios.

- Materiais magnéticos

Foi demonstrado que magnetos feitos com grãos de ítrio-samário-cobalto nanocristalino possuem propriedades magnéticas pouco usuais devido à sua área de interface de grão extremamente grande (elevada coercividade pode ser obtida porque as voltas de magnetização não podem ser facilmente propagadas para além das fronteiras do grão). Isto pode levar a aplicações em motores, instrumentos analíticos como a ressonância magnética (MRI) usada em hospitais e microsensores. A magnetização global, contudo, é atualmente limitada pela capacidade de alinhar a direção de magnetização dos grãos.

Os materiais magnéticos fabricados a nano escala também têm aplicações no armazenamento de informação. Dispositivos como os discos rígidos dos computadores dependem da capacidade de magnetizar pequenas áreas de um disco que gira para gravar informação. Se a área necessária para gravar uma peça de informação pode ser reduzida à nano escala (e puder ser escrita e lida de forma segura), a capacidade de armazenamento do disco pode ser melhorada dramaticamente. No futuro, os dispositivos em chips de computador que atualmente operam usando fluxos de eletrões, podem vir a usar as propriedades magnéticas destes eletrões, chamadas "spin", com numerosas vantagens.

Neste âmbito, recentes avanços em novos materiais magnéticos e a sua nanofabricação são encorajadores.

- Implantes médicos

Os implantes médicos atuais, tais como implantes ortopédicos e válvulas do coração, são feitos de ligas de titânio e aço inoxidável, sobretudo porque são biocompatíveis. Infelizmente, em alguns casos, estas ligas de metais podem desgastar-se dentro do tempo de vida do paciente. O óxido de zircónio nanocristalino (zircónio) é duro, resistente ao uso, à bio-corrosão e bio-compatível. Apresenta, assim, um material atrativo alternativo para implantes. Este e outras nanocerâmicas podem também ser aerogéis fortes mas leves, através das técnicas de sol-gel.

O Carboneto de silício nanocristalino é um material candidato a válvulas do coração artificiais sobretudo devido ao seu baixo peso, elevada força e inércia.

- Cerâmicas de maquinaria

As cerâmicas são duras, quebráveis e difíceis de fabricar. Contudo, com uma redução no tamanho do grão à nano escala, a ductilidade cerâmica pode ser aumentada. O zircónio, normalmente uma cerâmica quebradiça e dura, tem mesmo sido transformada em superplástico (por exemplo, capaz de ser deformada até 300% do seu comprimento original). As cerâmicas nanocristalinas, tais como o nitrato de silício e carboneto de silício têm sido usados em aplicações automóveis tais como molas de elevada força, rolamentos de esferas e levantadores de válvulas, porque podem ser facilmente formados e fabricados, exibindo igualmente excelentes propriedades químicas e de alta temperatura. São também usados como componentes de fornalhas de alta temperatura. As cerâmicas nanocristalinas podem ser transformadas em formas de rede complexas e sinterizadas a temperaturas significativamente mais baixas do que a cerâmica convencional.

- Purificação de água

As membranas nano fabricadas podem potencialmente levar a processos de purificação de água mais eficientes em termos de energia, sobretudo em dessalinação através de osmose revertida. Uma vez mais, estas aplicações poderiam representar melhoramentos incrementais em tecnologias que já se encontram disponíveis. Estas utilizariam nanopartículas fixas e assim seriam distintas das aplicações que propõem o uso de nanopartículas livres.

- Equipamento militar de combate

Os nanomateriais melhorados formam a base de um "equipamento de batalha" de tecnologia de ponta que está a ser desenvolvido pelo Instituto de Nanotecnologia do Soldado, no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT) Estados Unidos da América (MIT 2004). Um desenvolvimento a curto prazo poderá incluir materiais que absorvem energia e que resistem a ondas de explosões. A longo prazo, temos os que incorporam sensores para detetar ou responder a armas químicas ou biológicas (por exemplo, nanoporos que reagem à proximidade de agentes biológicos fechando-se). Existe especulação acerca dos desenvolvimentos que podem incluir materiais que monitorizam a fisiologia enquanto um soldado está ainda no campo de batalha, e uniformes com potenciais aplicações médicas, tais como talas para ossos partidos.

- Eletrónica e comunicação

Gravação através de nanocamadas e pontos, monitores planos, tecnologia sem fios, novos dispositivos e processos através de uma variedade de tecnologias de informação e comunicação, milhares de factores de melhoramento na capacidade de armazenamento de informação e velocidades de processamento a baixo custo e eficiência melhorada, comparado com os atuais circuitos eletrónicos.

- Químicos e materiais

Catalisadores que aumentam a eficiência energética das centrais químicas e melhoram a eficiência da combustão (baixando as emissões poluentes) de veículos motorizados, ferramentas de corte e

perfuração mais resistentes e duras (não quebradiças), fluidos magnéticos inteligentes para lubrificantes e selantes de vácuo.

- Farmacêutica, cuidados de saúde e ciências da vida

Medicamentos nanoestruturados, sistemas genéticos e de distribuição de medicamentos dirigidos a partes específicas do corpo, substitutos bio-compatíveis de partes do corpo e fluidos, auto diagnóstico para uso doméstico, sensores para laboratórios num chip, material para regeneração de ossos e tecido.

- Produção

A engenharia de precisão baseada em novas gerações de microscópicos e técnicas de medição, novos processos e ferramentas para manipular matéria ao nível atómico, nanopós que são sinterizados em massas de materiais com propriedades que podem incluir sensores para detetar falhas incipientes e atuadores para reparar problemas, polimento químico - mecânico com nanopartículas, estruturas que se auto constroem a partir de moléculas, materiais bio-inspirados e bioestruturas.

- Tecnologias da Energia

Novos tipos e baterias, fotosíntese artificial para energia limpa, células solares quânticas, armazenamento seguro de hidrogénio para ser usado como combustível limpo, poupanças de energia usando materiais mais leves e circuitos mais pequenos.

- Exploração do Espaço

Veículos espaciais mais leves, geração de gestão de energia mais económica, sistemas robóticos muito pequenos e capazes.

- Ambiente

Membranas seletivas que podem filtrar contaminantes ou mesmo sal da água, armadilhas nanoestruturadas para a remoção de poluentes de afluentes industriais, a caracterização de efeitos de nano estruturas no ambiente, manutenção da sustentabilidade industrial através de reduções significativas de materiais e uso de energia, fontes de poluição reduzidas, aumento de oportunidades para reciclar.

- Segurança nacional

Detetores de desintoxicantes de agentes químicos e biológicos, circuitos eletrónicos dramaticamente mais eficientes, revestimentos e materiais nano estruturados mais duros, materiais de camuflagem, têxteis mais leves e auto-reparadores, reposição de sangue, miniaturização de sistemas de vigilância.

- Chips de computador

O papel dominante da miniaturização na evolução do chip de computador está refletida no fato de que o mapa ITRS define um padrão do processo de fabricação - nóculo de tecnologia- em termos de comprimento. O atual nóculo de tecnologia 130 nm que produz o processador Intel Xeon define o tamanho do DRAM (memória de acesso aleatória dinâmica) meio passo (metade da distância entre dois cabos de metal adjacentes numa célula de memória).

Isto é um requisito na litografia, tecnologia e processadores e metrologia necessária para fabricar um dispositivo funcional com esta tolerância. Como comparação, o chip Intel 4004 de 1971 usava tecnologia de 10,000 nm. Os chips de 2007 a 2013 irão requerer tecnologia de 65nm e 32 nm, respetivamente. Num sentido mais lato, os chips de computador na atual fabricação estão, assim, a utilizar nanotecnologias e têm finos a fazê-lo nos últimos 20 anos. Do mesmo modo, não é somente a DRAM meio passo que está na escala manométrica. Toda a tecnologia usada em pesquisa, metrologia, e produção de chips tem vindo a trabalhar, em muitos casos, ao nível sub-nanométrico atómico. A variedade de ferramentas que apoiam a indústria IT inclui a modelagem de computadores de dispositivos avançados e materiais átomo a átomo, microscopias que podem visualizar átomos individuais, metrologias que podem definir a posição absoluta de um só defeito atómico num "wafer" de 30 cm de diâmetro (o substrato usado para chips de computador) , processos de crescimento de películas finas que podem produzir camadas de material com precisão atómica, e litografias que podem "escrever" características, tais como a célula DRAM, com uma precisão de menos de 10 nm.

- Armazenamento de informação

Uma tecnologia que têm vindo a desenvolver-se com o IT é o armazenamento de informação. Isto pode ser dividido em dois tipos bastante diferentes: um estado sólido de memória tal como DRAM que um chip de processador pode usar numa memória *flash* para armazenar imagens numa câmara digital; e uma memória baseada em disco tal como os discos rígidos magnéticos encontrados em todos os computadores. A memória de estado sólido usa essencialmente os mesmos processos e tecnologia que um chip de computador, com regras de *design* muito semelhantes, e igual ênfase em armazenar mais memória numa certa área para aumentar a totalidade da memória por dispositivo.

O desenvolvimento do disco rígido, contudo, foi por um caminho diferente na evolução, uma vez que e baseado na leitura e gravação de informação num disco giratório. É, portanto, primariamente mecânico, ou mais especificamente electro-mecânico, e apresenta desafios técnicos bastante diferentes. Uma vez mais, contudo, a importância das escalas de comprimento é de grande importância uma vez que o disco rígido ideal é o que têm o menor tamanho com uma capacidade de armazenamento e informação maior. Isto reflecte-se na evolução do disco rígido nos últimos 50 anos. O primeiro disco rígido magnético foi desenvolvido pela IBM em 1956 e requeria cinquenta discos de 24 polegadas para armazenar 5 megabites (milhões de bytes) de informação. Em 1999, a IBM introduziu um disco e 73 gigabites (milhares e milhão de *bytes*), que cabia dentro de um computador pessoal, ou seja, 14,000 vezes a capacidade de armazenamento de informação disponível num dispositivo menor mil vezes do que o tamanho do disco de 1956. Apesar de os bits de informação magnética individual gravados no disco rígido para lhe dar o armazenamento de alta densidade serem atualmente menores do que 100 nm, os obstáculos relacionados com esta nanotecnologia em outros aspetos do disco requerem o fabrico de componentes com uma maior precisão. A importância desta nanotecnologia no compact disk (CD) e disco digital versátil (DVD) que são agora comuns é igualmente ubíqua.

- Optoeletrónica

O outro elemento crucial na revolução do IT, a optoelectrónica, relaciona-se com dispositivos que convertem sinais eléctricos de e para a luz para a transmissão de informação, para monitores baseados em sensores ópticos, e de futuro, computação baseada em ótica. A tecnologia neste sector é fortemente associada às acima descritas, e baseia-se substancialmente nas ferramentas aí desenvolvidas. Apesar de alguns dispositivos optoeletrónicos não dependerem tão criticamente na miniaturização como os chips de computador, existe, não obstante, uma tendência semelhante para a miniaturização, com alguns componentes já existentes, tais como poços quânticos de lasers e ecrã de cristal líquido, que requerem precisão nanométrica na sua fabricação.

6.3. Projetos atuais e recentes em nanotecnologia

6.3.1. Nanoeletrónica

Ao longo dos últimos cinquenta anos, os materiais semicondutores - sobretudo silício-possibilitaram uma revolução em ICT, sendo um exemplo o projecto FP7 ICT GRAND que avaliou nanofibras de grafeno para processamento de CMOs e integração em chips. O aquecimento é um problema numa macro escala também, para empresas de alta tecnologia que se baseiam em computação de grande escala. Pode consumir tanta energia a arrefecer como a correr um centro de informação. Mas a nanotecnologia pode ajudar.

Um novo líquido de refrigeração que usa nanopartículas fabricadas e que pode ser até 40% mais eficiente do que líquidos de refrigeração convencionais está a ser desenvolvido como parte do projecto NanoHex FP7, que visa desenvolver e otimizar processos seguros para a produção de nanofluidos de refrigeração de elevado desempenho, para uso em gestão industrial de temperaturas, aplicado e reciclado. Os recentes desenvolvimentos no design e síntese de blocos de construção a uma nano escala como elementos ativos em dispositivos opto- ou bio- electrónicos adaptou a funcionalidade eletrónica para ter o potencial de abrir novos horizontes na nanociência e também revolucionar mercados de biliões de dólares através de múltiplos setores incluindo a saúde, eletrónica e segurança.

Os nanocristais inorgânicos estabilizados por LIGAND (LIGAND-stabilized) (2-30 nm diâmetro de núcleo) e moléculas orgânicas funcionais são blocos de construção atrativos devido às suas propriedades opto-eletrónicas dependentes de tamanho, à disponibilidade de processos de síntese de baixo custo, e ao potencial para formação de estruturas encomendadas via reconhecimento (bio) molecular e auto construção. O aproveitamento das propriedades complementares de ambos os nanocristais e moléculas funcionais representa uma oportunidade única para gerar novo conhecimento de novas classes materiais de elevado conhecimento- conteúdo com funcionalidades específicas feitas à medida para aplicações chave, por exemplo, impressão eletrónica, biosensores ou conversão de energia a meio termo, e informação radicalmente nova e paradigmas de processamento de sinal a longo termo.

Os processos de auto montagem e auto organização oferecem o potencial de conseguir o controlo dimensional de novos materiais multifuncionais a escalas de tamanho não acessíveis às tecnologias convencionais baseadas em litografia. O SOI-HITS pretende desenvolver sensores com uma interface eletrónica embutida, que será desenhada para trabalhar em ambientes de altas temperaturas.

Inicialmente, alguns esforços visam melhorar a tecnologia CMOS usando novos materiais semicondutores com vantagens sobre o silício, tais como germanium e compostos semicondutores III-V [2, 56].

Contudo, o silicene, sob forma de nanocabos milhares de vezes mais pequenos do que o diâmetro do cabelo humano, podem continuar a ser o material de escolha para transistores. Relativamente a nódulos sub-22 nm, o interesse está a voltar-se para novos materiais de carbono, tais como nanotubos, cabos moleculares e grafeno, cujas propriedades eletrónicas o têm tornado já em candidato principal para interruptores beyond-CMOS e interconectores com tamanhos inferiores a 5 nm [2, 57, 58]. Os interconectores que ligam dispositivos num chip são cruciais para a velocidade de funcionamento. Historicamente, os interconectores foram fabricados a partir de alumínio, mas como o número de transistores aumentou, os cabos mudaram para cobre. Mas com a densidade dos interconectores a aumentar ainda mais, novas opções são necessárias. Os nanotubos de carbono estão entre as alternativas mais promissoras sob investigação que poderiam ser eficazes em termos de custo e fáceis de implementar numa escala industrial [2, 59]. Estes poderiam igualmente ajudar a resolver um dos maiores problemas que os designers de chips enfrentam, o aquecimento local resultante da proximidade de muitos dispositivos individuais [2, 60]. Os dispositivos futuros necessitarão de dissipar o calor de uma maneira mais eficaz e empregar transistores de ultra baixa energia [2, 61]. A memória do computador, que se apresenta em duas formas - primária ou memória volátil (RAM, DRAM, cache), para providenciar informação rápida, e secundária ou não volátil (ROM, flash, armazenamento magnético, discos ópticos e rígidos) para programas e armazenamento de informação, irão necessitar de novos materiais magnéticos.

Independentemente do tipo, todos os dispositivos de memória armazenam informação como código binário usando minúsculos grãos magnéticos, que podem ser magnetizados (denotam "1") ou desmagnetizados (0). Cada unidade de armazenamento, ou bit, consiste em cerca de 100-600 grãos, que são tipicamente 10 nm de tamanho. Diminuir este tamanho mais do que isto irá tornar a separação de sinais do ruído mais difícil senão impossível, por isso são necessários novos conceitos de armazenamento de informação. Uma opção promissora é a spintrónica, onde o spin alto e o baixo de um electrão é usado para armazenar informação. [29]. O grafeno e os nanotubos de carbono de uma só parede são candidatos sérios aos dispositivos de spintrónica [30] tais como nanocabos magnéticos, que poderiam levar a memória a três-dimensões para fornecer armazenamento de informação de ultra elevada densidade.

Apesar de uma miríade de vantagens, os actuais métodos de fabrico de electrónica baseada em silício são caros, consomem muita energia e tempo. Mas a integração de novos materiais e processos pode alterar isso. Os materiais orgânicos, por exemplo, podem possibilitar o fabrico de electrónica flexível e dispositivos fotónicos, com imensos benefícios em custos de produção mais baixos e novas aplicações. A electrónica flexível, transparente e orgânica pode fornecer displays de baixa energia para leitores electrónicos, ou jornais electrónicos, assim como etiquetas RFID e sensores de fácil utilização para a monitorização da saúde e do ambiente.

As células solares orgânicas, entretanto, podem colher luz a níveis mais baixos, mais cedo no dia e mais frequentemente no ano, assim como ser integradas numa variedade de serviços e objetos de janelas ou fachadas de edifícios a roupas que podem recarregar pequenos dispositivos electrónicos. Entretanto, os materiais a uma escala nano também representam uma geração de sensores ultra-sensíveis, de confiança e fáceis de usar para a monitorização de saúde e ambiente. O grafeno, por exemplo, pode ser ideal para sensores de gás duráveis e muito responsivos que detetam poluentes tóxicos tais como monóxido de

carbono e dióxido de carbono, sulfito de hidrogénio e etanol, mesmo em baixas concentrações. As máquinas de precisão muito pequenas, conhecidas como sistemas micro- e nano-electromecânicos (MEMS, NEMS) podem igualmente oferecer uma via para sensores de baixo custo e baixa energia para uma variedade de aplicações do mercado de massas, assim como monitorizar o ambiente e sensores biológicos. Este tipo de sensor físico apresenta um feixe suspenso tão pequeno como um nanocabo, que vibra numa frequência específica.

Quando uma molécula de gás alvo, ADN ou proteína aterra no sensor, a massa do cabo vibrante é alterada, produzindo uma alteração no sinal que pode ser detetada. Mas o alcance dos materiais nanoeletrónicos não acaba aqui. Novos nanomateriais e arquiteturas podem produzir pequenas baterias de lítio-íão para dispositivos microeletrónicos, e micro máquinas biomédicas, mais leves e mais flexíveis ao longo das linhas de condutoras de energia, LEDs de estado sólido mais baratos e mais eficientes, ou mesmo uma ponte para o mundo biológico, fornecendo dispositivos implantáveis capazes de controlar sinais neurológicos e ajudar no tratamento de lesões na medula espinal ou doenças neurodegenerativas.

No plástico, a nanoelectrónica é uma área de pesquisa da linha da frente com uma fertilização cruzada entre a ciência e materiais, química, física, nanotecnologia, e comunidade de engenharia, tal como entalhado em [62] com aplicações relevantes em transístores de película fina SWNT mecanicamente flexível, eletrónica impressa baseada em nanotubos de carbono, têxteis eletrónicos (eletrónica usável), elastómetros multifuncionais e responsivos, músculo e pele artificial, sensores de gás flexíveis, e painéis solares de plástico. Os nanomateriais podem ser usados não só para manipular electrões, mas também para isolar fotões de luz, melhorando uma geração de lasers, fontes de luz, fibras óticas e detetores como o projeto FAST-DOT 7FP. O ouro é ainda particularmente considerado de valor porque funciona bem em luz infravermelha visível e em proximidade, ideal para melhorar fotovoltaicos, monitores, e como parte de deteção de dispositivos para medicina, pesquisa biológica e monitorização ambiental, uma vez que a nova geração de lasers de largo espectro e de baixo custo, bastante eficientes e de confiança poderiam ser viáveis utilizando o novo aglomerado de nanoestruturas semicondutoras.

As novas estruturas e designs Quantum Dot (QD) foram concebidas, fabricadas e avaliadas pelo projecto consortium, modelos teóricos detalhados foram desenvolvidos para a simulação de lasers em modo fechado de QD, e os novos regimes operativos para os lasers de modo fechado foram identificados. A nanofotónica poderia igualmente fornecer a solução para o problema de comunicação entre chips de computador [63]. Tal como as fibras óticas que trazem informação digital às nossas casas a elevada velocidade, a luz poderia também reter informação em chips de computador de uma maneira mais pronta do que um sinal elétrico. Para conseguir isto, interconectores minúsculos serão necessários, ou nanocabos, ao mesmo tempo que cristais fotónicos para guiar a luz à volta de cantos mais pronunciados. Usar interconectores óticos tem a vantagem adicional de consumir menos energia.

