

APLICABILIDADE INDUSTRIAL DE NANOMATERIAIS¹

*Mariana Burrowes M. Guimarães²
Newton Martins³
Sérgio S. Camargo Junior⁴*

Resumo

O objetivo do presente trabalho é apresentar um panorama da aplicabilidade de nanomateriais na indústria e sua perspectiva de crescimento nos segmentos industriais, com ênfase no setor metal-mecânico. As diferentes técnicas de produção de tais materiais são abordadas neste artigo. As aplicações e propriedades dos materiais nanoestruturados serão pontos relevantes do trabalho. Esperamos com o presente trabalho, mostrar que materiais nano-estruturados constituem uma possibilidade real e efetiva de evolução não só nos processos industriais, mas como de desenvolvimento tecnológico com grande retorno não só para sociedade, mas para seus produtores.

Palavras-chave: Materiais nanoestruturados; Segmento metal-mecânico.

¹ 60° Congresso ABM – 25 a 28 de Julho de 2005 – Belo Horizonte - MG

² Estagiária da Gerência de Produtos Metal-Mecânico FIRJAN – Senai RJ

³ Gerente de Produto Metal-Mecânico FIRJAN - Senai RJ

⁴ Professor do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ

1 INTRODUÇÃO

Materiais com dimensões em escala nanométrica são bem conhecidos e utilizados na indústria há no mínimo 100 anos. Já em 1861 o químico Thomas Graham estudava colóides os quais descreveu como soluções que contêm partículas de 1 a 100 nanômetros em suspensão. Pós de sílica, pigmentos de óxido de ferro e negro de fumo são exemplos de materiais nanométricos largamente empregados na indústria há muitos anos. Recentemente, entretanto, a nanotecnologia têm observado um desenvolvimento espetacular, que poderá vir a representar uma revolução tecnológica sem precedentes na história [1].

É impossível falar sobre aplicabilidade industrial de nanomateriais sem antes deixarmos claras algumas definições importantes. Tais definições compreendem: nanociência, nanotecnologia e nanomateriais.

Entende-se por nanociência a compreensão da matéria em escala de bilionésimo de metro – o nanômetro (símbolo nm). O prefixo nano vem do grego *nánnos* que significa anão, que não poderia se aplicar melhor aos materiais em questão. Já a manipulação dessa matéria recebe o nome de nanotecnologia. Ou seja, ter controle sobre matéria em escala nanométrica, ou seja, em dimensões de até centenas de nanômetros.

Nanomateriais podem ser entendidos como aqueles que apresentam tamanho de grão ou diâmetro da partícula em escala nanométrica, no caso de materiais nanoestruturados; ou espessura de uma camada, comprimento de uma linha condutora ou chip eletrônico, quando falamos de materiais nanométricos.

Vivemos em tempos de incansável miniaturização de tudo o que nos rodeia em termos de tecnologia em eletrônica, robótica e etc. Da mesma maneira, tanto os materiais nanométricos como os nanoestruturados vêm incrementar tais tecnologias com possibilidades sem fim de aplicações inclusive em nanodispositivos, nanosensores e nanoeletrônica, nanoquímica, processos em nanoescala com impacto e aplicações em meio-ambiente e agricultura, nanometrologia, energia, biologia, medicina, biotecnologia, nanobiotecnologia, tecnologia da informação e em novos materiais para segmentos industriais tradicionais como o metalúrgico e mecânico, ou até para o aperfeiçoamento dos já existentes.

Existem duas estratégias básicas para a obtenção de nanomateriais, a saber: “top-down” e “bottom-up”. Na primeira, parte-se de materiais macroscópicos convencionais e por meio de técnicas como a cominuição, moagem e outros processos que serão discutidos posteriormente, produz-se modificações em sua estrutura na escala nanométrica. Já na estratégia “bottom-up”, construímos os materiais a partir de escala atômica ou molecular até dimensões nanométricas.

As técnicas de síntese de nanomateriais seguindo a estratégia “bottom-up” são, em geral, mais sofisticadas do que as técnicas de “top-down”, e, portanto mais dispendiosas [2]. A Figura 1 ilustra esquematicamente as estratégias supracitadas.