Mas uma das mais intrigantes aplicações potenciais da nanofotónica reside no processamento de informação. Devido à capacidade de manipular tanto electrões como fotões, os dispositivos nanofotónicos poderiam servir como base para o processamento paralelo maciço de elevados volumes de informação tal como a do Grande Hadron Collider no CERN, por exemplo, ou informação de radar de sistemas de monitorização de tráfego.

6.3.2. Nanomedicina

Existem diferenças na definição de nanomedicina. Enquanto a Iniciativa de Nanotecnologia Nacional dos Estados Unidos claramente se referir a nano escala, a Fundação de Ciência Europeia e Plataforma de Tecnologia Europeia acerca da Nanomedicina não lhe fazem referência. Como alternativa, é acordado que a nanomedicina é definida como a aplicação da nanotecnologia à saúde [64]. Apesar das diferenças de terminologia, é possível referir várias aplicações e projetos nesta área da nanotecnologia na área da saúde. Em [65], a nanotecnologia na medicina é reforçada por características únicas, tais como o ratio da massa / superfície que é maior do que o das outras partículas, as suas propriedades quânticas e as suas capacidades de absorver e transportar outros compostos como substâncias, sondas e proteínas. De um modo mais específico, as aplicações em saúde e ciência da vida estão a tornar-se na área de maior desafio e crescimento para sistemas e soluções baseadas na nanotecnologia. Substâncias nanoestruturadas e sistemas de distribuição que visam partes específicas do corpo, nanomateriais biocompatíveis para substituição de partes do corpo envelhecidas, tecnologias de reengenharia inovativas de tecido e osso, e biosensores de confiança e baixo custo para diagnóstico de cancro são somente alguns exemplos do valor elevado adicionado pela nanotecnologia às aplicações em medicina [66].

Implementar vantagens em nanotecnologia e biologia na área médica e clínica irá ajudar a Europa a lidar com a sua população em envelhecimento, o que está a colocar um fardo nas redes de cuidados e na economia. Uma pessoa em cinco da atual população mundial tem mais de 65 anos de idade, uma proporção que irá crescer de um em cada quatro nas próximas duas décadas. As implicações são desconcertantes: uma em três da população irá provavelmente desenvolver cancro, actualmente com mais de 3.2 milhões de casos diagnosticados e 1.7 milhões de mortes relacionadas com cancro todos os anos na Europa somente. A nanotecnologia poderia transformar o futuro tratamento do cancro, assim como um conjunto de outras doenças crónicas e debilitantes resultantes da idade avançada, incluindo doenças cardiovasculares, reumatismo e osteo-artrite, doenças neurodegenerativas (Alzheimers e Parkinsons), melhorando os resultados dos pacientes, reduzindo os custos sociais a longo termo e tornando os cuidados de saúde mais em conta. As propriedades fotoluminescentes, magnéticas e óticas dos nanomateriais no desenvolvimento de dispositivos de laboratório clínicos super sensíveis para teste a fluidos corporais ou tecido canceroso são também uma área potencial de futuro desenvolvimento [67].

As mortes relacionadas com o cancro resultam frequentemente em metásteses, onde as células cancerígenas originais se espalham para lá do sítio original do tumor, em vez da doença em si mesma. Por isso, projetos paralelos estão a focar a sua atenção na deteção destas células portadoras e doenças, (conhecidas como células de tumor circulatórias ou CTCs), para dar aos clínicos uma perspetiva de baixo custo e minimamente invasiva da progressão da doença e da resposta do paciente ao tratamento. As doenças neurodegenerativas ou demência, que irão afectar mais de 6 milhões de pessoas na Europa com mais de 1.4 milhões casos adicionados todos os anos, apresentam um conjunto de problemas semelhantes.

Um diagnóstico de confiança é complexo e demorado, requerendo tanto testes psicológicos como visualização do cérebro. Mas dots quânticos semicondutores minúsculos identificados com biomarcadores de anti corpos podem fornecer um diagnóstico mais rápido através de um simples teste de sangue, uma abordagem que poderia ser menos onerosa para os pacientes e mais em conta para os profissionais de saúde. Uma vez feito o diagnóstico base, técnicas como a ressonância magnética (CT) e a tomografia de

emissões de positrões (PET) são vulgarmente usadas para controlar o progresso da doença e monitorizar os efeitos do tratamento. Partículas magnéticas minúsculas de gadolínio são já usadas como agente e contraste para melhorar a qualidade da informação dada pelos exames MRI. Levar esta abordagem à nanoescala, poderia não só aumentar a resolução - potencialmente baixar para o nível de célula individual- mas trazer outras vantagens também.

A utilização de agentes específicos que identifiquem tanto o tecido afetado como entreguem tratamentos farmacologicamente ativos activados pela luz, calor ou campo magnético é uma nova abordagem conhecida como " Teranóstico". A combinação das técnicas existentes e bem estabelecidas como o MRI e ultra-sons com a distribuição fabricada à nanoescala, e agentes monitorizadores é uma opção bastante atrativa, que está a ser considerada como uma área de prioridade conjunta pela União Europeia. Um dos cerca de 25 projectos nesta área é a exploração do uso do ultra-som para criar pressão localizada ou elevada temperatura num local de doença para libertar as substâncias dos nano portadores. As nanopartículas magnéticas são também portadoras ideais para agentes de localização de tumores e medicamentos anti cancerígenos transportarem tratamento até onde este é precisamente necessário. Um campo magnético externo pode guiar as partículas até ao local e depois induzir calor local para libertar os agentes ou substâncias. Outra nova abordagem que está a ser explorada é o uso de pulsos de laser super rápidos para iniciar a ablação de células cancerígenas através de nanopartículas de metais nobres [68].

No que diz respeito a pacientes, as entregas/distribuição de substâncias a um alvo específico prometem um tratamento menos invasivo, com efeitos colaterais minimizados. Especificamente no tratamento de cancro, reduzir os severos efeitos secundários da quimioterapia pode ser uma significativa melhoria para os pacientes, reduzindo igualmente o número de hospitalizações desnecessárias. Esta abordagem pode também permitir a administração de doses locais mais elevadas, melhorando os resultados dos tratamentos sem aumentar os efeitos secundários. Apesar de direto no seu conceito, a prática é exigente, necessitando de entidades de entrega que possam transportar agentes terapêuticos diferentes, mover-se através de barreiras como a barreira do cérebro-sangue (BBB), reconhecer um alvo e entregar a sua carga [69].

Esta abordagem revolucionária está igualmente a ser usada para lidar com um grande problema de saúde que a Europa enfrenta - diabetes. Existem atualmente 30 milhões de diabéticos na região, mas espera-se que o número aumente para cerca de 50 milhões em 2025. Assim como os potenciais efeitos devastadores nos pacientes- incluindo doenças cardiovasculares, insuficiência renal, neuropatia, amputação de membros inferiores e cegueira- esta doença custa aos profissionais de saúde Europeus cerca de 50 bilhões de euros por ano. Um projecto da UE está focado na causa dos diabetes, o declínio da produção e células-b produtoras de insulina, usando o MRI para diagnosticar e quantificar a doença, assim como entregar as terapias. Os agentes de entrega à nanoescala podem também permitir que as substâncias alcancem partes do corpo que poderiam de outra forma ser difíceis ou impossíveis de atingir. Por exemplo, o tratamento e doenças como Alzheimers e Parkinsons requer que as moléculas das substâncias atravesse a BBB. A natureza fina dos nanotubos de carbono pode ser ideal para atravessar a BBB e entregar substâncias [70, 71] , ou infiltrar-se em células de tumores [72]. Se as nanopartículas pudessem facilitar o transporte de substâncias para o cérebro, ajudariam a lidar com a demência, que afeta cerca de 24 milhões de indivíduos a nível mundial.

Assim como a entrega de substâncias, as nanopartículas podem também providenciar um meio de ataque aos tumores de novas formas. Numa abordagem emergente conhecida como hipertermia, as nanopartículas magnéticas são usadas para induzir localmente calor na localização de um tumor e destruir tecido doente [73]. As nanopartículas são simplesmente injetadas no corpo e direcionadas ao local do tumor através de um campo magnético exterior via MRI, por exemplo, oferecendo um tratamento menos invasivo para o tratamento de pequenos tumores indefinidos do que as abordagens convencionais.

A nanotecnologia pode também levar a medicina numa outra empolgante nova direção- assistir o corpo na sua auto-cura. Juntando biomateriais inteligentes à nanoescala e terapia de células avançada, os auto-mecanismos de reparação do corpo podem ser aproveitados para remendar, regenerar ou substituir tecidos ou órgãos danificados. Os biomateriais nano estruturados ou nanopadronizados são usados para servir de suportes inteligentes que iniciam, estimulam e direcionam o crescimento do novo tecido na forma adequada e com a função correcta. Usando suportes nanotexturizados ou moldes com as características certas, pode ser dado um plano de crescimento às células estaminais para regenerar tecido. Os esforços de pesquisa da UE estão a usar esta abordagem para estabelecer novas classes de biomateriais que são a ligação entre a complexa arquitectura do corpo humano e os esforços feitos pela cultura de células [74]. Outros esforços estão a usar suportes nanopadronizados ou superfícies para direccionar o crescimento da substituição de tecidos cardíacos [75, 76] osso e cartilagem [77, 78] e mesmo pele [79].

Muitas lesões relacionadas com tecido têm consequências devastadoras, particularmente lesões na medula espinal, que afecta milhões de pessoas mundialmente e são de difícil tratamento. As nanofibras estão a ser exploradas para direccionar e encapsular células estaminais neurais transplantadas para a espinha para reparar os danos e regenerar tecido [80] enquanto redes neurológicas crescem em superfícies nanopadronizadas [81]. Dispositivos implantáveis, feitos de materiais biocompatíveis, estão também a ser desenvolvidos para entregar estímulo eléctrico local e promover a regeneração neurológica, inflamação e controlar a resposta imunitária.

Entretanto, um melhor entendimento da operação física do corpo em nano escala, juntando uma gama de disciplinas desde a ciência cognitiva à engenharia e biologia celular, está a sugerir uma nova geração de dispositivos robóticos que irão transformar as vidas dos que têm desvantagens físicas ou visuais. Usando sensores baseados no sistema nanoelectromecânico (NEMS) ARRAYS e bio- NEMS híbridos, um projeto sustentado pela UE está a desenvolver um dedo robótico sensível ao toque [82]. Não só poderia tal sistema robótico ajudar os deficientes como também poderia ser usado para a exploração do espaço, ambientes extremos ou teste de produtos. Também estão a ser usados materiais nanoestruturados para fabricar ecrãs tácteis para ajudar os cegos a ler equações matemáticas complexas ou imagens gráficas [82].

Outros exemplos são os sensores baseados em nanomateriais para a detecção de doenças através de compostos orgânicos voláteis [83], uma nova fronteira de diagnóstico revista, [84] assim como em [85] resumo, onde são apresentados os atuais nanomateriais de tecnologia de ponta para o diagnóstico e tratamento de cancro. São igualmente discutidas as possibilidades emergentes e os conceitos futuros.

Numa tese clinicamente relevante [86], a tuberculose é analisada, sendo uma grande preocupação de saúde a nível mundial. Neste guia, o papel e a significância dos sistemas de entrega de substâncias baseados nas nanopartículas é discutido considerando a tuberculose como alvo, incluindo estirpes que são

resistentes a substâncias nos métodos convencionais, assim como em [87] sumaria o impacto da nanotecnologia no diagnóstico e tratamento da doença de Alzheimers, abrangendo a circulação de "sinks" amilóides circulatórios e bio- códigos de barras baseados em NP assim como muitos outros avanços recentes, sem negligenciar as potenciais armadilhas, efeitos secundários e preocupações de segurança no campo dentário [88].

O [89] descreve a utilidade do nano-zirconio tetragonal (t-ZrO₂) na remoção dos níveis de resíduos de contaminantes isótopos ¹³⁴Cs e ¹³⁷Cs da solução ¹²⁵I obtida através de irradiação e neutrões do alvo natural Xe. Um escrutínio cuidadoso dos parâmetros de absorção de t-ZrO₂ foi considerado digno de investigação ao chegar as condições ótimas de apresentar a purificação assim como a concentração de ¹²⁵I de solução. O procedimento proposto providência ¹²⁵I de pureza aceitável e concentração radioactiva para aplicação clínica.

É aqui [89] descrita a utilidade do nano-zircónio tetragonal (t-ZrO₂) na remoção dos níveis de resíduos de contaminantes isótopos ¹³⁴Cs e ¹³⁷Cs da solução ¹²⁵I obtida através de irradiação e neutrões do alvo natural Xe. Um escrutínio cuidadoso dos parâmetros de absorção de t-ZrO₂ foi considerado digno de investigação ao chegar às condições ideais para apresentar a purificação assim como a concentração de ¹²⁵I de solução. O procedimento proposto providencia ¹²⁵I de pureza aceitável e concentração radioactiva para aplicação clínica.

6.3.3. Nanobiotecnologia

A nanotecnologia encontra-se com a biologia na escala das proteínas, ADN e células, enquanto estão ao alcance ferramentas científicas revolucionárias e novas aplicações em nanomedicina e auto montagem de materiais. Aqui, processos biológicos estão a ser usados a curto prazo para informar a nanomedicina e a biotecnologia, enquanto esforços a longo prazo estão a imitar a natureza para criar máquinas a uma nano escala tais como motores moleculares.

A nanobiotecnologia está a fornecer uma riqueza de novas ferramentas de pesquisa ao nível unimolecular e celular. Por exemplo, os materiais porosos à nano escala estão a ser explorados para sequenciar ADN, com o potencial de criar uma deteção mais simples e mais precisa. Entretanto, os materiais nanoestruturados podem também dar uma perspectiva de como as bactérias interagem com o seu ambiente circundante físico [90, 91]. A longo prazo, uma melhor compreensão dos factores que afetam o crescimento bacteriano poderia levar ao desenvolvimento dos muito necessários novos antibióticos. Uma aplicação mais imediata e prática é a prevenção de acumulações de bactérias em superfícies. Conhecidos como " biopelículas", estas acumulações bacterianas podem ser extremamente problemáticas nos cuidados de saúde, onde a sua presença em implantes cirúrgicos ou cateteres podem causar infecções. Mas os revestimentos à nano escala baseados em polímeros semelhantes a plástico que libertam iões de zinco, prata ou cobre durante a utilização têm o potencial de impedir a ligação bacteriana e prevenir a sua acumulação.

Um dos objectivos mais parecidos com a ficção científica deste campo é o desenvolvimento de máquinas moleculares capazes de levar a cabo tarefas complexas a uma nano escala. Esforços de pesquisa estão a focar-se nos motores biomoleculares [92] e nanomáquinas de ADN baseadas em estruturas em anel

interligadas chamadas catenanes ou moléculas conhecidas como rotaxanos [93]. Estas pequenas máquinas podem encarregar-se de tarefas de biosensores, montagem de circuitos para dispositivos eletrónicos à nano escala, ou mesmo agir como músculos artificiais. Entretanto, os investigadores, inspirando-se na bactéria magnetotática, estão a criar nanorobots baseados em nanopartículas de magnetite que podem "nadar" num campo magnético [94]. Mas a fricção pode ser um problema maior em tal pequena escala, por isso, os investigadores estão a focar-se em nanotubos de carbono e grafeno para contornar este problema [95].

Outros esforços em nanobiotecnologia permanecem firmemente enraizados no presente com soluções para embalagem de alimentos sustentável e inteligente [96], membranas para filtrar e purificar, e dispositivos para avaliar a qualidade e segurança dos alimentos. Tornar os métodos de seleção de alimentos mais rápido, mais fácil, de maior confiança e mais baratos pode ajudar a evitar situações tais como o recente escândalo no Reino Unido que envolveu carne de cavalo. Um projecto da UE, por exemplo, está a usar sensores de nanoestrutura ativada para desenvolver sistemas de monitorização capazes de detetar patogénos, resíduos de substâncias ou material fraudulento no leite[97].

O NANOFORBIO 7FP concentra-se na deteção de proteínas individuais, o que é crucial na detecção genómica de doenças hereditárias. Entretanto, num esforço paralelo, o projeto está a explorar como as bactérias respondem a serem espremidas por um ambiente físico nanoestruturado. O estudo está a expandir as fronteiras da ciência básica, mas pode em última análise fornecer uma abordagem radicalmente nova aos antibióticos.

Em EMBEK1 estão a ser desenvolvidos revestimentos de superfície para implantes e material de curativos onde o desenvolvimento de bactérias é dificilmente possível. Estas películas antimicrobiais podem ser aplicadas a dispositivos médicos tais como cateteres, ligaduras e itens de cuidado pessoal.

No campo da biotecnologia, pode ser revista uma grande variedade de aplicações, por exemplo em [98-100].

6.3.4. Energia e ambiente

Os dispositivos de películas de silicone fina revelam eficiências de conversão limitadas, mas novas e radicais rotas de síntese podem melhorar o problema [101]. Como alternativa, outros materiais de películas finas, como o telureto de cádmio (CdTe) e o selenido gálio e índio de cobre (CIGS) estão a direccionar-se para a produção comercial. CIGS têm muitas vantagens, mas a comercialização continua a atrasar-se devido à necessidade de processos de deposição baseados em vácuo complexos. Novas rotas de produção amigas do ambiente e livres de vácuo para as células solares CIGS são, por isso, uma alta prioridade [102, 103]. Entretanto, as propriedades já promissoras do CdTe podem ser aumentadas através da nanoestruturação [104]. As células solares baseadas em plástico e materiais inorgânicos processáveis por solução fornecem outra rota para a produção de custo eficaz, mas requerem uma mudança de paradigma relativamente ao desempenho de dispositivos [105]. Dispositivos polímero-inorgânicos híbridos que usam tintas orgânicas para facilitar a conversão de energia- conhecidos como células solares com tintas sensíveis - oferecem talvez a maior esperança de melhoramentos na eficiência. Mas adicionar dots semicondutores quânticos a células solares baseadas em polímeros pode também impulsionar o desempenho [106]. Enquanto muito do ímpeto aqui seja afastar-nos das células solares tradicionais baseadas em silício, pode ainda fornecer uma rota para fotovoltaicos de custo eficiente se os nanocristais puderem ser colhidos em

dispositivos híbridos [107]. Reduzindo a quantidade de silicone usada, os custos podem ser diminuídos enquanto ainda explorando a elevada eficiência de conversão do material e baixo impacto ambiental. Simultaneamente, esforços de pesquisa estão também a investigar outras rotas para células solares de elevada eficiência e baixo custo usando nanocabos semicondutores [108, 109], o PLASM em efeito [110] e os dots quânticos semicondutores para colheitas leves [111].

Para além de melhorar as tecnologias de energia renovável, os novos materiais são urgentemente necessários de modo a impulsionar a eficiência energética e capturar energia que pode de outra forma ser desperdiçada. Dispositivos termoelétricos não necessitam de combustível e não têm componentes móveis, mas podem recapturar ou "recolher" energia que seria desperdiçada de outro modo, por exemplo dos ventiladores de gases das centrais eléctricas aos exaustores nos veículos [112]. Imbutir nanopartículas em ligas termoelétricas pode criar nanocompositos capazes de desempenhar uma recuperação eficiente de calor residual de processos industriais de altas temperaturas e motores e automóveis [113]. Os conjuntos de nanocabos de silicone-germanio e dots quânticos, ou super grelhas, podem mesmo recolher o excesso de calor de chips microeletrónicos para fornecer fontes de energia em chips de menor escala [114]. Assim como gerar energia sustentável em chip, o preparado pode levar a geradores termoelétricos para uso doméstico ou industrial.

As preocupações acerca da qualidade do ar local e o aquecimento global focaram a atenção nas emissões do transporte rodoviário. É necessária, com urgência, uma alternativa à gasolina para responder a estes problemas. A curto prazo, veículos híbridos movidos a bateria e veículos eléctricos estão já no mercado, mas são necessários avanços sérios nestas tecnologias para adopção em larga escala. No futuro, o hidrogénio oferece um substituto semelhante para a gasolina, mas os grandes desafios estão no armazenamento, produção e distribuição.