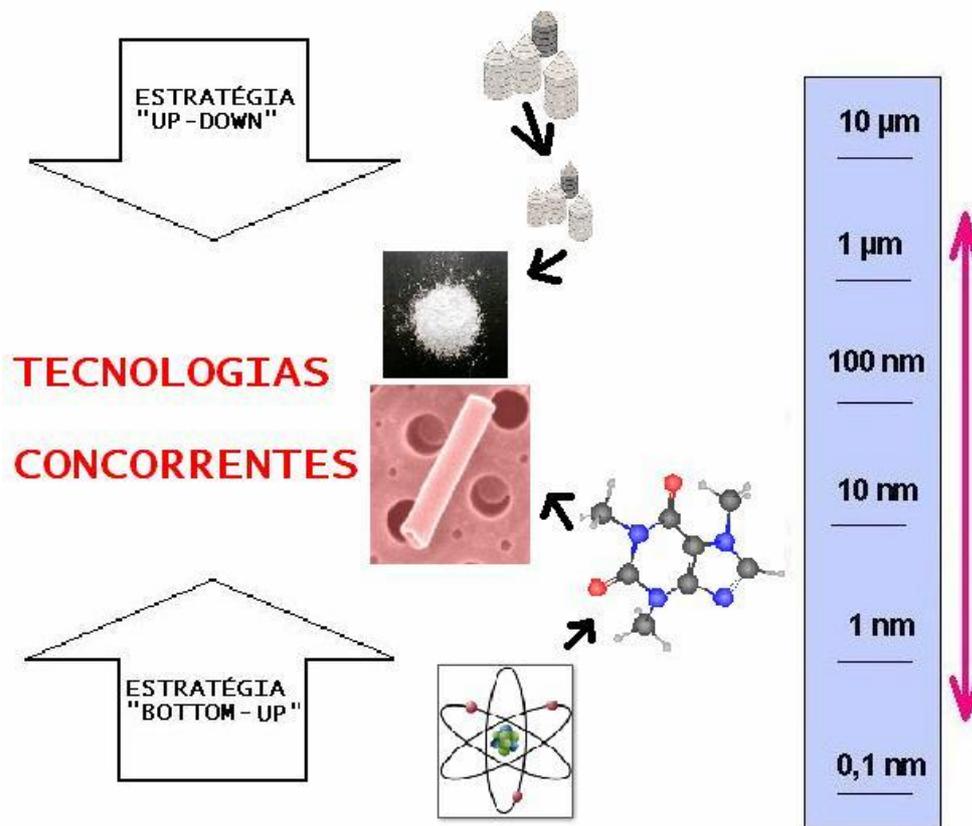


Figura 1. Representação das estratégias "Top-Down" e "Bottom-Up".

2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS

2.1 Nanopartículas Produzidas na Fase Vapor

Nanomateriais podem ser obtidos a partir da aglomeração de clusters, que são partículas contendo até 10^4 átomos ou moléculas. A geração de tais clusters pode ser feita via síntese em vácuo (sputtering e remoção a laser, por exemplo) e síntese em fase gasosa (CVD).

2.1.1 Síntese em vácuo

Em linhas gerais, o processo de sputtering para formação de filmes consiste em colidir íons de gás inerte na superfície do material que serve de alvo, arrancando átomos do mesmo que são rearranjados sobre um determinado substrato, com composição que depende da atmosfera em que se encontram. É amplamente utilizado em escala industrial, com resultados extremamente satisfatórios na produção de filmes finos e recobrimentos.

A técnica de remoção a laser, utiliza pulsos de laser para vaporizar íons de clusters a partir de superfícies sólidas. Por pulso, deposita-se material que apresenta tipicamente 0,1 nm de espessura. Bastante menos empregada que a técnica de sputtering, apresenta a vantagem de permitir a deposição de filmes com a mesma composição química do alvo.

2.1.2 Síntese em fase gasosa

A síntese em fase gasosa ou simplesmente CVD (Chemical Vapour Deposition) representa um conjunto de técnicas amplamente utilizadas para deposição de filmes finos, recobrimentos ou mesmo para a preparação de pós. Este tipo de processo é baseado em reações químicas que ocorrem sob condições controladas. Quando estas reações acontecem no gás (reações homogêneas) obtém-se pó. Quando, por outro lado, estas reações se processam na interface sólido-gás, obtém-se filmes.