6.4. Potenciais aplicações em diversos sectores

No seguimento das descrições acima, e separando as aplicações por áreas vastas, nesta secção, as potenciais aplicações industriais são apresentadas de modo a obter oportunidades emergentes da nanotecnologia no setor industrial [52].

6.4.1. Sector da nanomedicina

As aplicações médicas e de ciências da vida podem vir a ser os mercados mais lucrativos para as nanotecnologias, com dispositivos "lab-on-a-chip" que já estão a ser fabricados, e testes em animais e estudos clínicos iniciais a começarem na área das nanotécnicas para entrega da droga. No entanto, os longo processos de aprovação do produto, típicos desta área, podem significar que os benefícios para a saúde dos usuários e os benefícios económicos para as empresas vão demorar mais tempo a serem percebidos do que em outros domínios. A promessa de nanotecnologia advém do fato de que os dispositivos em nanoescala são de 100 a 10000 vezes menores do que as células humanas e são semelhantes em tamanho às grandes moléculas biológicas ("biomoléculas") tais como enzimas e recetores. A hemoglobina, por exemplo, a molécula que transporta o oxigénio nas células vermelhas do sangue, tem aproximadamente 5 nm de diâmetro, DNA 2.5, enquanto que um ponto quântico é aproximadamente do mesmo tamanho que uma proteína pequena (<10 nm) e alguns vírus medem menos de 100 [nm]. Os

dispositivos mais pequenos do que 50 nm pode facilmente entrar na maioria das células, enquanto as menores do que 20 nm podem sair para fora dos vasos sanguíneos que circulam por todo o corpo.

Devido ao seu pequeno tamanho, os dispositivos em nano-escala podem facilmente interagir com biomoléculas tanto na superfície das células como no seu interior. Ao acederem a tantas áreas do corpo, eles têm o potencial para detetar a doença e oferecer novos tratamentos. A nanotecnologia oferece a oportunidade de estudar e interagir com as células nas escalas moleculares e celulares, em tempo real, e durante os primeiros estágios de desenvolvimento de uma doença. E uma vez que se pode fazer com que os nanocomponentes partilhem algumas das propriedades das estruturas em nanoescala natural, é expectável que se desenvolvam nanoestruturas artificiais que detetem e reparem os danos no organismo, tal como acontece com as nanoestruturas biológicas de ocorrência natural, como os glóbulos brancos.

A pesquisa do cancro ilustra muito do potencial da nanotecnologia na área da medicina, a longo prazo. Espera-se que os dispositivos e processos em nanoescala ajudem a desenvolver pesquisa sobre o cancro. [115]:

- Agentes de imagem e diagnósticos que permitirão que os clínicos detetem o cancro nos seus estágios iniciais;
- Sistemas que fornecerão avaliações em tempo real acerca da eficácia terapêutica e cirúrgica para acelerar a tradução clínica;
- Dispositivos multifuncionais alvo, capazes de contornar barreiras biológicas para fornecer múltiplos agentes terapêuticos diretamente à células cancerosas e aos tecidos no microambiente que desempenham um papel crucial no crescimento e metástases do cancro;
- Agentes que poderão monitorar alterações moleculares previsíveis e evitar que as células pré-cancerosas se tornem malignas;
- Novos métodos para controlar os sintomas do cancro que têm um impacto negativo na qualidade da vida;
- Ferramentas de pesquisa que permitirão a rápida identificação de novos alvos para o desenvolvimento clínico e prever a resistência a medicamentos;

➤ Distribuição/entrega de substâncias

Esta poderá ser a aplicação mais rentável da nanotecnologia na medicina, e até mesmo em geral, ao longo das próximas duas décadas. As substâncias devem ser protegidas durante o seu trânsito através do corpo até o seu alvo, de modo a manterem as suas propriedades biológicas e químicas ou impedindo-as de danificarem as partes do corpo através das quais viajam. Assim que a substância chega ao seu destino, precisa de ser libertada em quantidade adequada para que seja eficaz.

Este processo é chamado de encapsulamento, e a nanotecnologia pode melhorar tanto as características de difusão como as de degradação do material de encapsulamento, permitindo que a substância se mova eficientemente para o alvo e seja libertada de forma ideal. O encapsulamento de

nanopartículas também está a ser investigado com vista ao tratamento de distúrbios neurológicos para entregar moléculas terapêuticas diretamente ao sistema nervoso central, para além da barreira sangue-cérebro, e para o olho, para além da barreira retina-sangue. As aplicações podem visar a Doença de Parkinson, a Doença de Huntington, a Doença de Alzheimer, ALS e doenças dos olhos.

➤ Reparação e substituição

Os tecidos e os órgãos danificados são muitas vezes substituídos por outros artificiais, e a nanotecnologia oferece uma gama de novos revestimentos biocompatíveis para os implantes que melhora a sua aderência, durabilidade e vida útil. Novos tipos de nanomateriais estão a ser avaliados como revestimentos de implantes para melhorar as propriedades de interface. Os nanopolímeros, por exemplo, podem ser usados para dispositivos de revestimento em contacto com o sangue (corações artificiais, cateteres, por exemplo) para dispersar a formação de coágulos ou evitar a sua formação. As técnicas de fabricação de nanomateriais e nanotecnologias estão a ser estudadas como suportes da regeneração de tecidos. O objetivo final é fazer crescer grandes órgãos complexos. Alguns exemplos incluem polímeros em nanoescala moldados como válvulas cardíacas, e nanocompósitos poliméricos para estruturas ósseas.

Supõe-se que as soluções comercialmente viáveis estarão de 5 a 10 anos de distância, tendo em conta os desafios científicos relacionados com uma melhor compreensão dos métodos de biologia molecular / celular e métodos de fabrico para a produção de grandes suportes tridimensionais.

As nanoestruturas são promissoras para implantes temporários, por exemplo, que podem ser biodegradáveis e não têm de ser removidos numa operação subsequente. Também está a ser estudada uma malha de membrana de nanofibras flexível que pode ser aplicada em tecido cardíaco em cirurgia de coração aberto. A malha pode ser infundida com antibióticos, analgésicos e medicamentos em pequenas quantidades e aplicada diretamente aos tecidos internos. Estão a ser desenvolvidos chips subcutâneos para monitorizar continuamente os parâmetros chave do nosso corpo, incluindo a pulsação, temperatura e glicose no sangue. Uma outra aplicação utiliza microsensores óticos implantados subcutaneamente ou em tecido mais profundo, para monitorizar a circulação do tecido após a cirurgia, enquanto um terceiro tipo de sensor usa dispositivos e aceleradores MEMS (sistema microeletromecânico) para medir tensão, aceleração, velocidade angular e parâmetros relacionados para o acompanhamento e tratamento de membros paralisados, e para melhorar a conceção de membros artificiais. Sensores implantáveis também podem funcionar com dispositivos que administram tratamento automaticamente, se necessário, como por exemplo, sistemas de injeção de fluido para dispensar medicamentos. As aplicações iniciais podem incluir a quimioterapia que visa diretamente os tumores no cólon e são programadas para distribuir quantidades precisas de medicação em horários convenientes, como depois que um paciente tenha adormecido.

Sensores que monitorizam o nível de atividade do coração também podem trabalhar com um desfibrilador implantável para regular os batimentos cardíacos.

➤ Audição e Visão

As tecnologias nano e micro estão a ser utilizadas para desenvolver uma nova geração de dispositivos menores e potencialmente mais poderosos para restaurar a visão e a audição perdida. Um deles utiliza uma câmara de vídeo em miniatura ligada aos óculos de uma pessoa cega para capturar sinais

visuais processados por um microcomputador usado no cinto e transmiti-los para uma matriz de elétrodos colocados no olho. Outra abordagem utiliza um implante sub-retiniano concebido para substituir fotorreceptores na retina. O implante usa uma rede de micro elétrodos alimentado por até 3500 células solares microscópicas.

Para a audição, um transdutor implantado é colocado sob pressão num osso do ouvido interno, fazendo com que os ossos vibrem e movam o fluido no ouvido interno, o que estimula o nervo auditivo. Utilizam-se 128 elétrodos numa determinada disposição na ponta do transdutor, cinco vezes maiores do que os dispositivos actuais, para simular uma gama mais ampla de sons. O implante é conectado a um pequeno microprocessador e a um microfone de um dispositivo utilizável que clips atrás da orelha. Este capta e converte sons em impulsos elétricos transmitidos por fios através de um pequeno orifício feito na orelha média.

6.4.2. Setor Alimentar e da Agricultura

A nanotecnologia está a convergir rapidamente com a biotecnologia e a tecnologia da informação para mudar radicalmente os sistemas alimentares e agrícolas. Durante as próximas duas décadas, os impactos da convergência nano-escala para os agricultores e alimentos poderia até mesmo superior ao de mecanização agrícola ou da Revolução Verde de acordo com algumas fontes, como o grupo ETC [116]. Os produtos de nutrição e alimentos que contenham aditivos nano-escala já estão disponíveis comercialmente. Da mesma forma, um número de pesticidas formulados na escala nano encontram-se no mercado e foram libertados no ambiente. De acordo com a Helmut Kaiser Consultoria, cerca de 200 empresas de alimentos transnacionais investem em nanotecnologia e estão prestes a comercializar os produtos [117]. Os EUA lideram, seguidos pelo Japão e China.

As empresas não associadas com a produção de alimentos, na mente do público, já estão a fornecer nano ingredientes para a indústria. A BASF, por exemplo, explora o facto de que muitas vitaminas e outras substâncias, tais como os carotenóides são insolúveis em água, mas podem ser facilmente misturados com água fria quando formulados como nanopartículas. Muitas limonadas e sumos de frutas contêm esses aditivos especialmente formulados, os quais também podem ser utilizados para apresentar uma cor "atraente" [118]. Avanços esperados na cultura da decodificação do DNA e análise poderiam permitir que as agro-empresas previssem, controlassem e melhorassem a produção agrícola. E com a tecnologia para manipular as moléculas e átomos dos alimentos, a indústria alimentar teria um poderoso método para projetar o alimento com maior capacidade e precisão, menores custos e maior sustentabilidade. A combinação da pesquisa de ADN e de nanotecnologia pode também gerar novos sistemas de administração da nutrição, para distribuir os agentes ativos de forma mais precisa e eficiente pelas diversas partes do corpo humano.

A nanotecnologia não só irá alterar a forma como cada passo da cadeia alimentar opera, mas também quem está envolvido. Os desenvolvimentos nano-agrícolas mais citados são:

- Nanosementes: Na Tailândia, os cientistas do laboratório de física nuclear da Universidade de Chiang Mai reorganizaram o ADN do arroz através da perfuração de um buraco do tamanho nano na parede da célula do arroz e membrana e da inserção de um átomo de nitrogénio. Até agora, eles foram capazes de mudar a cor dos grãos, de roxo para verde;

- Pesticidas de nanopartículas: a Monsanto, Syngenta e BASF estão a desenvolver pesticidas fechados em nanocápsulas ou constituídos de nanopartículas. Os pesticidas podem ser mais facilmente absorvidos pelas plantas se estiverem na forma de nanopartículas; eles também podem ser programados para serem libertados num determinado período de tempo, por exemplo;
- Nanocomida para Galinhas: com financiamento do Departamento de Agricultura dos EUA (USDA), os Investigadores da Universidade de Clemson estão a alimentar galinhas com nanopartículas de poliestireno bioativas que se ligam com bactérias, como uma alternativa aos antibióticos químicos na produção de frango industrial;
- Nano Lagoas: Uma das maiores empresas de peixes de viveiro dos EUA, a Clear Spring Trout, leva a cabo a adição de nanopartículas de vacinas nas lagoas de trutas, para que os peixes as absorvam;
- "Little Brother": O USDA está a procurar um projeto para cobrir campos e rebanhos dos camponeses com pequenos sensores sem fios para substituir o trabalho e experiência agrícola por um sistema de vigilância onipresente;
- Nanoalimentos: A Kraft, a Nestlé, a Unilever e outras empresas estão a utilizar a nanotecnologia para alterar a estrutura dos alimentos - a criação de bebidas "interativas" contendo nanocápsulas que podem mudar a cor e sabor (Kraft) e coberturas e sorvetes com emulsões de nanopartículas (Unilever, Nestlé) para melhorar a textura. Outros, estão a inventar pequenas nanocápsulas que introduzem nutrientes e sabores no corpo (o que uma empresa chama de "nanocéuticos");
- Nano embalagens: A BASF, Kraft e outras estão a desenvolver novos nanomateriais que prolongam a vida útil dos alimentos e dão o alerta quando um alimento estraga, mudando a cor;
- Segurança alimentar: Os cientistas da Universidade de Wisconsin têm usado com sucesso células bacterianas individuais para fazer circuitos bioeletrónicos minúsculos, que poderiam, no futuro, ser utilizados para detectar bactérias, toxinas e proteínas [119];

Os nanosensores podem funcionar através de uma variedade de métodos, tais como pelo uso de nanopartículas feitas sob medida para revelarem fluorescência de cores diferentes ou feitas a partir de materiais magnéticos que podem unir-se seletivamente a agentes patogénicos de alimentos. Os sensores portáteis que funcionem com luz infravermelha ou materiais magnéticos poderiam então notar a presença de até mesmo traços minúsculos de patógenos nocivos. A vantagem de um tal sistema é que, literalmente, centenas e milhares de potencialmente nanopartículas poderiam ser colocados num único nanosensor para rapidamente, com precisão e de forma acessível, detetar a presença de qualquer número de diferentes bactérias e agentes patogénicos. Uma segunda vantagem dos nanosensores é que, considerada a sua pequena dimensão, eles podem ganhar acesso a pequenas fendas onde os agentes patogénicos muitas vezes se escondem, e a nanotecnologia pode reduzir o tempo que leva a detetar a presença de patógenos microbianos de dois a sete dias até apenas algumas horas e, finalmente, minutos ou mesmo segundos [120].

6.4.3. Setor dos semicondutores e computação

A indústria de computadores já está a desenvolver trabalho em nanoescala. Embora a gama de produção atual seja de 90 nm, portões de 5 nm já foram comprovados em laboratórios, apesar de ainda poderem ser fabricados. Em 2010, por todo o mundo, cerca de \$ 300 bilhões em produção de semicondutores correspondem a semicondutores baseados em nanotecnologia (incluindo nanocomponentes como nanocamadas, materiais tratados à nanoescala ou outras nanoestruturas). Até 2015, serão cerca de \$ 500 bilhões. Uma vez que a nanotecnologia pode reduzir suas características básicas, CMOS (complementar metal-oxide semiconductor) continuarão a ser utilizados por uma década ou mais. O futuro a médio prazo terá CMOS ligados a uma geração de nanodispositivos, ainda indefinida, porque existem muitas alternativas, e ainda é muito cedo para dizer o que vai prevalecer. Uma solução poderia considerar estruturas híbridas, explorando as vantagens da tecnologia CMOS de hoje (integração e dimensionamento de transistores e alta funcionalidade num pequeno suporte) com interconexões off-chip optoeletrónicas para superar os constrangimentos relacionados com a quantidade de produção [121].

Em 2015, as prioridades de desenvolvimento dos semicondutores vão alterar-se, à medida que o foco muda da escala e da velocidade para a arquitetura e integração de sistemas, com aplicações específicas para usuários para bio-nanodispositivos, a indústria de alimentos e aplicações de construção. Outra tendência é a convergência entre TI, nanotecnologia, biotecnologia e ciências cognitivas. A mais alta velocidade em que as informações serão disseminadas irá mudar a forma de trabalhar com os computadores e também, talvez, a forma como lidamos com coisas como nervos danificados, possivelmente através do desenvolvimento de interfaces diretas com o sistema nervoso e circuitos eletrónicos, os chamados engenharia *neuromorphic*, na qual os sinais são directamente transmitidos a partir de um organismo humano para uma máquina. As tecnologias utilizadas são agora difíceis de prever. Atualmente existem pelo menos quatro barreiras técnicas inter-relacionadas para a fabricação em nanoescala:

- Como controlar a montagem de sistemas heterogéneos em 3-D, incluindo alinhamento, o registro e interligação em 3-D e com múltiplas funcionalidades;
- Como processar e lidar com estruturas em nanoescala de modo a não comprometer as suas propriedades benéficas;
- Como testar a confiança a longo prazo nos nanocomponentes, e detectar, eliminar ou prevenir defeitos e contaminação;
- Metrologia. Atualmente, utilizando um microscópio eletrónico, é possível obter a profundidade de campo, resolução suficiente ou energia baixa (importante, de modo a não danificar certos componentes), mas não todas estas três de uma vez. A análise do insucesso é outra questão de metrologia: como obter uma visão 3-D real da estrutura e os defeitos que possam ocorrer durante o processamento ou a utilização;

Atualmente, as inovações tecnológicas incluem eletrónica de spin (rotação), eletrónica molecular, biocomponentes, a computação quântica, computação de ADN, etc. No entanto, a história da tecnologia ensina que as mudanças bruscas ocorrem. Em 1998, previu-se que a utilização da resistência magneto

gigante introduzida pela IBM fosse limitada mas, em dois anos, todas as tecnologias de leitura de disco rígido equivalentes e as suas extensas instalações de produção foram substituídas. A técnica explora o movimento de rotação do eletrão para produzir novas estruturas de interligação e de dispositivos, dando origem ao nome "spintrónica" [122].

A rotação está presente em todos os eletrões, e a sua manipulação utilizaria semicondutores em estado sólido e materiais metálicos, sem os problemas associados aos nanotubos ou moléculas.

Os "spin packets" têm um longo tempo de vida e alta mobilidade em semicondutores, tornando-os atrativos para a transmissão de informação no chip, dentro do silício, sem o uso de um metal. Um dos principais problemas da spintrónica é que, quando um ímã aquece, deixa de ser ferromagnético, uma condição necessária para explorar rotação do eletrão. Também é difícil de controlar a força ou direção ferromagnética.

Assumindo que estes problemas podem ser resolvidos, as aplicações promissoras para a spintrónica incluem MRAM (memória magnética de acesso aleatório), arquitetura de memória de alta velocidade não-volátil e dispositivos de lógica como o transistor de efeito de campo de spin (rotação FET), que consome menos energia e funciona de modo mais rápido do que sua contraparte convencional.

Os fabricantes de chips estão já a trabalhar com cerca de 100 nm, essencialmente uma redução de tamanho das tecnologias convencionais para torná-los menores, o que está agora a atingir os seus limites. A miniaturização em escalas muito menores vai encontrar problemas causados por fenómenos quânticos, como elétrões em tunelamento através das barreiras entre os fios, por isso deve ser encontrada uma alternativa à tecnologia de transístor. Esta alternativa deverá possuir componentes que explorem os efeitos quânticos em vez de serem prejudicados por eles. A primeira geração de nanocomputadores terá componentes que se comportarão de acordo com a mecânica quântica, mas os seus algoritmos provavelmente não irão envolver a mecânica quântica. Se a mecânica quântica pudesse ser usada também nos algoritmos, o computador seria imensamente mais poderoso do que qualquer esquema clássico, mas essa evolução é improvável no futuro previsível [123].

Entretanto, a investigação está em andamento para manipular moléculas que realizem cálculos. Em "computação química", uma série de reacções químicas, por exemplo, de ADN, corresponde a um cálculo, com os produtos finais das reacções que representam a resposta. Através desta técnica, vários cálculos podem ser realizados em paralelo, mas cada passo requer um longo período de tempo, e pode ser muito caro devido ao custo dos produtos químicos utilizados.

Uma segunda abordagem consiste na utilização de moléculas, como "hospedeiro" para spins nucleares que formam os bits quânticos (qubits) num computador baseado em ressonância magnética nuclear. No entanto, esta abordagem pode não ser capaz de escalar até um número computacionalmente útil de qubits. Pensa-se que a abordagem mais promissora seja a electrónica molecular, utilizando uma molécula ou grupo de moléculas num circuito. As densidades dos bits para componentes lógicos e memória molecular poderiam ser da ordem de um terabit / cm². As velocidades de comutação poderiam descer para um intervalo de poucos picossegundos (1000 vezes mais rápido do que DRAM atual).

6.4.4. Setor Têxtil

A indústria têxtil podem ser afetada de forma bastante significativa pela nanotecnologia, com algumas estimativas de impacto no mercado na ordem das centenas de bilhões de dólares ao longo da próxima década. A nanociência já produziu roupas resistentes às manchas e às rugas, e desenvolvimentos futuros incidirão sobre a atualização das funções e das performances das matérias têxteis existentes; e desenvolvimento de produtos têxteis "inteligentes" com funções sem precedentes, tais como:

- sensores e aquisição de informação e transferência;
- proteção e detecção múltipla e sofisticada;
- cuidados de saúde e funções de cicatrização de feridas;
- funções de auto-limpeza e reparação.

Esta última função ilustra como a nanotecnologia pode causar impacto em áreas fora da sua aplicação imediata.

A empresa Americana Nano-Tex já se encontra a comercializar a sua tecnologia de resistência nódoas-e-rugas, NanoCare, e a tecnologia NanoFresh (para refrescar roupas esportivas) é esperada para breve. Cientistas da Universidade Politécnica de Hong Kong construíram uma camada de nano partículas de dióxido de titânio, uma substância que reage com a luz solar para quebrar a sujidade e outros materiais orgânicos. Esta camada pode ser revestida sobre o algodão para manter o tecido limpo. As roupas simplesmente precisam de ser expostas à luz natural ou ultravioleta para que o processo de limpeza tenha início. Uma vez desencadeado o processo através da luz solar, as roupas feitas de tecido serão capazes de livrar-se da sujidade, dos poluentes e dos microrganismos. Toda a indústria de limpeza de roupa seria afetada se a tecnologia se revelasse economicamente viável.

A investigação que envolve a nanotecnologia para melhorar o desempenho ou para criar novas funções é mais avançada em fibras compósitas nanoestruturadas que utilizam enchimentos do tamanho nanométrico, como nanopartículas (argilas, óxidos metálicos, negro de fumo), nanofibras de grafite (GNF) e nanotubos de carbono (CNT). A principal função de agentes de enchimento de tamanho nanométrico é aumentar a resistência mecânica e melhorar as propriedades físicas, tais como a condutividade e os comportamentos anti-estáticos. Sendo uniformemente distribuído em matrizes poliméricas, as nanopartículas podem ter carga e aumentar a dureza e resistência à abrasão; as nanofibras podem transferir a tensão longe de matrizes poliméricas e aumentar a força de tração de fibras compósitas.

Os desempenhos físicos e químicos adicionais atribuídos às fibras compostas variam com as propriedades específicas dos nanoenchimentos utilizados. Embora algumas das partículas de enchimento, tais como argila, óxidos de metal, carbono negro tenham sido utilizadas previamente como microenchimento em materiais compósitos durante décadas, a redução do seu tamanho em escala nanométrica resultou em maiores desempenhos e em novo interesse de mercado.

- Nanofibras de carbono e nanopartículas de carbono

As nanofibras de carbono e as nanopartículas de carbono negro estão entre os materiais de enchimento de tamanho nanométrico mais frequentemente utilizados. As nanofibras de carbono podem efectivamente aumentar a resistência à tracção das fibras de compósito devido à sua elevada relação de aspeto, enquanto que as nanopartículas de carbono negro podem melhorar a resistência à abrasão e dureza. Ambos têm alta resistência química e condutividade elétrica.

- Nanopartículas de argila

As nanopartículas de argila ou nanoflocos possuem resistência elétrica, térmica e química e uma capacidade de bloquear a luz UV. As fibras de compósitos reforçadas com nanopartículas de argila apresentam comportamentos retardadores de chama, anti-UV e anti-corrosivos.

- Nanopartículas de óxido de metal

Certas nanopartículas de óxido metálico possuem capacidades fotocatalíticas, condutividade eléctrica, capacidade de absorção UV e foto oxidação contra espécies químicas e biológicas. A investigação focada nessas nanopartículas concentra-se funções antimicrobianas, auto-descontaminação e bloqueio de UV para equipamentos de proteção militar e produtos de saúde civis.

- Nanotubos de carbono

As potenciais aplicações de nanotubos de carbono incluem fibras compósitas condutoras e de alta resistência, armazenamento de energia e dispositivos de conversão de energia, sensores e FED (field emission displays). Uma fibra CNT já apresenta o dobro da rigidez e resistência, e 20 vezes a resistência de arame de aço com o mesmo peso e comprimento. Além disso, a dureza pode ser quatro vezes maior do que a da seda de aranha e 17 vezes maior do que as fibras de Kevlar usadas em coletes à prova de bala, sugerindo aplicações em cintos de segurança, cobertores à prova de explosão, e blindagem eletromagnética.

- Nanotecnologia em acabamentos têxteis

Emulsificação em nanoescala, através da qual os acabamentos podem ser aplicados ao material têxtil de forma mais minuciosa e uniforme e precisa, proporcionando um nível sem precedentes de desempenho no que diz respeito à resistência têxtil às manchas, rugas, água, encolhimento e às propriedades anti-estáticas.

O óxido de metal e as partículas de cerâmica do tamanho de nano partículas têm uma área de superfície maior e, conseqüentemente, uma maior eficiência do que as partículas de maior tamanho, são transparentes e não adulteram a cor eo brilho dos substratos têxteis. O tecido tratado com nanopartículas TiO₂ e MgO substitui tecidos com carvão activo, anteriormente usado como materiais de proteção química e biológica. A atividade fotocatalítica das nanopartículas TiO₂ e MgO pode anular substâncias químicas nocivas e agentes biológicos.

Acabamentos com nanopartículas podem converter tecidos em materiais baseados em sensores. Se as partículas piezocerâmicas nanocristalinas são incorporadas em tecidos, o tecido final pode converter

forças mecânicas exercidas em sinais elétricos que permitam o controlo das funções corporais, tais como o ritmo cardíaco e pulso, se usados em contacto com a pele.

- Nanocamadas auto-organizadas

No futuro a longo prazo, as nanocamadas auto-montadas (SAN) de revestimento podem desafiar o revestimento têxtil tradicional. A investigação nesta área está ainda em fases muito precoces, mas a ideia é a de colocar um revestimento menos espesso do que um nanómetro no têxtil, e, em seguida, variar o número de nanocamadas sucessivas para modular as propriedades físicas desejadas do artigo acabado.

6.4.5. Setor de Energia

Os avanços na nanotecnologia podem contribuir para a segurança energética mundial e fornecimento. Um relatório publicado pela Rice University (Texas) em fevereiro de 2005 identificou várias áreas nas quais a nanotecnologia pode contribuir para tecnologias mais eficientes, de baixo custo e ambientalmente saudáveis do que as que se encontram disponíveis [124]. Embora as contribuições mais significativas possam ser para aplicações sem brilho como por exemplo melhores materiais para equipamentos de exploração utilizados na indústria de petróleo e gás ou catálise melhorada, a nanotecnologia está a ser proposta em numerosos domínios da energia, incluindo a energia solar; eólica; carvão limpo; reactores de fusão; reatores de fissão de nova geração; células de combustível; baterias; produção de hidrogénio, armazenamento e transporte; e uma nova rede elétrica que liga todas as fontes de energia juntas. Os principais desafios para os quais a nanotecnologia pode contribuir são:

- Redução dos custos da energia solar fotovoltaica dez vezes;
- Obtenção da redução fotocatalítica comercial de CO₂ em metanol;
- Criação de um processo comercial para fotoconversão direta de luz e água para produção de hidrogénio;
- Redução de custos das células de combustível entre dez vezes e cem vezes mais e criação de novos materiais, mais resistentes;
- Melhoria da eficiência e a capacidade de armazenamento de baterias e supercapacitores entre dez vezes e cem vezes mais para o setor automotivo e aplicações de geração distribuída;
- Criação de novos materiais leves para armazenamento de hidrogénio para tanques de pressão, vasos de hidrogénio líquido e um sistema de quimiossorção de hidrogénio facilmente reversível;
- Desenvolvimento de cabos de alimentação, supercondutores ou condutores quânticos feitos de novos nanomateriais para religar a rede elétrica e permitir o transporte de energia elétrica a longa distância, continental e mesmo internacional, reduzindo ou eliminando declínio térmico, perdas por correntes parasitas e perdas resistivas, substituindo fios de cobre e de alumínio;

- Desenvolvimento de processos termoquímicos com catalisadores para gerar hidrogénio a partir de água a temperaturas inferiores a 900 ° C a custos comerciais;
- Criação de materiais superfortes e leves que possam ser usados para melhorar a eficiência energética em carros, aviões e em viagens espaciais; esta última, se combinada com a nanoeletrónica baseada na robótica, possibilitando estruturas solares espaciais na Lua ou no espaço;
- Criação de uma iluminação mais eficiente para substituir lâmpadas incandescentes e fluorescentes;
- Desenvolvimento de nanomateriais e revestimentos que permitirão a perfuração profunda a custos mais baixos para explorar os recursos energéticos, incluindo o calor geotérmico, em camadas profundas;
- Criação de métodos de mineralização CO₂ que possam funcionar em grande escala, sem fluxos de resíduos;

A resolução destes desafios vai demorar muitos anos, mas os institutos de pesquisa públicos e comerciais já se encontram a explorar a nanotecnologia para aplicações de energia. A Bell Labs, por exemplo, está a estudar a possibilidade de produzir uma microbateria que ainda iria trabalhar 20 anos após a compra, adiando as reações químicas que degradam as baterias tradicionais. A bateria é baseada numa descoberta da Bell Labs em que as gotículas líquidas de eletrólito vão ficar num estado dormente no topo de estruturas microscópicas chamadas "nanograss" até que sejam estimuladas a fluir, desencadeando uma reação de produção de electricidade [125]. Outros investigadores esperam dispensar as baterias por completo através do desenvolvimento de capacitores "ultra", poderosos o suficiente para impulsionar carros elétricos híbridos, baseados em nanotubos. Em comparação com as baterias, os ultracapacitores podem exercer mais energia para um determinado peso, podem ser carregados em segundos em vez de horas, e podem funcionar a temperaturas mais extremas. São também mais eficientes e duram muito mais tempo. A energia fotovoltaica é outra área em que a nanotecnologia já fornece produtos que poderiam ter um impacto significativo.

Três start-ups de células solares (Nanosolar, Nanosys e Konarka Technologies), sediadas nos Estados Unidos e as empresas corporativas, incluindo Matsushita e STMicroelectronics esforçam-se para produzir materiais de colheita de ftons a custos mais baixos e em volumes mais elevados do que as células fotovoltaicas de silício cristalino tradicional [126]. A Nanosolar desenvolveu um material de nanofios de óxido de metal que pode ser pulverizado como um líquido sobre um substrato de plástico no qual se organiza numa película fotovoltaica. Um processo de rolo-a-rolo, semelhante à impressão de alta velocidade, oferece uma abordagem de alto volume que não requer altas temperaturas ou equipamento de vácuo. A Nanosys pretende que os seus revestimentos solares possam ser pulverizados sobre telhas. E a Konarka está a desenvolver folhas de plástico incorporadas com nanocristais de dióxido de titânio revestidas com corantes que absorvem a luz.

A empresa adquiriu as atividades recentes de investigação fotovoltaica orgânica da Siemens, e a recente terceira rodada de financiamento da Konarka, \$18 milhões de dólares, incluiu a 1ª e 5ª maior empresa de energia do mundo, a Electricité de France e a ChevronTexaco. Se nanotecnologia de tecidos

solares pudesse ser aplicadas a, por exemplo, edifícios e pontes, o panorama energético poderia mudar em aspectos importantes. Integrado no teto de um autocarro ou camião, poderiam dividir a água através de eletrólise e gerar hidrogênio para movimentar uma célula de combustível. Os perdedores seriam os líderes das células fotovoltaicas atuais e os fabricantes de baterias que não conseguiram reagir ao novo desafio. Tais desenvolvimentos, contudo, dependeriam da resolução de uma série de problemas fundamentais em nanoescala, mas os investigadores estão a progredir rapidamente usando o design nanoescala, acelerando a cinética de reações através de catálise, separando os produtos em alta temperatura, e direcionando produtos para a próxima etapa de reação.

7. Potenciais aplicações industriais para nanofluidos

Hoje em dia, os fluidos de trabalho tornaram-se obsoletos, devido à baixa condutividade térmica quando comparados com metais. Todos os esforços para maximizar as propriedades térmicas (i.e. aumento da superfície de contacto ou mesmo a criação de turbulência) são sempre limitados pela capacidade de condutividade do fluido operante. No séc XIX, apareceu o desenvolvimento de suspensões de partículas sólidas em líquidos, no entanto, foi somente com o desenvolvimento da nanotecnologia que se iniciou o uso de outros fluidos. Em 1995, Choi et al. [127] misturaram nanopartículas de metais sólidos com líquidos, chamando a esta mistura nanofluidos. Nanofluidos são suspensões líquidas diluídas de nanopartículas com pelo menos uma das suas principais dimensões mais pequena do que 100 nm. A partir de investigações prévias, os nanofluidos têm revelado possuir propriedades térmico-físicas melhoradas, tais como condutividade térmica, difusão térmica, viscosidade e coeficientes de transferência de calor convectiva comparadas com os de base fluida como o óleo, ou água. [128].

Os nanofluidos podem ser utilizados numa grande variedade de indústrias, desde o transporte a produção de energia e em sistemas de eletrónica, tais como microprocessadores, sistemas (MEMS) micro-eleto-mecânicos e no campo da biotecnologia. Recentemente, o número de empresas que contempla o potencial da tecnologia de nanofluidos e o seu foco em aplicações específicas industriais está a aumentar. Na indústria do transporte, os nanocarros, GM e Ford, entre outros, estão a focar-se nos projetos de pesquisa dos nanofluidos [129-132].

Os nanofluidos podem ser usados para arrefecer motores automóveis e equipamento de soldagem, e arrefecer dispositivos de fluxo de calor tais como tubos de microondas de alta potência, e disposições de laser de diodo de alta potência. Um nanofluido que arrefece pode fluir através de pequenas passagens em MEMS para melhorar a sua eficácia. A medida do fluxo crítico de calor de nanofluidos (CHF) num círculo forçado de convecção é útil para aplicações nucleares. Se os nanofluidos melhorassem a eficácia do arrefecimento por 1%, uma poupança de 320 bilhões KWH de eletricidade ou um equivalente a 5.5 milhões de barris de petróleo por ano, poderia ser feita anualmente nos Estados Unidos somente. Os nanofluidos encontram potencial no uso de aplicações de escavações em profundidade. Um nanofluido pode também ser usado para aumentar a força dielétrica e tempo de vida do óleo do transformador através da dispersão de nanopartículas de diamante [132, 133].

A Kostic relatou que os nanofluidos podem ser usados nas seguintes áreas específicas [134]:

- Nanofluidos de transferência de calor ;
- Nanofluidos tribológicos ;
- Nanofluidos surfactantes e de revestimento;
- Nanofluidos químicos;
- Nanofluidos de processo / extração;

- Nanofluidos Ambientais (limpeza de poluentes);
- Nanofluidos Bio- e farmacêuticos;
- Nanofluidos médicos (entrega de substâncias e interação tecido/célula funcional).

7.1. Aplicações de transferência de calor

7.1.1. Aplicações para arrefecimento Industrial

Routbort et al. [135] iniciaram um projeto em 2008 em que empregaram nanofluidos para arrefecimento industrial que poderia resultar em grandes poupanças de energia, assim como nas resultantes reduções de emissões. Para a indústria dos EUA, a substituição da água para arrefecimento e aquecimento com nanofluidos tem o potencial de conservar 1 trilião Btu de energia. Para a indústria de energia eléctrica dos Estados Unidos, usar nanofluidos em ciclos de arrefecimento em circuito fechado pode salvar cerca de 10-30 triliões de Btu por ano, (equivalente ao consumo anual de energia de 50,000–150,000 domicílios). As reduções de emissões associadas seriam de aproximadamente 5.6 milhões de toneladas métricas de dióxido de carbono; 8,600 toneladas métricas de óxidos de nitrogénio; e 21,000 toneladas métricas de dióxido de enxofre.

Para as fábricas de pneus da Michelin da América do Norte, a produtividade de vários processos industriais é limitada pela falta de facilidade de arrefecer a borracha de modo eficiente, à medida que é processado. Tal requer a utilização de mais de 2 milhões de galões de fluidos condutores de calor, para obter um aumento de produtividade de 10% nas suas fábricas de processamento de borracha, se nanofluidos baseados em água adequados forem desenvolvidos e comercialmente produzidos de uma maneira económica.

Han et al. [136] têm usado materiais de mudança de fase como nanopartículas em nanofluidos para simultaneamente realçar a condutividade térmica efetiva e temperatura específica dos fluidos. Como exemplo, uma suspensão de nanopartículas de índio (temperatura de fusão 157 C) em polialfaolefina tem sido sintetizada através da utilização de um método de um passo de nanoemulsificação.

As propriedades termofísicas do fluido, isto é, a condutividade térmica, viscosidade, calor específico e a sua dependência da temperatura foram medidos experimentalmente. A fase de transição derretimento-congelamento das nanopartículas de índio aumentaram significativamente o calor específico efectivo do fluido.

Este trabalho é um dos poucos que se focam na difusão térmica; estudos semelhantes permitem que aplicações de arrefecimento industrial continuem sem uma compreensão profunda de todos os mecanismos de transferência de calor nos nanofluidos.

7.1.2. Fluidos inteligentes

Nesta nova era de consciência de energia, a nossa falta de fontes abundantes de energia limpa e a disseminação alargada de dispositivos operados a bateria (tais como telemóveis, computadores portáteis), têm reforçado a necessidade lidar de maneira inteligente com estes recursos energéticos. Tem sido

demonstrado que os nanofluidos têm sido capazes de lidar com este papel em algumas circunstâncias, como fluido inteligente.

Numa tese publicada na edição de "Physical Review Letters", em Março de 2009, Donzelli et al. demonstrou que uma classe específica de nanofluidos pode ser usada como material inteligente como válvula- calor para controlar o fluxo de calor. O nanofluido pode ser prontamente configurado tanto num estado "baixo" como "alto", onde a dissipação é mais eficiente. Para ultrapassar o abismo das tecnologias de aquecimento e arrefecimento, os pesquisadores terão que demonstrar mais provas acerca de um sistema operacional estável, que esconde uma maior variedade de inputs de fluxo de calor.

7.1.3. *Reatores nucleares*

Kim et al. [138, 139] no Departamento de Engenharia e Ciência Nuclear no Instituto de Tecnologia do Massachusetts (MIT), levaram a cabo um estudo para aferir a fiabilidade de nanofluidos em aplicações nucleares melhorando a prestação de qualquer sistema nuclear de arrefecimento por água, que seja limitado à remoção de calor. Possíveis aplicações incluem um reactor de arrefecimento principal de água pressurizada (PWR), sistemas de espera para segurança, alvos aceleradores [140]. Num sistema de energia nuclear com um reactor pressurizado de água, o processo limitativo na formação do vapor é o fluxo de calor crítico (CHF), entre os tubos de combustível e a água - quando bolhas de vapor que acabam por cobrir a superfície dos tubos de combustível conduzem muito pouco calor em oposição à água líquida. Usando nanofluidos em vez de água, os tubos de combustível revestem-se de nanopartículas tais como alumina, empurrando bolhas recém formadas, prevenindo a formação de uma camada de vapor em volta do ROD e subsequentemente aumentando o CHF significativamente.

Após testes no Reactor de Teste Nuclear do MIT, experiências preliminares demonstraram um sucesso promissor, onde se vê que o PRW é significativamente mais produtivo. Os nanofluidos como sistema de arrefecimento poderiam também ser usados em sistemas de arrefecimento de emergência, onde poderiam arrefecer superfícies mais quentes de um modo mais rápido, conduzindo a uma melhoria na segurança da Central eléctrica.