2.2 Síntese de Partículas por Rotas Químicas

Na preparação de partículas em escala nanométrica, fatores estruturais (estrutura cristalina ou amorfa, tamanho, forma e morfologia) e fatores químicos tais como composição, interface e superfície, se tornam de extrema importância para a caracterização e obtenção de propriedades desejadas.

A síntese química de nanopartículas nos permite a manipulação da matéria a nível molecular ou até atômico, sendo assim, a obtenção de fases mais homogêneas é mais facilmente atingida. Além disso, para determinados sistemas, a produção por rotas químicas em larga escala pode se tornar economicamente compensadora. Por outro lado, a síntese química pode ser problemática quando desejamos evitar impurezas ou aglomerados de partículas para que tenhamos as propriedades desejadas [3].

Algumas técnicas de obtenção de nanopartículas por rotas químicas serão brevemente descritas a seguir:

2.2.1 Nucleação e crescimento a partir de soluções

Nanopartículas são obtidas através de soluções supersaturadas aquosas ou não-aquosas onde pode ocorrer a nucleação homogênea ou heterogênea. Após a nucleação, seu crescimento ocorre basicamente por meio da difusão controlada onde são monitorados gradiente de concentração e temperatura, fatores estes que determinarão a taxa de crescimento dos núcleos.

Para que as partículas se apresentem monodispersas, ou seja, para que não haja aglomerados, todos os núcleos devem se formar ao mesmo tempo, na medida do possível. Além disso, a taxa em que as reações ocorrem (cinética) é influenciada por aspectos como concentração de reagentes, temperatura de reação, pH e a ordem em que os reagentes são adicionados na solução. Tais reações determinarão grau de cristalinidade, estrutura cristalina, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula e seu grau de dispersão, ditando assim, as propriedades do material formado.

2.2.2 Estabilização de partículas finas contra formação de aglomerados

Partículas finas, principalmente quando falamos em partículas nanométricas, possuem grande área superficial e a probabilidade de formação de aglomerados, ou agregados, para minimizar a energia de superfície, é grande. O que ocorre é que quando obtemos agregados, as propriedades do material podem ser completamente diferentes de quando obtemos partículas isoladas umas das outras. Por exemplo, partículas nanométricas ferromagnéticas aglomeradas não apresentam as mesmas propriedades magnéticas de partículas isoladas [4].

Tais aglomerações podem ocorrer tanto na síntese, como na secagem ou no próprio processamento das partículas. Uma forma bastante eficaz e economicamente viável de evitar esse tipo de efeito é o uso de dispersantes ou de surfactantes para estabilizar as partículas finas evitando a aglomeração.

2.2.3 Materiais metálicos e intermetálicos

2.2.3.1 Métodos aquosos

Pós metálicos são de uso extenso na indústria metalúrgica e mecânica, mais precisamente na metalurgia do pó. Esses pós metálicos são normalmente adquiridos quando adicionamos agentes redutores às soluções. Normalmente, pós metálicos possuem dimensão de microns, mas, na verdade, podem ser considerados como aglomerados de nanopartículas. Embora partículas amorfas não sejam produzidas por rotas químicas, estas podem ser obtidas através de soluções químicas, se a temperatura da reação estiver abaixo da temperatura de transição vítrea.

2.2.3.2 Métodos não-aquosos

Partículas finas também podem ser sintetizadas usando reagentes orgânicos ou organometálicos. Por exemplo, colóides de ferro cristalino podem ser produzidos por termólise do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em solução polimérica. Por outro lado, a superfície dessas nanopartículas ao entrar em contato com a atmosfera, sofrem oxidação quase imediata. De um modo geral, o manuseio de nanopartículas pós-sintetizadas requer um tratamento cuidadoso, o que é um aspecto não muito positivo quando falamos em escala industrial.

2.2.4 Materiais cerâmicos e compósitos

Nanomateriais cerâmicos para fins estruturais ou funcionais são facilmente obtidos por meio de processamento de pós. Nesse caso, pode-se conseguir partículas cerâmicas sub-micrométricas equiaxiais, de tamanho relativamente constante, dispersas e quimicamente homogêneas. Um dos métodos mais utilizados é o processo sol-gel, que permite a produção de pós nanoestruturados, filmes, fibras e monolitos. Outro método é o da precipitação de óxidos e hidróxidos a partir de soluções.

No caso de materiais compósitos, tradicionalmente é necessária a mistura de pós dos constituintes de interesse. No entanto, quando tratamos de escalas nanométricas, as rotas químicas tornam-se mais efetivas e dentre elas pode-se citar a conversão termoquímica de pós precursores obtidos por precipitação aquosa e síntese de nanocompósitos por meio de conversão térmica de gel.

2.3 Produção de Partículas Cristalinas por Métodos Mecânicos

Torna-se interessante investir em técnicas de produção de nanopartículas cristalinas quando desejamos obter vantagens sobre materiais policristalinos convencionais. De um modo geral, tais vantagens tornam-se especialmente importantes quando analisamos as possíveis aplicações industriais. Dentre as muitas propriedades que podem ser otimizadas, podemos citar: aumento da resistência elétrica, ductilidade, tenacidade, resistência mecânica, dureza e coeficiente de expansão térmica; diminuição da tenacidade, módulo de elasticidade e condutividade térmica; e melhor difusividade [5].

É claro que algumas dessas propriedades se tornam indesejáveis, dependendo da aplicação dos materiais em questão, mas é inegável o número de possibilidades que os nanomateriais nos proporcionam.

Simplemente modificando a dimensão do tamanho de grão para escala nanométrica, podemos fazer com que metais que tradicionalmente se apresentam macios e dúcteis, se tornem duros e frágeis. Porém, é preciso tomar cuidado, pois se o tamanho de grão reduzir a um valor abaixo de um determinado tamanho crítico, a propriedade de aumento de dureza se reverte. Ao mesmo tempo, podemos tornar cerâmicas frágeis em materiais que se deformam plasticamente como metais. A seguir descrevemos algumas das técnicas mais comuns:

2.3.1 Moagem mecânica

O método de trituração ou moagem mecânica é amplamente utilizado para produção de pós metálicos e novas ligas. O processo de moagem mecânica é considerado de alta energia, o que o torna dispendioso, porém amplamente utilizado nas indústrias de mineração, siderurgia e metalurgia, entre outras. Consiste na moagem sucessiva de pós elementares já cominuídos o suficiente através de processos de britagem. Os equipamentos mais utilizados em escala industrial ou em pilotos são, por exemplo, o moinho de bolas, moinho planetário, moinho atritor, moinho vibratório.

No momento em que o grão atinge escala nanométrica, passa a não suportar mais discordâncias em seu interior, fazendo-as migrar para os contornos de grão, gerando assim deformações na estrutura da rede cristalina e conferindo ao material propriedades mecânicas diversas.

Neste método, as partículas são submetidas a processos de fratura e soldagem durante a moagem para que se obtenham novas ligas e menores dimensões, com auxílio de esferas de aço ou cerâmica, como o WC. A colisão de tais esferas causa altas tensões cisalhantes e cria efeito semelhante ao de compressão do pó a alta pressão. A moagem mecânica já está sendo utilizada para sintetizar tanto compostos intermetálicos como matérias nanocristalinos. Por meio deste tipo de moagem torna-se possível a fabricação de pós elementares como Fe, Cr, Nb, W, Hf, Co, Zr, Ni e Ag nanocristalinos, amplamente utilizados no segmento metal-mecânico. Um problema a ser evitado no processo de moagem é o da contaminação tanto pela própria atmosfera de moagem, como pelo desgaste do meio e das esferas.

2.3.2 Moagem criogênica

A moagem criogênica consiste na inserção de nitrogênio líquido (temperatura de 77 K) durante a moagem mecânica. É utilizada normalmente para produção de ligas de alumínio, que encontram grande aplicação na indústria mecânica. Dentre as várias vantagens da moagem criogênica, destacamos o baixo nível de contaminação e, uma vez que produz menos calor do que a moagem mecânica simples, o favorecimento da fratura das partículas e não sua soldagem. Sendo assim, poder-se-ia pensar que o crescimento de grão é um fenômeno inevitável como recurso para minimizar a energia interfacial, uma vez que a área superficial relativa torna-se muito grande. Observou-se porém, que o crescimento de grão é desprezível mesmo a altas temperaturas. Este fato sugere grande eficácia na produção de partículas ultra-finas como óxidos, nitretos e oxi-nitretos (esses últimos podendo apresentar diâmetros de 2 a 10 nm).