Alguns problemas no que concerne o uso de nanofluidos numa central eléctrica incluem a imprevisibilidade da quantidade de nanopartículas que são transportadas através do vapor. Um outro problema está relacionado com as medidas de segurança extra que têm que ter tidas em conta na remoção de desperdícios do nanofluido. A aplicação do nanofluido de arrefecimento a reactores de água a ferver (BWR) é suposto ser mínima, porque o transporte de nanopartículas para a turbina e condensador causaria erosão e preocupações de incrustação.

A partir de um estudo de Jackson [141] foi observado que um considerável aumento no fluxo de calor crítico pode ser atingido através da criação de uma superfície estruturada a partir da deposição de nanofluidos. Se as características da película de deposição (tais como a estrutura e a densidade) podem ser controladas, poderá ser possível aumentar os CHF com pouca diminuição da transferência de calor.

Enquanto que as nanopartículas em si não causam diferença significativa nas características da água em ebulição, a ebulição dos nanofluidos é promissora como maneira simples de criar uma superfície melhorada. O uso de nanofluidos em centrais nucleares parece ser uma potencial aplicação no

futuro[140]. Muitas falhas significativas no conhecimento são evidentes nesta altura, incluindo a demonstração da prestação do nanofluido térmico-hidráulico em condições de protótipos de reactores e a compatibilidade da química do nanofluido com os materiais do reactor.

Outra possível aplicação de nanofluidos em sistemas nucleares é o alívio de acidentes graves durante os quais o centro derrete e se desloca para o fundo do contentor do reactor. Se tal acidente acontecesse, seria desejável que o combustível fundido fosse contido dentro do recipiente através da remoção do calor em decomposição das suas paredes. Este processo é limitado à ocorrência do CHF na superfície exterior do recipiente, mas análises revelam que o uso de nanofluidos pode aumentar as capacidades de retenção dentro do recipiente até 40% [142].

Muitos sistemas nucleares arrefecidos a água são limitados relativamente a CHF, mas a aplicação do nanofluido pode melhorar grandemente o CHF do agente de arrefecimento, de modo a haver um benefício económico enquanto se aumentam os níveis de segurança do sistema da central de energia.

7.1.4. Extração da energia geométrica e outras fontes de energia

A totalidade dos recursos da energia geotérmica mundial foi calculada em mais de 13000 ZJ num relatório do MIT (2007)[143].

Em 2009, somente 200 JZ eram possíveis de serem extraídos, contudo, com melhorias tecnológicas, mais de 2,000 ZJ podem ser obtidos e fornecidos às necessidades de energia mundial durante vários milénios. Quando se extrai energia da crosta terrestre, que varia em comprimento entre 5 a 10 km e temperaturas entre 500 C e 1000 C, os nanofluidos podem ser utilizados para arrefecer os canos expostos a tais temperaturas. Quando se perfura, os nanofluidos podem arrefecer a maquinaria e o equipamento, trabalhando em elevada fricção e ambiente de temperaturas elevadas. Como um "fluido super condutor", os nanofluidos podem ser utilizados num fluido de trabalho para extrair energia do núcleo da Terra e processá-la num sistema de energia PWR, produzindo elevadas quantidades de energia. Na sub-área da tecnologia de perfuração, tão fundamental para a energia geotérmica, sensores melhorados e eletrónica arrefecida por nanofluidos capazes de operar a elevadas temperaturas com ferramentas de perfuração, e melhorias revolucionárias usando novos métodos de penetração de rocha arrefecida e lubrificada por nanofluidos irá diminuir os custos de produção. Tais melhoramentos irão possibilitar o acesso a regiões mais profundas e mais quentes em formações de elevado grau, ou a temperaturas economicamente aceitáveis em formações de baixo grau. Na sub-área da tecnologia de conversão de energia, melhorar a prestação da transferência de calor para nanofluidos de temperaturas mais baixas e desenvolver projetos de centrais para maior aproveitamento da temperatura em zonas de seca extrema conduziria a enormes benefícios tanto no que diz respeito a reservatórios como no que diz respeito à conversão eficiente de calor em energia.

Tran et al. [144], com financiamento do Departamento de Energia dos Estados Unidos (USDOE) desenvolveu uma pesquisa focada no desenvolvimento de uma nova classe altamente especializada de fluidos de perfuração que podem ter um desempenho superior na perfuração em altas temperaturas. Esta

pesquisa é aplicável à perfuração de alta temperatura e pressão, o que pode ser de grande importância na abertura de grandes quantidades de recursos de combustível doméstico anteriormente irrecuperável. A comercialização seria o funil do progresso nesta sub-área.

7.2. Aplicações automóveis

Os óleos de motor, fluidos de transmissão automática, refrigerantes, lubrificantes e outros fluidos sintéticos de transferência de calor de alta temperatura encontrados em sistemas térmicos de camiões convencionais - radiadores, motores e sistemas de aquecimento, ventilação e ar condicionado (HVAC) em geral - têm inerentemente propriedades pobres de transferência de calor.

Estes poderiam beneficiar da alta condutividade térmica oferecida pelos nanofluidos que resultaram da adição de nanopartículas [145, 146].

7.2.1. Nanofluido refrigerante

Na procura de formas de melhorar o *design* aerodinâmico dos veículos e, posteriormente, a economia de combustível, os fabricantes devem reduzir a quantidade de energia necessária para superar a resistência do vento na estrada. Em altas velocidades, aproximadamente 65% da produção total de energia de um camião é gasta em superar o arrasto aerodinâmico. Este facto é, em parte, devido ao grande radiador à frente do motor posicionada para maximizar o efeito de arrefecimento do ar que entra.

O uso de nanofluidos como refrigerantes permitiria tamanho menor e melhor posicionamento dos radiadores. Devido ao facto de que haveria menos fluido, devido à maior eficiência, as bombas de refrigeração poderiam ser reduzidas e os motores dos camiões poderiam funcionar com temperaturas mais altas, permitindo uma maior potência apesar de serem cumpridas rigorosas normas de emissões.

Os investigadores de Argonne, Singh et al. [147] determinaram que a utilização de nanofluidos condutores térmicos de alta temperatura em radiadores podem conduzir a uma redução na área frontal do radiador até 10%. Esta redução de arrasto aerodinâmico pode levar a uma economia de combustível de até 5%. A aplicação de nanofluidos também contribuiu para a redução de atrito e desgaste, reduzindo perdas parasitas, operação de componentes, tais como bombas e compressores, e, posteriormente, levando a mais de 6% de economia de combustível. É concebível que no futuro se consiga uma grande melhoria da economia de combustível.

A fim de determinar se os nanofluidos degradam material de radiador, construiu-se e calibrou-se um aparelho que pode imitar o fluxo de fluido de arrefecimento no radiador. Estão atualmente a testar e medir a perda de material de componentes típicos do radiador por vários nanofluidos. A erosão do material do radiador é determinada pela perda de medições de peso, como uma função da velocidade do fluido e ângulo de impacto. Nos seus testes, não foi observada erosão com nanofluidos feitos a partir de fluidos de base de etileno e tri-cloroethylene glycols com velocidades tão elevadas como 9m / s e em 90° - 30° ângulos de impacto.

Através de uma investigação preliminar, foi determinado que nanofluidos de cobre produzem uma taxa de desgaste mais elevada do que o fluido base e isto é devido, possivelmente, à oxidação de nanopartículas de cobre. A taxa de desgaste e de atrito inferior foi observada para nanofluidos alumina, em comparação com o fluido de base. Alguns resultados interessantes do teste de erosão de Singh et al. [147] são mostrados nas Tabelas 1 e 2.

Shen et al. [148] pesquisou o desgaste da roda e as características tribológicas no molhado, seco e moagem de ferro fundido com mínima quantidade de lubrificação (MQL). Os nanofluidos Alumina e diamante à base de água foram aplicados no processo de moagem MQL e os resultados da moagem foram comparadas com as da água pura. Os nanofluidos demonstraram os benefícios da redução das forças de moagem, melhorando a rugosidade da superfície e evitando que a peça queimasse. Em contraste com a moagem seca, a moagem MQL poderia baixar consideravelmente a temperatura de moagem.

Mais pesquisas devem ser realizadas na área das propriedades tribológicas usando nanofluidos de uma ampla gama de cargas de partículas, bem como sobre a taxa de erosão de material do radiador, para ajudar a desenvolver modelos preditivos para o desgaste nanofluido e erosão em sistemas de motores. Futuras iniciativas de pesquisa envolvem materiais de nanopartículas contendo alumínio e nanopartículas metálicas revestidas com óxido. Investigação adicional e testes nesta área irão contribuir para um arrefecimento do motor e outros sistemas de gestão térmica que envolvem nanofluidos.

Os motores futuros que sejam projetados utilizando propriedades de arrefecimento dos nanofluidos poderão funcionar com temperaturas mais ideais que permitam a saída de potência aumentada. Com um motor de nanofluidos, os componentes seriam menores e pesariam menos, permitindo uma economia de combustível, economizando o dinheiro dos consumidores e diminuindo as emissões contribuindo assim para um ambiente mais limpo.

7.2.2. Nanofluidos em combustíveis

As nanopartículas de alumínio, produzidas usando um sistema de arco de plasma, são cobertas com camadas finas de óxido de alumínio, devido à elevada actividade de oxidação de alumínio puro, criando, assim, uma maior área de superfície de contacto com a água e permitindo aumento da decomposição de hidrogénio a partir da água durante o processo de combustão.

Durante este processo de combustão, o alumínio age como um catalisador e as nanopartículas de alumínio servem para decompor a água para originar mais hidrogénio. Foi mostrado que a combustão do combustível diesel misturado com nanofluido aquoso de alumínio aumentou a totalidade de calor da combustão, diminuindo a concentração de fumo e óxido nitroso nas emissão do motor a diesel [149, 150].

7.2.3. Travões e outros nanofluidos de veículos

Como a aerodinâmica do veículo é melhorada e forças de arrasto são reduzidas, há uma maior procura de sistemas de travagem com mecanismos mais altos e mais eficientes de dissipação de calor e propriedades, tais como o nanofluido dos travões.

A energia cinética do veículo é dispersa através do calor produzido durante o processo de travagem, o que é transmitido ao longo do fluido de travão no sistema de travagem hidráulica. Se o calor faz com que o fluido do travão atinja o seu ponto de ebulição, um bloqueio de vapor é criado que retarda o sistema hidráulico de dispersar o calor causado pela travagem. Tal ocorrência, por sua vez poderá levar a um mau funcionamento dos travões e representa um risco de segurança em veículos. Desde que o óleo de travagem seja facilmente afetado pelo calor gerado a partir de travagem, os nanofluidos com características melhoradas maximizam o desempenho em transferência de calor, bem como a redução de quaisquer preocupações com a segurança.

O nanofluido de óxido de cobre (CBN) para os travões é fabricado usando o método de sistema de síntese de nanopartículas de arco submerso (ASNSS). Essencialmente, isto é feito por fusão do metal cobre granel utilizado como o eléctrodo que está submerso no líquido dieléctrico dentro de um ambiente de vácuo a funcionar e os metais vaporizados são condensados no líquido dieléctrico [149, 150].

O nanofluido do travão, de óxido de alumínio (AOBN) é feito usando o plasma e o sistema de arco. Isto é realizado de uma forma muito semelhante à do método ASNSS. O metal de alumínio é vaporizado pelo arco eléctrico de plasma a uma temperatura elevada e misturado com o líquido dieléctrico [149, 150]

A CBN tem uma condutividade térmica de 1,6 vezes mais elevada do que a do fluido de travão designado DOT3, enquanto a condutividade térmica do AOBN é de apenas 1,5 vezes maior do que DOT3. Esta condutividade térmica melhorada otimiza a transmissão de calor e lubrificação.

Na investigação de nanofluidos aplicada ao arrefecimento das transmissões automáticas, [151], verificam-se CuO e Al₂O₃ dispersos nanopartículas em óleo de transmissão do motor. A montagem experimental foi a transmissão de um veículo de quatro rodas motrizes. A transmissão teve um avançado acoplamento de lâmina rotativa, onde as altas temperaturas locais ocorreram em altas velocidades de rotação. As medições de temperatura foram tomadas no exterior da transmissão rotativa e das lâminas de acoplamento a quatro velocidades de operação do motor (intervalo de 400-1600 rpm), e foi estudada a composição ideal dos nanofluidos no que diz respeito ao desempenho da transferência de calor. Os resultados indicaram que nanofluidos CuO proporcionaram as menores temperaturas de transmissão, tanto em altas e baixas velocidades de rotação. Portanto, o uso de nanofluido na transmissão tem uma clara vantagem do ponto de vista do desempenho térmico. Como em todas as aplicações nanofluido, no entanto, deve-se considerar a fatores como sedimentação de partículas, a aglomeração de partículas e erosão superficial.

Estas aplicações de lubrificação automóvel [152], as nanopartículas de superfície modificada estavelmente dispersas em óleos minerais demonstraram ser eficazes em reduzir o desgaste e aumentar a capacidade de transporte de carga. Os resultados de um projeto de pesquisa que envolve a indústria e a academia para o uso de nanopartículas em lubrificantes para melhorar as propriedades tribológicas, tais como capacidade de carga, resistência ao desgaste e redução de atrito entre mover componentes mecânicos. Tais resultados são promissores para melhorar as taxas de transferência de calor em sistemas de automóvel, através da utilização de nanofluidos.

7.3. Aplicações eletrónicas

Os nanofluidos são usados como refrigeração de *microchips* em computadores e não só. São igualmente usados em outras aplicações eletrónicas que utilizam aplicações microfluidicas.

7.3.1. Arrefecimento de microchips

A principal limitação no desenvolvimento de microchips mais pequenos é a rápida dissipação do calor. Contudo, os nanofluidos podem ser usados como arrefecimentos líquidos de processadores de computadores devido à sua elevada condutividade termal.

Prevê-se que a próxima geração de chips de computadores produza um fluxo de calor localizado de mais de 10 MW / m², com um poder total que irá exceder os 300 W. Em conjunto com a evaporação de películas finas, o sistema de arrefecimento de tubo de calor oscilante (OHP) do nanofluido será capaz de remover fluxos de calor acima de 10 MW / m² e ser o aparelho de refrigeração da próxima geração que irá ser capaz de lidar com a dissipação de calor proveniente da nova tecnologia. [153, 154].

Para observar a oscilação, os investigadores tiveram que modificar o sistema de tubo de metal do OHP para usar vidro ou plástico devido à visibilidade. Contudo, uma vez que os sistemas OHP são geralmente feitos de cobre, o uso de vidro ou plástico altera as propriedades de transferência térmica do sistema e subsequentemente alteram a prestação do sistema em informação experimental [153, 154].

De modo a obter informação experimental enquanto se mantém a integridade do sistema OHP, em [155], a visualização dos neutrões empregues foi usada para estudar o fluxo líquido num nanofluido OHP de 12- voltas. Como consequência do feixe de neutrões de elevada intensidade de um sistema de visualização de silicone amorfo, foi possível capturar imagens dinâmicas de 1/30 de segundo. O nanofluido utilizado era composto por partículas de diamante suspensas em água. Apesar de os nanofluidos e OHPs não serem novas descobertas, combinar as suas características específicas permite que as nanopartículas sejam completamente suspensas na base líquida, aumentando a sua capacidade de transporte de calor. Uma vez que os nanofluidos têm uma forte condutividade térmica dependente da temperatura, e mostram uma relação não-linear entre a condutividade térmica e a concentração, são condutores de elevada prestação com um aumento de CHF. O OHP suporta elevado calor de aparelhos de grande poder e converte-o em energia cinética de fluidos, ao mesmo tempo que não permite que as fases de líquido e vapor interfiram uma com a outra, uma vez que fluem na mesma direcção.

Ma et al. [153, 154] introduziu nanopartículas de diamante em água líquida cromatográfica (HPLC) de elevada prestação. O movimento dos OHP impede as nanopartículas de assentarem e assim, melhora a eficiência do aparelho de arrefecimento. Com um input de 80 W, o nanofluido de diamante diminuiu a diferença de temperatura entre o evaporador e o condensador de 40.9°C para 24.3°C.

Contudo, à medida que o input de calor aumenta, o movimento oscilante aumenta também, e a diferença de temperatura resultante entre o evaporador e o condensador não continua a aumentar após um determinado input. Este fenómeno inibe a condutividade térmica eficaz do nanofluido de aumentar continuamente. Contudo, no seu nível máximo de poder de 336 W, a diferença de temperatura para o nanofluido OHP era ainda menos do que a do OHP com água pura. Assim, foi demonstrado que o nanofluido pode aumentar significativamente a capacidade de transporte de calor do OHP.

Lin et al. [156] investigou nanofluidos em tubos de calor pulsantes utilizando nanopartículas de prata, e descobriu resultados encorajadores. O nanofluido de prata aumentou as características de transferência dos tubos de calor. Nguyen et al. [157] investigou a melhoria na transferência de calor e comportamento do nanofluido e água Al₂O₃ com o objectivo de o utilizar num sistema de arrefecimento fechado direccionado para microprocessadores e outros dispositivos electrónicos. A informação experimental refere que a inclusão de nanopartículas em água destilada produz um aumento significativo do coeficiente de transferência convectiva de calor. Numa determinada concentração de partículas de 6.8%, o coeficiente de transferência de calor aumentou até 40% comparado com a base fluida de água. As nanopartículas Al₂O₃ mais pequenas revelaram também coeficientes de transferência de calor convectivo mais elevados do que os maiores.

Uma esquisa posterior de nanofluidos em aplicações de arrefecimento electrónico irá conduzir a um desenvolvimento da nova geração de dispositivos de arrefecimento que incluem nanofluidos em sistemas electrónicos de fluxo de calor ultra-elevados.

7.3.2. Aplicações líquidas de microescala

A manipulação de pequenos volumes de líquido é necessária em dispositivos de mostradores digitais líquidos, dispositivos óticos e sistemas microelectromecânicos (MEMS) tais como sistemas de análise de laboratório num chip. Isto pode ser feito através de electromectação ou reduzindo o ângulo de contacto através de uma voltagem aplicada, o pequeno volume de líquidos. A electromectação em atuação dielétrica (EWOD) é um método muito útil na manipulação de líquidos em micro escala. Vafaei et al., [158], descobriu que os nanofluidos são eficazes na elaboração da molhabilidade da superfície e possivelmente tensão de superfície. Utilizando um goniómetro, observou-se que mesmo a adição de nanofluido bismuto telurido numa concentração muito baixa modificou dramaticamente as características de molhabilidade da superfície. Concentrações tão baixas como 3×10^{-6} aumentaram o ângulo de contacto de mais de 40 graus, indicando de modo distinto que as nanopartículas modificam o equilíbrio de forças na proximidade da linha tripla.

7.4. Aplicações biomédicas

7.4.1. Distribuição de Nanomedicamentos

A maioria dos estudos bio-MEMS foram feitos em ambiente académico na década de 1990, enquanto que, recentemente, a comercialização de tais dispositivos já foi iniciada. Os exemplos incluem um *microchip* para distribuição de medicamentos ativado eletronicamente [159]; um sistema de entrega controlada através da integração de silício e tecnologias de polímeros electroativos; um sequenciador de ADN baseado em MEMS [160] e matrizes de in-plane e out- of-plane micro-agulhas ocas para entrega dérmica / transdérmica de fármacos [161, 162], bem como aplicações de nanomedicina de nanogel ou

nanopartículas revestidas de ouro [163]. Um objetivo dos empreendimentos avançados no desenvolvimento de sistemas integrados de entrega micro ou nano-droga é o interesse em facilmente monitorizar e controlar as respostas das células-alvo a estímulos farmacêuticos, para entender as atividades celulares biológicas, ou para permitir os processos de desenvolvimento de drogas.

Enquanto a distribuição/entrega de medicamentos convencional é caracterizada pelo fenómeno "high-and-low", os microdispositivos facilitam a entrega precisa de drogas tanto por técnicas implantadas como transdérmicas. Isto significa que, quando um medicamento é administrado convencionalmente, a concentração do fármaco no sangue aumenta, atinge um pico e, em seguida, baixa, à medida que o fármaco é metabolizado, e o ciclo repete-se para cada dose do medicamento. A utilização dos sistemas de entrega *nanodrug* (ND), de libertação controlada de medicamento, tem lugar durante um período prolongado de tempo. Assim, a concentração da droga desejada irá ser mantida dentro da janela terapêutica, conforme necessário.

Um sistema de abastecimento *nanodrug*, ou seja, um bio-MEMS, foi introduzido em [164]. A sua principal preocupação prende-se com as condições para a entrega/distribuição de concentrações uniformes na saída do microcanal dos nanomedicamentos fornecidos. Um fluxo de calor que é dependente dos níveis de nano fluidos e velocidade do fluido de purga foi adicionado para determinar que a entrega do medicamento para as células vivas ocorre a uma temperatura ideal, isto é, 37°C. O fluxo de calor de parede acrescentado teve também uma influência positiva sobre a uniformidade dos medicamentos/substâncias da concentração. Em geral, a concentração de uniformidade *nanodrug* é afetada pelo comprimento do canal, pelo diâmetro das partículas e pelo número de Reynolds tanto do abastecimento de nanofluido como dos microcanais principais. Uma vez que os mecanismos de transporte são dependentes da convecção, a difusão, os canais mais longos, os diâmetros de partícula mais pequenos, bem como números de Reynolds inferiores são desejáveis para a distribuição/entrega de medicamentos uniforme.

7.4.2. *Terapêutica do Cancro*

Existe uma nova iniciativa que toma partido de diversas propriedades de certos nanofluidos para utilização em imagiologia de cancro e de distribuição de substâncias. Esta iniciativa envolve a utilização de nanopartículas à base de ferro como veículos de entrega de substâncias ou radiação em doentes com cancro. Os nanofluidos magnéticos são utilizados para guiar as partículas através da corrente sanguínea até um tumor com magnetos. Permite aos médicos para entregar altas doses locais de substâncias ou radiação sem danificar o tecido saudável em redor, o que é um efeito colateral significativo de métodos de tratamento de cancro tradicionais. Além disso, as nanopartículas magnéticas são mais aderentes às células tumorais do que a células não-malignas e absorvem muito mais poder do que micropartículas, em corrente alternada e campos magnéticos toleráveis em seres humanos; são excelentes candidatos para a terapia do cancro.

As nanopartículas magnéticas são utilizadas porque, em comparação com outras nanopartículas de origem metálica, fornecem uma característica para o manuseamento e manipulação do nanofluido através da força magnética [165]. Esta combinação de entrega direccionada e libertação controlada diminui a possibilidade de toxicidade sistémica, uma vez que a substância é encapsulada e biologicamente indisponível durante o trânsito na circulação sistémica.

O nanofluido contendo nanopartículas magnéticas também actua como um fluido superparamagnético em que um campo electromagnético alternado absorve energia, produzindo uma hipertermia controlável. Ao melhorar a eficácia química terapêutica, a hipertermia é capaz de produzir um efeito de radiação preferencial em células malignas [166].

Existem inúmeras aplicações biomédicas que envolvem nanofluidos, tais como a separação magnética de células, a distribuição de substâncias, hipertermia, e realce do contraste em ressonâncias magnéticas. Dependendo da aplicação específica, existem diferentes sínteses químicas desenvolvidas vários tipos de nanofluidos magnéticos que permitem a adaptação cuidadosa das suas propriedades para diferentes requisitos em aplicações. Revestimento da superfície das nanopartículas e a estabilidade coloidal de fluidos magnéticos à base de água biocompatíveis são os dois factores particularmente importantes que afectam a aplicação com sucesso [167, 168].

As nanopartículas contêm moléculas de direccionamento chamados aptâmeros que reconhecem as moléculas de superfície sobre células de cancro, evitando que as nanopartículas de atacar outras células. A fim de evitar que as nanopartículas sejam destruídas por macrófagos, células que protegem contra substâncias estranhas que entram nos nossos corpos, as nanopartículas também têm moléculas de polietilenoglicol. As nanopartículas são excelentes veículos de distribuição de drogas, porque eles são tão pequenos que as células vivas as absorvem assim que chegam à superfície das células.

As nano partículas podem ser aplicadas à maioria das técnicas de tratamento de doenças através da reestruturação das propriedades das nanopartículas. No seu estudo, as nanopartículas foram entrelaçadas com a substância docetaxel para serem dissolvidas nos fluidos internos das células, libertando medicamento anti-cancro a um nível pre-determinado.

Para a maioria das utilizações biomédicas, as nanopartículas magnéticas devem ser abaixo de 15 nm de tamanho, e estavelmente dispersas em água. Um nanofluido magnético potencial que pode ser usado para aplicações Biomédicas é composto por nanopartículas FePt.

Este nanofluido FePt possui uma estabilidade química intrínseca e uma maior magnetização de saturação que o torna ideal para aplicações biomédicas. No entanto, antes que os nanofluidos magnéticos possam ser utilizados como sistemas de administração de fármacos, mais pesquisas devem ser realizadas acerca das nanopartículas contendo as substâncias e o mecanismo de libertação.

7.4.3. Criopreservação

Os protocolos convencionais de crio preservação para congelamento lento e vitrificação envolvem danos a células devido à formação de gelo / desidratação de células ou toxicidade de concentrações elevadas de crio-protector (CPA) respetivamente.

No estudo [169] uma nova técnica de crio-preservação foi desenvolvida para atingir níveis de arrefecimento ultra rápidos, utilizando um micro capilário de quartzo (QMC). O QMC possibilitou a vitrificação de células estaminais embrionais em murino (ES) utilizando uma concentração intracelular de crio protector no leque usado pelo congelamento lento (1-2 M).

Mais de 70% das células ES de murino pós-vitrificação ligadas a células de controlo não congeladas, e os níveis de proliferação dos dois grupos foram semelhantes. A preservação de propriedades

indiferenciadas da pluripotente crioprervação pós-vitrificação de células ES murine foi verificada usando três diferentes tipos de ensaios.

Estes resultados indicam que a vitrificação numa concentração baixa (2 M) de crioprotectores intracelulares consiste numa abordagem viável e eficaz à criopreservação de células estaminais embrionais em murinmurino.

7.5. Nanocirocirurgia

A criocirurgia é um procedimento que usa o congelamento para destruir tecidos indesejáveis. Esta terapia está a tornar-se popular por causa das suas importantes vantagens clínicas. Não obstante, não poder ser ainda considerada como um método de rotina no tratamento de cancro. A criocirurgia está a tornar-se rapidamente numa alternativa às terapias tradicionais.

Foram feitas simulações [170] nos problemas combinados da fase de transferência de biocalor num nível unicelular, assim como nos tecidos circundantes, para explicar a diferença de resposta de temperatura transiente entre a criocirurgia convencional e a nanocirocirurgia. De acordo com a interpretação teórica e as medidas experimentais existentes, a carga intencional de nanopartículas com elevada condutividade termal nos tecidos alvo podem reduzir a temperatura final, aumentando o número máximo de congelamento, e alargando o volume de gelo obtido na ausência de nanopartículas.

Adicionalmente, a introdução de congelamento induzido por nanopartículas pode também tornar a criocirurgia convencional mais flexível em muitos aspetos, tais como a interreferência artificial no tamanho, forma, imagem e direção da formação da bola de gelo. Os conceitos de nanocirocirurgia podem oferecer novas oportunidades para o futuro tratamento de tumores.

Relativamente à escolha das partículas para o aumento da congelação, a magnetite (Fe_3O_4) e o diamante são provavelmente os mais populares e apropriados devido à sua boa compatibilidade biológica. As partículas com tamanhos menores do que 10 μm são suficientemente pequenas para permitir uma entrega eficaz ao local do tumor, tanto por via de encapsulação numa metade maior ou suspensão num fluido de transporte. A introdução de nanopartículas no alvo através de um nanofluido pode aumentar de maneira eficaz o nível de nucleação num patamar de alta temperatura.

7.5.1. Deteção e imagiologia

O ouro coloidal tem vindo a ser utilizado desde há séculos, seja como corante de vidro ("Purple of Cassius") e seda, na medicina medieval para o diagnóstico de sífilis ou, mais recentemente, em catálise química, ótica não-linear, química supramolecular, reconhecimento molecular e biociências. O ouro coloidal é frequentemente referido como o mais estável de todos os colóides. A sua história, propriedades e aplicações têm sido extensivamente revistas. Para uma visão completa e atualizada, pode consultar-se o artigo de Daniel e Astruc [171] e as referências aí citadas. Como foi mencionado na introdução, nenhuma tentativa é feita aqui para rever o uso de colóides que são também nanofluidos. Um aumento de colóides que sejam nanofluidos é o esperado nesta categoria.

7.6. Outras aplicações

Detergente nanofluido. Os nanofluidos não se comportam da mesma maneira que os simples líquidos com o conceito clássico de se espalhar e aderir a superfícies sólidas [172-174]. Este facto abre possibilidades de os nanofluidos serem excelentes candidatos no processo de remediação do solo, lubrificação, recuperação de petróleo e ação detergente. As futuras aplicações de engenharia podem ser abundantes em processos destes. Wasan e Nikolov, [175], do Instituto de Tecnologia de Illinois em Chicago, conseguiram usar microscopia de vídeo digital reflectora de luz para determinar o mecanismo da dinâmica de se espalhar em líquido contendo partículas de poliestireno de tamanho nano. Foram igualmente capazes de demonstrar a formação bi-dimensional semelhante a cristais das esferas de poliestireno em água e de que maneira isto realça a dinâmica de espalhar do fluido micelar na região de três fases.

8. Protótipos / demonstradores do consórcio CarbonInspired 2.0 para potenciais aplicações industriais

Dentro do desenvolvimento técnico do projeto, foram desenvolvidos cinco protótipos para demonstrar de modo eficaz a aplicação e funcionalidade de nanopartículas e nanomateriais: o revestimento baseado em nanopartículas para componentes marítimos; o aparelho de assento auto aquecido; o sistema de desintoxicação de água; a tinta de aquecimento para aplicação aeronáutica e os revestimentos de nanodiamantes de micro injeção de cavidades de moldagem.

8.1. Revestimento baseado em nanopartículas para componentes marítimos

As estruturas de engenharia, tais como navios e plataformas marítimas, estão sob constante ataque do ambiente marinho, necessitando de proteção da influência dos elementos marinhos tais como água salgada, espécimens biológicos e flutuações de temperatura. [176].

Um revestimento epóxico baseado em nanopartículas para componentes marítimos tem sido desenvolvido pela AIMPLAS para ultrapassar a bioincrustação e corrosão provocadas por um vasto leque de condições de exposição na estrutura marinha.

O desenvolvimento do revestimento iniciou-se com a seleção de um epóxico comercial adequado a condições marítimas. Seguidamente, muitas nanopartículas disponíveis comercialmente tais como ZnO, SiO₂ foram seleccionadas e submetidas a modificações químicas, para melhorar a compatibilidade com a matriz epóxida e para promover efeitos de bioincrustação. Após este último, o endurecedor foi adicionado à resina e a mistura final foi aplicada a componentes metálicos de teste. Foram introduzidas amostras num forno, para uma cura apropriada. Para reproduzir as condições reais do ambiente marinho, foi utilizado um volume de água salgada numa cultura de micro algas para gerar um meio desfavorável. A água marinha, os microorganismos, a intensidade da luz, a contribuição de ar e controlo da temperatura ambiente foram as condições controladas. As amostras foram submergidas num meio de teste/ensaio e a exposição foi conduzida por 45 dias. Foram feitas avaliações visuais e análise microscópica destacando o crescimento de micro algas e outros organismos. Durante o teste, a maioria das amostras revestidas demonstram as suas propriedades antivegetativas, não revelando provas da presença de algas ou outros depósitos de organismos na superfície. Por outro lado, a amostra de referência sem revestimento revelou corrosão e defeitos adicionais.

O revestimento epóxico baseado em nanopartículas pode ser a solução para o aumento do desempenho de componentes marítimos, devido ao efeito sinérgico criado por diferentes nanopartículas e o sistema antivegetativo resultando numa combinação de propriedades tais como a hidrofobicidade, extensa área de superfície de nanomateriais e anticorrosão. É importante referir que o sistema

antivegetativo pode ser considerado uma abordagem não - tóxica, sem incluir os componentes biocidas de acordo com os regulamentos vigentes.

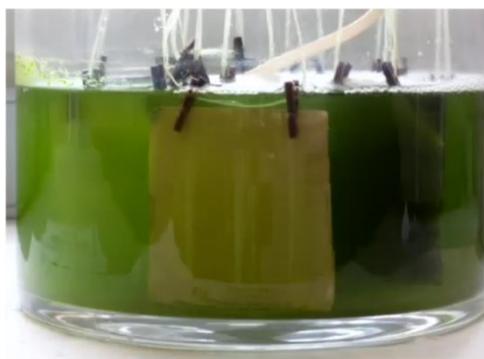


Figura 35 - Evolução das peças de teste após 45 dias.

8.2. Assento auto-aquecido

Os têxteis são o substrato ideal para a integração de novas propriedades e funções que melhoram o conforto do utilizador e o ambiente, uma vez que são interfaces universais. Põem à disposição uma estrutura versátil para a incorporação de novas funcionalidades, com valor adicionado. A nanotecnologia pode ser utilizada para realçar atributos têxteis, tais como a suavidade dos tecidos, durabilidade, permeabilidade, repente de água, retardante de fogo, propriedades anti-microbianas, etc, nas fibras, cordéis e tecidos.

A CTAG tem vindo a desenvolver um aparelho de aquecimento de assentos, criando um aquecimento homogéneo ao longo da superfície do assento, conforme mostrado na figura 36.

Num primeiro passo, foi feita a mistura física de resina acrílica, uma solução comercial de MWCNTs, aditivos e enchimentos metálicos. A resina acrílica foi usada para assegurar a durabilidade do têxtil eletro-aquecido, enquanto os aditivos foram utilizados para prevenir a reagregação das nanopartículas, melhorando o nível de condutividade e otimizando a concentração de nanopartículas.

Os enchimentos metálicos foram utilizados para melhorar as propriedades na mistura final. Para uma correcta impregnação da mistura, foi depositado num substrato de PES/algodão, e seca num secador laboratorial a uma temperatura controlada. Depois, foram medidos a nível termal, e foi feito um estudo comparativo entre o protótipo produzido e as resistências em assentos convencionais, concluindo que a aplicação directa de nanomateriais no têxtil permite uma distribuição homogénea do fluxo de calor. O protótipo atinge um salto térmico de mais de 30 C, trabalhando dentro do leque de segurança que lhe

permite ser utilizado em ambientes húmidos ou no exterior, com nenhum malefício para o utilizador. Adicionalmente, o calor obtido é uniforme em toda a estrutura do assento, aumentando o conforto e atingindo a sensação térmica desejada. É igualmente importante referir que não existe perda de propriedades físicas devido a incrementos na rigidez.



Figure 36 – Tecido de assento auto aquecido.

8.3. Sistema de desintoxicação de água

A indústria têxtil é uma das indústria que mais usam água e químicos a nível mundial, devido ao fato de milhares de litros de água sem necessários para produzir 1 kg de tecido têxtil em fábricas de têxteis. A água utilizada nesta indústria é quase na sua totalidade descartada como desperdício. Igualmente, a perda de corantes nos afluentes da indústria têxtil pode atingir os 75%. Foi considerado que a remoção da cor das águas resultantes do processo é mais importante do que a remoção de outros químicos orgânicos sem cor. A descolorização das águas residuais e a indústria final são consideradas importantes devido à estética e às preocupações ambientais [177].

Hoje em dia, as nanopartículas e os nanomateriais são usados na água e no tratamento de águas residuais: adsorção, membranas, fotocatalísticos, desinfecção e controle de micróbios, sensores e monitorização [178]. Estudos recentes demonstraram que a fotocatalise heterogênea é a técnica mais eficiente na degradação de químicos corantes. Pode degradar completamente os poluentes orgânicos e transformá-los em substâncias inorgânicas tais como CO₂, H₂O. A fotocatalise é definida como a aceleração de uma fotoreação na presença de um catalístico. TiO₂ é o semiconductor fotocatalítico mais utilizado para tratamento de águas residuais devido à sua baixa toxicidade e custo, estabilidade química e abundância como matéria-prima.

O mecanismo básico da fotocatalise TiO₂ é bem conhecido. A radiação UV induz a formação de pares “electro- hole”, cujos carregadores de carga reagem com H₂O, OH⁻, e O₂ para produzir radicais

hidróxidos ($\bullet\text{OH}$) e aniões radicais superóxidos ($\text{O}_2\bullet^-$), que por sua vez, induzem a decomposição de quase todos as moléculas orgânicas na superfície do TiO_2 .

Na fotocatalização semicondutora do tratamento de águas residuais industriais, existem diferentes parâmetros que afectam a eficácia do tratamento. Estes parâmetros incluem a massa do catalítico, concentração de corante, PH, intensidade da luz, adição de um agente oxidante, temperatura e tipo de fotocatalítico. É importante mencionar que do ponto de vista de engenharia, a imobilização de TiO_2 no suporte é preferível comparada com o sistema “slurry” de modo a evitar separação cara e difícil e a reciclagem do fotocatalista. Entre os suportes estudados na bibliografia estão o gel de sílica, fibras de vidro, zeólitos, superfícies de vidro, suportes poliméricos e materiais cerâmicos [179].

A IK4-TEKNIKER utilizou um reator fotocatalítico de Ecosistema para a desintoxicação de soluções de cor. O fotoreactor, mostrado na figura 37, possui quatro tubos de vidros borosilicatos que permitem que a radiação UV passe, com 32 mm de diâmetro, 1.4 mm de espessura e 750 mm de comprimento. Os tubos têm um painel de alumínio CPC que permite que a luz se reflita, melhorando a eficácia do mecanismo.

As nanopartículas emparelhadas com a luz solar UV podem remover 100% da cor da água e 75% dos TOC. Demonstraram ainda que o fotocatalítico TiO_2 é muito mais eficaz sob a forma de nanopartículas do que em pós em massa; podem ser suportados em diferentes substratos, tais como fibras de vidro e sepiolites, de modo a promover a separação do catalítico e evitar a agregação das nanopartículas ao ambiente; e é também de realçar que fotocatalíticos TiO_2 podem usar a luz solar com sensibilidade solar, evitando os custos elevados das lâmpadas UV e energia eléctrica.

Os pós NanoTiO_2 , usados em dispersão directa na solução colorida, demonstraram ser bastante eficientes na desintoxicação da água residual colorida. Uma solução de 10 mg/L de um azocorante metileno laranja foi descolorado com 1 g/ L de TiO_2 NP suspenso numa solução aquosa com PH = 2.7 depois de 90 minutos de reacção, quando o processo utiliza radiação UV.

Adicionalmente, 60% do total de carbono orgânico foi removido da solução. Uma das principais vantagens da utilização do processo fotocatalítico é que este pode funcionar com radiação UV ou usando luz solar com sensibilidade à luz, reduzindo os elevados custos da lâmpadas UV e energia eléctrica. Após combinar nanopartículas com luz solar, depois de 120 m de reacção, 100% da cor foi eliminada e 70% do total de carbono orgânico foi removido da solução.

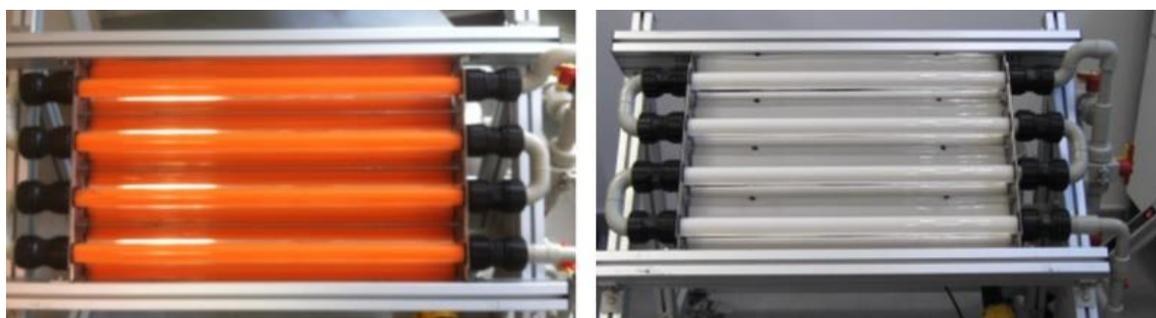


Figura 37 – Fotografia da solução no reactor antes (esquerda) e depois (direita) do processo fotocatalítico

8.4. Tinta de aquecimento para aplicação aeronáutica

A indústria aeronáutica é uma mais-valia na economia Europeia, representando um pináculo de produção, empregando um grande número de pessoal altamente qualificado, fornecendo tecnologia a outros setores e dando benefícios consistentes elevados na balança de pagamentos. [180].

Um primeiro olhar ao benefício da nanotecnologia na indústria aeronáutica é a viabilidade de obter materiais mais leves sem comprometer a força e outras propriedades mecânicas. Não obstante, também irá beneficiar a eletrónica e dispositivos com baixo consumo energético, novos sensores, tintas, etc. Um pedido especial do setor é o desenvolvimento de dispositivos anti-congelação, para ultrapassar problemas causados pela formação de gelo nos sensores e componentes aeronáuticos. Anti-congelação é não só do interesse dos designers de cabos eléctricos e redes de telecomunicações. Interessa, de fato, a outros setores, tais como os relacionados com o transporte aéreo, marítimo e rodoviário [181].

Devido às razões supra citadas, a RESCOLL e a ADERA desenvolveram em conjunto uma tecnologia inovadora para ir ao encontro das necessidades do mercado. Foi desenvolvida uma tinta de aquecimento, baseada em condutores polímeros tais como a polianilina. A tecnologia utilizada é baseada na tecnologia Paniplast, patenteada por RESCOLL. A figura 38 apresenta uma representação esquemática do campo de condutibilidade dos produtos Paniplast. Polyaniline (PANI) é um polímero de condutibilidade nanoestruturado com baixo custo, baixa densidade e compatibilidade com agregadores comuns (dispersão acrílica ou Uretano). O PANI foi sintetizado e incorporado numa tinta de base aquosa através de mistura. Esta mistura resulta numa tinta de condução eléctrica que irá aquecer devido ao efeito de Joule.

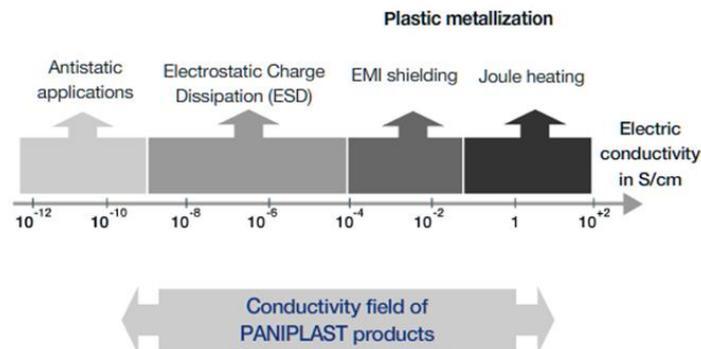


Figura 38 – Representação esquemática da area da condutividade nos produtos PANIPLAST

Após a formulação da tinta com o polímero condutor, é atingida uma condutividade eléctrica de 1 S / cm. A aplicação prática da pintura mostra um aquecimento muito homogéneo, um rápida e eficiente degelo, com temperatura próxima de + 15 ° C, onde a temperatura ambiente estava perto de -15 ° C.

Finalmente, esta tecnologia permite a obtenção de bons resultados utilizando materiais mais leves e um processo barato. Além disso, este processo pode ser aplicado em superfícies grandes, bem como pequenas superfícies. A Figura 39 mostra a pintura aquecimento aplicado numa asa de avião.

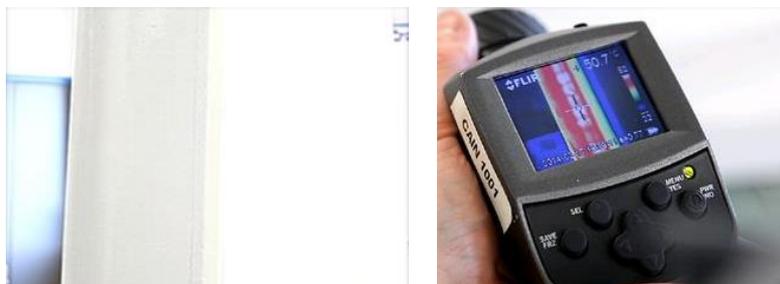


Figura 39 – Tinta de aquecimento aplicada na asa de um avião

8.5. Revestimentos de nanodiamante de cavidades de moldagem por microinjeção

Os sistemas microelectricomecânicos (MEMS) evoluíram para um estado maduro de quantidade de produção, aplicações práticas e expansão para muitas novas áreas de exploração e pesquisa. [182] Os MEMS tornaram-se práticos quando puderam ser fabricados usando tecnologias de fabrico modificadas de aparelhos semicondutores, normalmente utilizados para o fabrico de electrónica. Estes incluem a moldagem e galvanização, gravura seca ou molhada, maquinaria de electro descargas (EDM), e outras tecnologias capazes de fabricar aparelhos pequenos. Para dar assistência ao desenvolvimento de MEMS é, assim, necessário produzir microcomponentes, polímeros, por exemplo, com um elevado grau de precisão.

A moldagem micro eléctrica pode ser usada para replicar tais componentes. No entanto, a tecnologia ainda enfrenta desafios que diferem dos da injeção convencional. Um elevado SHEAR aquecimento pode acontecer no fluxo polimérico através de microcavidades e pode contribuir significativamente para um aumento do desgaste da microimpressão, comprometendo tanto o tempo de vida da ferramenta de serviço como a qualidade global das partes moldadas [183, 184].

Foram aplicados revestimentos de diamante nanocristalino com micro injeções a cavidades de enchimento, tal como demonstrado na figura 39, que exhibe uma elevada densidade e condução térmica, assim como um baixo coeficiente de fricção, contribuindo para uma maior resistência ao desgaste e melhor controlo de temperaturas nas cavidades, resultando numa menor necessidade de manutenção da ferramenta, e a produção de componentes poliméricos de melhor qualidade.

Antes de o diamante ser depositado na ferramenta de moldagem de aço, é depositado um fino filme de chromium nitride (CrN) que serve de camada intermédia, uma vez que o diamante não pode ser directamente aplicado ao substrato ferroso. Seguidamente, o bloco de moldagem é submetido a um pré-tratamento, para o melhoramento inicial da nucleação, e finalmente colocado no químico quente do filamento do reactor de depósito. O revestimento resultante é uma película homogénea, com cristais de

diamante de cerca de 100 nm em média. Utilizou-se Espectroscopia de Raman para avaliar a qualidade e as características da película.

A utilização de ferramentas revestidas revela que existe uma influência positiva do revestimento de diamante no fluxo polímero, especialmente quando a temperatura de fusão é baixa, levando a uma condição de melhoria de controlo de processamento. Especula-se igualmente que o revestimento de diamante possa agir como amortecedor da transmissor de calor, enfraquecendo a influência do mecanismo de transferência de calor na interface do polímero /molde, no estágio do fluxo, permitindo um design de sistema de controle de temperatura menos agressivo e aumentando o desempenho da moldagem por micro injeção.

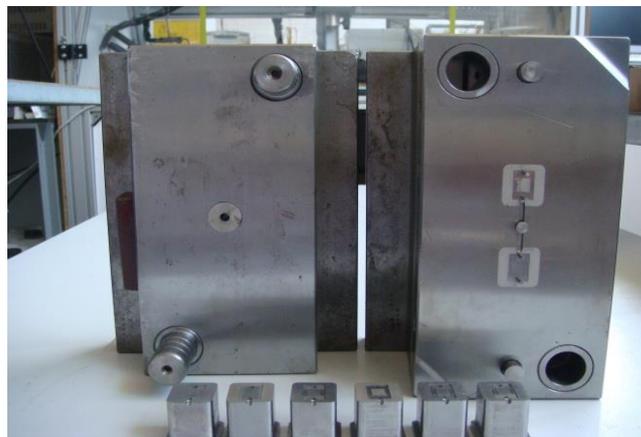


Figura 40 – Ferramenta de moldagem com inserções revestidas a diamante

9. Impacto ambiental e saúde relativamente à Nanotecnologia

Não obstante o enorme crescimento da Nanotecnologia e da sua relevância, a incerteza inerente a uma “nova” tecnologia subsiste, sobretudo devido à escassez de informação e estudos relativos ao seu impacto na área da saúde e no ambiente. Tal é visto como um factor limitativo a uma maior incorporação da Nanotecnologia na indústria.

O uso de nanomateriais em diferentes aplicações de consumo ou comerciais levanta questões acerca dos potenciais riscos que podem advir se as pessoas ou o ambiente forem expostos a nanomateriais durante a sua produção, uso ou remoção. Devido ao facto de os nanomateriais se apresentarem em várias formas, baseadas tanto na sua composição química como na sua estrutura física, os riscos ambientais, de saúde e segurança podem diferir [185, 186].

A Comissão Europeia, através do Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos (REACH), identifica e gere riscos ligados às substâncias importadas, produzidas ou comercializadas. Só recentemente se desenvolveram esforços para diretamente lidar com nanomateriais¹. No que concerne a gestão da exposição no local de trabalho, a Agência Europeia para a Segurança no Trabalho (AEST) publicou vários conteúdos relativos aos riscos ocupacionais e prevenção no sector da saúde [187] e manutenção no trabalho [188], assim como boas práticas na gestão destes materiais [189]. Nos Estados Unidos, o Instituto Nacional para a Segurança e Saúde Ocupacionais (INSSO) lançou recentemente limites de exposição recomendados a indivíduos que trabalhem com NANOTUBES [185]. Muitos sectores industriais da União Europeia são cobertos com regulamentação específica que também incluem nanomateriais [190]: Desperdício de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos (WEEE) - Diretiva 2012/19/EU (gestão de desperdícios eletrónicos); Restrição do uso de certas substâncias perigosas (RoHS) - Diretiva 2011/65/EU (substâncias perigosas no uso de equipamento elétrico e eletrónico); Regulamento de Comissão 169/2011 (autorização de diclazuril como alimentação de aves); Regulamento de Comissão 10/2011 (materiais plásticos e artigos que entrem em contacto com alimentos); Regulamento de Comissão 1223/2009 (em produtos cosméticos); e Regulamento de Comissão 528/2012 (uso e disponibilidade no mercado de produtos biocidas.

Apesar dos esforços desenvolvidos, a falta de informação e conhecimento acerca da segurança e riscos de saúde, assim como impacto ambiental de nanomateriais continua presente e é obrigatório proteger todos os envolvidos, fornecendo informação detalhada e específica. Schulte et al. [191] sugeriu cinco ações criteriosas que devem ser praticadas por grupos de risco ao nível social e de negócios, para para um desenvolvimento de nanomateriais responsável. Estes incluem:

1. Antecipar, identificar e localizar nanomateriais potencialmente perigosos no espaço de trabalho.
2. Determinar as exposições dos trabalhadores a a nanomateriais.
3. Determinar e comunicar os perigos e riscos aos trabalhadores
4. Gerir a segurança ocupacional e riscos de saúde.

¹ http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/nanomaterials/index_en.htm

5. Fomentar um desenvolvimento seguro de nanotecnologia e apuramento dos benefícios sociais comerciais.

Apesar de haver muito a fazer neste campo, será de realçar duas situações distintas: a manipulação de nanopartículas e de nanomateriais, e a utilização final de um produto contendo nanopartículas e nanomateriais. Será dada especial atenção à primeira.

Referências

- [1] ISO/TS 80004-1:2010(en)
Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms.
- [2] Technologies D-GfRaIDGItUGNSaN. Nanotechnology: the invisible giant tackling Europe's future challenges. Belgium2013.
- [3] ISO/TR 27628:2007 - Workplace atmospheres - Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols -- Inhalation exposure characterization and assessment. 2007.
- [4] ISO/TS 27687:2008(en)
Nanotechnologies — Terminology and definitions for nano-objects — Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
- [5] de Heer WA, Berger C, Ruan M, Sprinkle M, Li X, Hu Y, et al. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2011;108:16900-5.
- [6] Iijima S. *Nature*. 1991;354:56.
- [7] Virendra Singh DJ, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal. *Progress in Materials Science*. 2011;56:1178-271.
- [8] Ma P-C, Kim J-K. *Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement*. 1 ed: CRC Press; 1 edition (March 22, 2011); 2011.
- [9] Toon J. Battery Boost: High-Performance Lithium-Ion Anode Uses “Bottom Up, Self-Assembled” Nanocomposite Materials to Increase Capacity. 2010.
- [10] <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23934.php>. 2012.
- [11] Network NISE. http://nisenet.org/catalog/media/scientific_image_-_silicon_nano-biosensor - Scientific Image - Silicon Nano-Biosensor.
- [12] Kaur K. Lipidots - Nanodelivery Platform for the Application of Cosmetics. 2013.
- [13] Patil BM, Hooli AA. Progress in Nanofiber's Fabrication by Electrospinning and Applications in Engineering and Technology. *Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013;3:19-33.
- [14] <http://www.huperoptik.com/>.
- [15] Pan ZW, Dai ZR, Wang ZL. Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science*. 2001;291:1947-9.
- [16] Hu W, Wilson RJ, Liang X, Shu-Jen H, Wang SX. Patterning of high density magnetic nanodot arrays by nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2007;25:1294-7.
- [17] Haynes CL, Van Duyne RP. Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105:5599-611.
- [18] Mason VSaTJ. *Molecules*. 2009:4284-99.
- [19] Journet C, Bernier P. Production of carbon nanotubes. *Applied Physics A*. 1998;67:1-9.
- [20] Mubarak NM, Abdullah EC, Jayakumar NS, Sahu JN. An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20:1186-97.
- [21] Merchan-Merchana W, Saveliev AV, Kennedy L, Jimenez WC. Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2007;36:696-727.
- [22] Paradise M, Goswami T. Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Materials and Design* 2007;28:1477-89.
- [23] Kaluza S, Balderhaar Jk, Orthen B, Honnert B, Jankowska E, Pietrowski P, et al. Literature Review - Workplace exposure to nanoparticles. In: Joanna Kosk-Bienko EAFSaHaWE-O, Spain, editor.2009.
- [24] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari AC. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat Photon*. 2010;4:611-22.
- [25] Dhand V, Rhee KY, Ju Kim H, Ho Jung D. A Comprehensive Review of Graphene Nanocomposites: Research Status and Trends. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013:14.
- [26] Hill EW, Vijayaraghavan A, Novoselov K. Graphene Sensors. *Sensors Journal, IEEE*. 2011;11:3161-70.
- [27] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*. 2011;56:1178-271.
- [28] Heer WA, Berger C, Ruan M, Sprinkle M, Li X, Hu Y, et al. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2011;108:16900-5.
- [29] Juang Z-Y, Wu C-Y, Lo C-W, Chen W-Y, Huang C-F, Hwang J-C, et al. Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature. *Carbon*. 2009;47:2026-31.
- [30] Kumar A, Lee CH. Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends. In: Aliofkhaezrai DM, editor. *Advances in Graphene Science*2013.
- [31] <http://www.graphenea.com/>. 2014.
- [32] Rittner MN. Market Analysis of Nanostructured Materials. *American Ceramic Society Bulletin*. 2002;81:33-6.
- [33] INNOSHADE: Innovative switchable shading appliances based on nanomaterials and hybrid electrochromic device configurations, 200431, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Comission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/90086_en.html.
- [34] MAGPRO²LIFE: Advanced Magnetic nanoparticles deliver smart Processes and Products for Life, 229335, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Comission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/97480_en.html.
- [35] SUNPAP: Scale-Up Nanoparticles in Modern Papermaking, 228802, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Comission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/93893_en.html.
- [36] ADDNANO: The development and scale-up of innovative nanotechnology-based processes into the value chain of the lubricants market 229284, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Comission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/93895_en.html.
- [37] NANO BOND: Integration of emerging soft nanotechnology into the functionalisation of textiles,

- 228490, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/93699_en.html.
- [38] CORRAL: Corrosion protection with perfect atomic layers, 213996, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/89313_en.html.
- [39] STEELCOAT: Development of green anticorrosion coatings for steel protection based on environmentally friendly nanoparticles and conducting polymers, 263262, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/98537_en.html.
- [40] HARCANA: High aspect ratio carbon-based nanocomposites, 213277, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/87774_en.html.
- [41] M-RECT: Multiscale reinforcement of semi-crystalline thermoplastic sheets and honeycombs, 246067, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/94838_en.html.
- [42] SURFUNCELL: Surface functionalisation of cellulose matrices using cellulose embedded nano-particles, 214653, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/89660_en.html.
- [43] ECOPLAST: Research in new biomass-based composites from renewable resources with improved properties for vehicle parts moulding, 246176, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/95376_en.html.
- [44] BUGWORKERS: New tailor-made PHB-based nanocomposites for high performance applications produced from environmentally friendly production routes, 246449, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/94839_en.html.
- [45] STONECORE: Stone conservation for the refurbishment of buildings 213651, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/89312_en.html.
- [46] WATERMIM: Water treatment by molecularly imprinted materials, 226524, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/91250_en.html.
- [47] SELFMEM: Self-assembled polymer membranes, 228652, Seventh Framework Programme (FP7-MNO) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/92735_en.html.
- [48] NEW ED: Advanced bipolar membrane processes for remediation of highly saline waste water streams, 227004, Seventh Framework Programme (FP7-ENVIRONMENT) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/91018_en.html.
- [49] GRAPHENOCHEM: Large Scale Production, Cloning, Chemical Functionalization and Materials Applications of Graphene, 246622, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/93878_en.html.
- [50] GRAFOL: GRAPHENE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION: ROLL TO ROLL TECHNOLOGY, 285275, Seventh Framework Programme (FP7-MNP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/101387_en.html.
- [51] TECHNOTUBES: Technology for Wafer-scale Carbon Nanotube Applications 228579, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/105625_en.html.
- [52] Lauterwasser C. Small sizes that matter: opportunities and risks of nanotechnologies. In: Organization for Economic Co-Operation and Development aACFT, editor. 2005. p. 46.
- [53] Society TR, Engineering TRAo. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. 2004.
- [54] Soutter W. Nanoparticles as Fuel Additives. Azonano2012.
- [55] <http://www.h2oil.com/en/technology.php>.
- [56] DUALLOGIC: Dual-channel CMOS for (sub)-22 nm high performance logic, 214579, Seventh Framework Programme (FP7-ICT) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/85235_en.html.
- [57] CONCEPTGRAPHENE: New Electronics Concept: Wafer-Scale Epitaxial Graphene, 257829, Seventh Framework Programme (FP7-ICT) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/94962_en.html.
- [58] GRENADA: Graphene for nanoscaled applications, 246073, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/97482_en.html.
- [59] VIACARBON: Carbon Nanotubes for Interconnects and Switches, 216668, Seventh Framework Programme (FP7-ICT) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/85555_en.html.
- [60] NANOPACK: Nano Packaging Technology for Interconnect and Heat Dissipation, 216176, Seventh Framework Programme (FP7-ICT) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/85245_en.html.
- [61] SMARTGATE: Smart Gates for the 'Green' Transistor, 291260, European Research Council (ERC-IDEAS) – PE7 Systems and Communication Engineering, <http://www.smartgate-erc.eu/>.
- [62] Brosseau C. Emerging technologies of plastic carbon nanoelectronics: A review. Surface and Coatings Technology. 2011;206:753-8.
- [63] Markovic DS, Zivkovic D, Cvetkovic D, Popovic R. Impact of nanotechnology advances in ICT on sustainability and energy efficiency. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012;16:2966-72.
- [64] Boisseau P, Loubaton B. Nanomedicine, nanotechnology in medicine. Comptes Rendus Physique. 2011;12:620-36.
- [65] Nath D, Banerjee P. Green nanotechnology – A new hope for medical biology. Environmental Toxicology and Pharmacology. 2013;36:997-1014.
- [66] Bañobre-López M, Teijeiro A, Rivas J. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment. Reports of Practical Oncology & Radiotherapy. 2013;18:397-400.
- [67] NAMDIATREAM: NANOTECHNOLOGICAL TOOLKITS FOR MULTI-MODAL DISEASE DIAGNOSTICS AND TREATMENT MONITORING, 246479, Seventh Framework Programme

(FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/94840_en.html.

[68] MINT: Mechanically Interlocked Carbon Nanotubes, 307609, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/105065_en.html.

[69] NANOTHER: Integration of novel nanoparticle based technology for therapeutics and diagnosis of different types of cancer, 213631, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/89650_en.html.

[70] CNTBBB: Targeting potential of carbon nanotubes at the blood brain barrier, 257182, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/96611_en.html.

[71] NAD: Nanoparticles for therapy and diagnosis of Alzheimer disease, 212043, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/89306_en.html.

[72] ANTICARB: Monoclonal antibody-targeted carbon nanobubes against cancer, 201587, Seventh Framework Programme (FP7-HEALTH) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/86759_en.html.

[73] NANO3T: Biofunctionalized metal and magnetic nanoparticles for targeted tumour therapy, 214137, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/87780_en.html.

[74] MASC: Materials that Impose Architecture within Stem Cell Populations, 227845, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/92783_en.html.

[75] NANOCARD: Nanopatterned scaffolds for active myocardial implants, 229294, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/93564_en.html.

[76] RECATABI: Regeneration of cardiac tissue assisted by bioactive implants, 229239, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/93530_en.html.

[77] OPHIS: COMPOSITE PHENOTYPIC TRIGGERS FOR BONE AND CARTILAGE REPAIR 246373, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/95686_en.html.

[78] INNOVABONE: Novel biomimetic strategy for bone regeneration, 263363, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/101139_en.html.

[79] ARTIVASC 3D: Artificial vascularised scaffolds for 3D-tissue-regeneration, 263416, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/101209_en.html.

[80] SCINSCEF: Repair Spinal Cord Injury by Controlling Migration of Neural Stem Cells - multidisciplinary approaches of electric stimulation and nanotechnology, 243261, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/93584_en.html.

[81] NANOSCALE: Understanding interactions between cells and nanopatterned surfaces, 214566, Seventh Framework

Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/87853_en.html.

[82] NANOBIO TOUCH: Nano-resolved multi-scale investigations of human tactile sensations and tissue engineered nanobiosensors 228844, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/93033_en.html.

[83] Broza Y, Haick H. Nanomaterial-based sensors for detection of disease by volatile organic compounds. Future Science Group, Nanomedicine 2013;8:785-806.

[84] Nazir S, Hussain T, Ayub A, Rashid U, MacRobert AJ. Nanomaterials in combating cancer: Therapeutic applications and developments. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2014;10:19-34.

[85] Huang H-C, Barua S, Sharma G, Dey SK, Rege K. Inorganic nanoparticles for cancer imaging and therapy. Journal of Controlled Release. 2011;155:344-57.

[86] Pandey R, Ahmad Z. Nanomedicine and experimental tuberculosis: facts, flaws, and future. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2011;7:259-72.

[87] Brambilla D, Droumagnet BL, Nicolas J, Hashemi SH, Wu L-P, Moghimi SM, et al. Nanotechnologies for Alzheimer's disease: diagnosis, therapy, and safety issues. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2011;7:521-40.

[88] Jain S, Jain AP, Jain S, Gupta ON, Vaidya A. Nanotechnology: An emerging area in the field of dentistry. Journal of Dental Sciences.

[89] Ram R, Chakravarty R, Dash A. Usefulness of nano-zirconia for purification and concentration of 125I solution for medical applications. Applied Radiation and Isotopes. 2013;82:351-8.

[90] NANOFORBIO: Nanostructures for biology, 247072, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/94006_en.html.

[91] NANOP: Nanoporous Membranes for High Throughput Rare Event Bio-analysis, 279818, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/100381_en.html.

[92] NANOTRANS: Biomolecular Motor Systems: From Cellular Function to Nanotechnological Applications, 242933, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/92418_en.html.

[93] DNA MACHINES: Nanomachines based on interlocked DNA architectures, 267173, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/97298_en.html.

[94] MB2: Molecular Biomimetics and Magnets Biomaterialization: Towards Swimming Nanorobots, 256915, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/97593_en.html.

[95] CARBONNEMS: NanoElectroMechanical Systems based on Carbon Nanotube and Graphene, 279278, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/101148_en.html.

- [96] NANOBARRIER: Extended shelf-life biopolymers for sustainable and multifunctional food packaging solutions, 280759, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/102276_en.html.
- [97] NANODETECT: Development of nanosensors for the detection of quality parameters along the food chain, 211906, http://cordis.europa.eu/project/rcn/87795_en.html.
- [98] Castle QCaL. Food applications of nanotechnologies: An overview of opportunities and challenges for developing countries. Trends in Food Science and Technology. 2011;22:595-603.
- [99] Pérez-López B, Merkoçi A. Nanomaterials based biosensors for food analysis applications. Trends in Food Science and Technology. 2011;22:625-39.
- [100] Sperling RA, Gil PR, Zhang F, Zanella M, Parak WJ. Biological applications of gold nanoparticles. Chemical Society Reviews. 2008;37:1896-908.
- [101] ROD-SOL: All-inorganic nano-rod based thin-film solar cells on glass, 227497, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/89444_en.html.
- [102] SCALENANO: Development and scale-up of nanostructured based materials and processes for low cost high efficiency chalcogenide based photovoltaics, 284486, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/109419_en.html.
- [103] NOVA-CI(G)S: Non-vacuum processes for deposition of CI(G)S active layer in PV cells, 228743, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/93533_en.html.
- [104] PHOTORODS: Photovoltaic cells based on nanostructured CdTe, 229296, Seventh Framework Programme (FP7-PEOPLE) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/94922_en.html.
- [105] HYPER: HYPER - Integrated hydrogen power packs for portable and other autonomous applications, 303447, Seventh Framework Programme (FP7-JTI) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/104932_en.html.
- [106] POLYDOT: Control of the Electronic Properties in Hybrid- Quantum Dot/Polymer-Materials for Energy Production, 239582, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/92509_en.html.
- [107] PHOTOSI: Silicon nanocrystals coated by photoactive molecules: a new class of organic-inorganic hybrid materials for solar energy conversion, 278912, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/100258_en.html.
- [108] UPCON: Ultra-Pure nanowire heterostructures and energy CONversion, 239743, Seventh Framework Programme (FP7-IDEAS-ERC) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/91841_en.html.
- [109] SOBONA: Solar Cells Based on Nanowire Arrays, 268154, Seventh Framework Programme (FP7-PEOPLE) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/98991_en.html.
- [110] SOLAMON: Plasmons generating nanocomposite materials (PGNM) for 3rd Generation thin film solar cells, 226820, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/89442_en.html.
- [111] EXCITONIC SOLAR CELL: Photovoltaic Excitonic Solar Cells, 252228, Seventh Framework Programme (FP7-PEOPLE) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/94857_en.html.
- [112] NEXTEC: Next Generation Nano-engineered Thermoelectric Converters - from concept to industrial validation, 263167, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/99282_en.html.
- [113] NEAT: Nanoparticle Embedded in Alloy Thermoelectrics, 263440, Seventh Framework Programme (FP7-NMP) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/98518_en.html.
- [114] GREEN SILICON: Generate Renewable Energy Efficiently using Nanofabricated Silicon, 257750, Seventh Framework Programme (FP7-ICT) - European Commission, http://cordis.europa.eu/project/rcn/95204_en.html.
- [115] Leonard B. Cancer Nanotechnology: Going Small for Big Advances: Using Nanotechnology to Advance Cancer Diagnosis, Prevention and Treatment: DIANE Publishing Company; 2009.
- [116] Report EG. Down on the Farm: The Impact of Nano-scale Technologies on Food and Agriculture. 2004.
- [117] Consultancy HK. Nanotechnology in Food and Food Processing Industry Worldwide 2003-2006-2010-2015. 2003.
- [118] BASF. A great future for tiny particles: Improved products, more efficient processes and new properties. Nanotechnology Now.
- [119] Beck JD, Shang L, Marcus MS, Hamers RJ. Manipulation and Real-Time Electrical Detection of Individual Bacterial Cells at Electrode Junctions: A Model for Assembly of Nanoscale Biosystems. Nano Letters. 2005;5:777-81.
- [120] Marquez M. Nanotechnology to play important and prominent role in food safety. Advantage Magazine 2004.
- [121] Braun AE. Nanotechnology: genesis of semiconductors future. Semiconductor International 2004.
- [122] Fert A, George J-M, Jaffrès H, Mattana R, Seneor P. The new era of spintronics. Europhysics News. 2003;34:227-9.
- [123] Spiller TP, Munro WJ. Towards a quantum information technology industry. Journal of Physics: Condensed Matter. 2006;18:V1.
- [124] Study BI. Energy and Nanotechnology: Strategy for the Future. 2005.
- [125] Technologies L. mPhase Technologies and Bell Labs successfully demonstrate first battery based on 'Nanogress'. 2004.
- [126] Report FWN. Forbes Category killers: 5 Nanotechnologies That Could Change the World. 2004. p. 3.
- [127] Choi SUS, Eastman JA. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. International mechanical engineering congress and exhibition. San Francisco, CA (United States) 1995.
- [128] Wong KV, De Leon O. Applications of Nanofluids: Current and Future. Advances in Mechanical Engineering. 2010;2010.

- [129] Saidur R, Leong KY, Mohammad HA. A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15:1646-68.
- [130] Murshed SMS, Leong KC, Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO₂–water based nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*. 2005;44:367-73.
- [131] Xie H, Lee H, Youn W, Choi M. Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities. *Journal of Applied Physics*. 2003;94:4967-71.
- [132] Assael MJ, Chen CF, Metaxa I, Wakeham WA. Thermal Conductivity of Suspensions of Carbon Nanotubes in Water. *International Journal of Thermophysics*. 2004;25:971-85.
- [133] Manca O, Jaluria Y, Poulikakos D. Nanofluids for heat transfer applications. In: Corporation HP, editor. *Advances in Mechanical Engineering* 2010.
- [134] Li CH, Peterson GP. The effect of particle size on the effective thermal conductivity of Al₂O₃-water nanofluids. *Journal of Applied Physics*. 2007;101:-.
- [135] al. JRe, Lab AN, America MN, Corp SG. Development and Demonstration of Nanofluids for Industrial Cooling Applications. 2009.
- [136] Han ZH, Cao FY, Yang B. Synthesis and thermal characterization of phase-changeable indium/polyalphaolefin nanofluids. *Applied Physics Letters*. 2008;92:-.
- [137] Donzelli G, Cerbino R, Vailati A. Bistable Heat Transfer in a Nanofluid. *Physical Review Letters*. 2009;102:104503.
- [138] Kim SJ, Bang IC, Buongiorno J, Hu LW. Study of pool boiling and critical heat flux enhancement in nanofluids. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences - Technical Sciences*. 2007;55:211-6.
- [139] Kim SJ, Bang IC, Buongiorno J, Hu LW. Surface wettability change during pool boiling of nanofluids and its effect on critical heat flux. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2007;50:4105-16.
- [140] Buongiorno J, Hu L-W, Kim SJ, Hannink R, Truong B, Forrest E. Nanofluids for Enhanced Economics and Safety of Nuclear Reactors: An Evaluation of the Potential Features, Issues, and Research Gaps. *Nuclear Technology*. 2008;162:80-91.
- [141] Jackson J, Columbia UoM-. Investigation Into the Pool-boiling Characteristics of Gold Nanofluids: University of Missouri - Columbia; 2007.
- [142] Buongiorno J, Hu LW, Apostolakis G, Hannink R, Lucas T, Chupin A. A feasibility assessment of the use of nanofluids to enhance the in-vessel retention capability in light-water reactors. *Nuclear Engineering and Design*. 2009;239:941-8.
- [143] Laboratory) IUSDoEN. The Future of Geothermal Energy In: Kubik M, editor. *Impact of Enhanced Geothermal Systems (EGS) on the United States in the 21st Century* 2006.
- [144] Nanofluids for Use as Ultra-Deep Drilling Fluids, U.S.D.O.E., <http://www.netl.doe.gov/publications/factsheets/rd/R&D108.pdf>.
- [145] Yu W, France DM, Routbort JL, Choi SUS. Review and Comparison of Nanofluid Thermal Conductivity and Heat Transfer Enhancements. *Heat Transfer Engineering*. 2008;29:432-60.
- [146] Chopkar M, Das PK, Manna I. Synthesis and characterization of nanofluid for advanced heat transfer applications. *Scripta Materialia*. 2006;55:549-52.
- [147] Singh D, Toutbort J, G. C, France D, Choi S, Hull J. Heavy Vehicle Systems Optimization Merit Review and Peer Evaluation. In: *Annual Report ANL*, editor. 2006.
- [148] Shen B, Shih AJ, Tung SC. Application of Nanofluids in Minimum Quantity Lubrication Grinding. *Tribology Transactions*. 2008;51:730-7.
- [149] Kao MJ, Lo CH, Tsung TT, Wu YY, Jwo CS, Lin HM. Copper-oxide brake nanofluid manufactured using arc-submerged nanoparticle synthesis system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;434–435:672-4.
- [150] Kao M-J, Chang H, Wu Y-Y, Tsung T-T, Lin H-M. Producing Aluminum-oxide brake nanofluids using plasma charging system *Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers*. 2007;28:123-31.
- [151] Tzeng SC, Lin CW, Huang KD. Heat transfer enhancement of nanofluids in rotary blade coupling of four-wheel-drive vehicles. *Acta Mechanica*. 2005;179:11-23.
- [152] Zhang Z, Xue Q, Zhang J. Synthesis, structure and lubricating properties of dialkyldithiophosphate-modified Mo • S compound nanoclusters. *Wear*. 1997;209:8-12.
- [153] Ma HB, Wilson C, Borgmeyer B, Park K, Yu Q, Choi SUS, et al. Effect of nanofluid on the heat transport capability in an oscillating heat pipe. *Applied Physics Letters*. 2006;88:-.
- [154] Ma HB, Wilson C, Yu Q, Park K, Choi US, Tirumala M. An Experimental Investigation of Heat Transport Capability in a Nanofluid Oscillating Heat Pipe. *Journal of Heat Transfer*. 2006;128:1213-6.
- [155] Arif M. Neutron imaging for fuel cell research. *Proceedings of the Imaging and Neutron Workshop*. Oak Ridge, Tenn, USA 2006.
- [156] Lin Y, Kang S, Chen H. Effect of silver nanofluid on pulsating heat pipe thermal performance. *Journal of Applied Thermal Engineering*. 2008;28:1312-7.
- [157] Nguyen C, Roy G, Gauthier C, Galanis N. Heat transfer enhancement using Al₂O₃-water nanofluid for an electronic liquid cooling system. *Applied Thermal Engineering*. 2007;27:1501-6.
- [158] Vafaei S, Borca-Tasciuc T, Podowski MZ, Purkayastha A, Ramanath G, Ajayan PM. Effect of nanoparticles on sessile droplet contact angle. *Nanotechnology*. 2006;17:2523.
- [159] Shawgo RS, Richards Grayson AC, Li Y, Cima MJ. BioMEMS for drug delivery. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2002;6:329-34.
- [160] Cepheid - <http://www.Cepheid.com>. 2009.
- [161] Ovsianikov A, Chichkov B, Mente P, Monteiro-Riviere NA, Doraiswamy A, Narayan RJ. Two Photon Polymerization of Polymer–Ceramic Hybrid Materials for Transdermal Drug Delivery. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2007;4:22-9.
- [162] Kim K, Lee J-B. High aspect ratio tapered hollow metallic microneedle arrays with microfluidic interconnector. *Microsyst Technol*. 2007;13:231-5.
- [163] Labhasetwar V, Leslie-Pelecky DL. *Biomedical Applications of Nanotechnology*: Wiley; 2007.
- [164] Kleinstreuer C, Li J, Koo J. Microfluidics of nano-drug delivery. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2008;51:5590-7.

- [165] Bica D, Vékás L, Avdeev MV, Marinică O, Socoliuc V, Bălăsoiu M, et al. Sterically stabilized water based magnetic fluids: Synthesis, structure and properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007;311:17-21.
- [166] Po-Chieh C, Hung D-S, Jeng-Wen W, Chih-Sung H, Yeong-Der Y. Engineering Water-Dispersible FePt Nanoparticles for Biomedical Applications. *Magnetics, IEEE Transactions on*. 2007;43:2445-7.
- [167] Vékás L, Bica D, Avdeev MV. Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications. *China Particuology*. 2007;5:43-9.
- [168] Vekas L, Bica D, Marinica O. Magnetic nanofluids stabilized with various chain length surfactants. *Romanian Reports in Physics*. 2006;58:257-67.
- [169] He X, Park EYH, Fowler A, Yarmush ML, Toner M. Vitrification by ultra-fast cooling at a low concentration of cryoprotectants in a quartz micro-capillary: A study using murine embryonic stem cells. *Cryobiology*. 2008;56:223-32.
- [170] Yan J-F, Liu J. Nanocryosurgery and its mechanisms for enhancing freezing efficiency of tumor tissues. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2008;4:79-87.
- [171] Daniel M-C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*. 2004;104:293-346.
- [172] Murshed SMS, Say-Hwa T, Nam-Trung N. Temperature dependence of interfacial properties and viscosity of nanofluids for droplet-based microfluidics. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008;41:085502.
- [173] Sefiane K, Skilling J, MacGillivray J. Contact line motion and dynamic wetting of nanofluid solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008;138:101-20.
- [174] Jeong YH, Chang WJ, Chang SH. Wettability of heated surfaces under pool boiling using surfactant solutions and nano-fluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2008;51:3025-31.
- [175] Wasan DT, Nikolov AD. Spreading of nanofluids on solids. *Nature*. 2003;423:156-9.
- [176] Chambers LD, Stokes KR, Walsh FC, Wood RJK. Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201:3642-52.
- [177] Karunaratne V, Kottegoda N, Alwis Ad. Nanotechnology in a world out of a balance. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*. 2012;40:3-8.
- [178] Qu X, Alvarez PJ, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res*. 2013;47:3931-46.
- [179] Petkowicz DI, Brambilla R, Radtke C, da Silva CDS, da Rocha ZN, Pergher SBC, et al. Photodegradation of methylene blue by in situ generated titania supported on a NaA zeolite. *Applied Catalysis A: General*. 2009;357:125-34.
- [180] Group ASR. AERONAUTICS AND AIR TRANSPORT: BEYOND VISION 2020 (TOWARDS 20150). 2009.
- [181] Laforte JL, Allaire MA, Laflamme J. State-of-the-art on power line de-icing. *Atmospheric Research*. 1998;46:143-58.
- [182] Ko WH. Trends and frontiers of MEMS. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2007;136:62-7.
- [183] Oliveira M, Neto V, Fonseca M, Zhiltsova T, Grácio J. Microinjection Molding of Enhanced Thermoplastics. In: El-Sonbati AZ, editor. *Thermoplastic Elastomers*2012.
- [184] Neto VF, Zhiltsova TV, Oliveira MSA, Ferreira JA, Grácio J, Vasco JC, et al. Advanced coating systems towards the analysis of polymer flow within microcavities. *PMI - 2012 5nd International Conference on Polymers and Moulds Innovations*. Ghent, Belgium2012.
- [185] Persons TM, Droitcour JA, Larson EM, Armes MW, Ettaro LR, Farah PG, et al. Nanomanufacturing: Emergence and Implications for U.S. Competitiveness, the Environment, and Human Health. In: Office USGA, editor.2014.
- [186] NSET/NEHI. ENVIRONMENTAL , HEALTH, AND SAFETY RESEARCH STRATEGY. 2011.
- [187] Work EAFSaHa. E-fact 73: Nanomaterials in the healthcare sector: occupational risks and prevention. 2013.
- [188] Work EAFSaHa. E-fact 74: Nanomaterials in maintenance work: occupational risks and prevention. 2013.
- [189] Agency EC. Updated Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment for nanomaterials. 2012.
- [190] Bartl A. EU legislation on Nanomaterials. *ANM 2014 - 5th International Conference on Advanced NanoMaterials*. University of Aveiro, Portugal2014.
- [191] Schulte PA, Geraci CL, Murashov V, Kuempel ED, Zumwalde RD, Castranova V, et al. Occupational safety and health criteria for responsible development of nanotechnology. *J Nanopart Res*. 2013;16:1-17.