2.3.3 Deformação plástica severa

Um outro método extremamente interessante do ponto de vista econômico para obtenção de materiais nanoestruturados é o de deformação plástica severa. É sabido que processos como extrusão, trefilação e laminação estão intimamente ligados à redução da dimensão do material. Então, verifica-se a importância de reduzir concomitantemente o tamanho de grão através de seu refino, permitindo a obtenção de nanoestruturas. Técnicas como Extrusão Angular em Canal, *Continuous Cyclic Bending*, *Repetitive Corrugation and Straightening* e *Accumulative Roll-Bonding* são as mais utilizadas.

Dentre as técnicas citadas, destacamos a *Repetitive Corrugation and Straightening* (RCS) pela sua simplicidade e alta aplicabilidade industrial em larga escala. Consiste basicamente em deformar uma peça sob a forma de dobras e depois repetidamente endireitá-la com o cuidado de evitar grandes variações geométricas em sua seção transversal. Essas repetidas deformações ocasionam o refino no tamanho de grão.

3 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

O advento da nanotecnologia promete ter um impacto sem igual nas mais diversas áreas da tecnologia industrial. Em especial, no segmento metal-mecânico as possibilidades são enormes conforme veremos a seguir.

Na União Européia está sendo desenvolvido o projeto Nanomag [6] que pretende desenvolver um revestimento nanométrico para o magnésio com o intuito de torná-lo mais resistente à corrosão, para aplicação na indústria automotiva. O magnésio é 80% mais leve que o aço e 30% mais leve que o alumínio, apresentando alta relação resistência-peso e excelente amortecimento de ruído e vibração. No entanto, este material é pouco resistente à corrosão em atmosferas úmidas. A tecnologia em desenvolvimento envolve a deposição por CVD auxiliado por plasma de um recobrimento nanoestruturado de SiO_x de alta estabilidade química e térmica.

Outros exemplos são os chamados materiais auto-limpantes, como vidros que recebendo uma película de recobrimento nanométrico, se tornam hidrofóbicos e repelem as moléculas de água, fazendo-as deslizar sobre sua superfície sem apresentar molhabilidade alguma, sendo, por este motivo, também anti-embaçantes. Ainda falando da indústria de vidros planos, podemos também mencionar os vidros inteligentes que podem apresentar características de transmissão e reflexão de luz ajustáveis a gosto do usuário.

Além disto, pode-se produzir vidros que são poderosos isolantes térmicos ou mesmo anti-reflexivos. Basta uma película de prata de espessura nanométrica intercalada entre os vidros.

Seguido a tendência de produzir materiais isolantes nanoestruturados, técnicas de sol-gel vêm sendo desenvolvidas. Utilizando tais técnicas, é possível sintetizar materiais nanocristalinos chamados de aerogel que possuem baixíssimo peso por serem porosos. Podemos encontrar aerogéis em casas e escritórios, o que representa uma economia elétrica significativa tanto em calefação como refrigeração. Falando especificamente da área de refrigeração, painéis de aerogel estão sendo utilizados como isolamentos livres de CFC, com a vantagem de serem não poluentes.

Quando falamos em automóveis convencionais ou veículos elétricos, ambos requerem baterias com a maior durabilidade possível, entre outras coisas. Utilizando materiais nanoestruturados sintetizados por sol-gel (aerogéis acima mencionados)

conseguimos obter baterias com capacidade de armazenamento de energia superior às convencionais, diminuindo a necessidade da recarga constante e aumentando a vida útil da mesma. É também possível produzir baterias mais resistentes utilizando nanocristalitos de hidreto de níquel metálico, em baterias de mesmo material, diminuindo também a necessidade de recarga.

As fibras de carbono são exemplos de materiais nanoestruturados que também estão sendo empregados na indústria mecânica e automotiva na confecção de peças, conferindo-lhes resistência à corrosão e erosão.

Com grande potencial de aplicação na fabricação de pneus, foi patenteado recentemente pela Empresa Cabot Corporation [7] um nanocompósito elastomérico contendo carbeto de silício que exhibe propriedades aperfeiçoadas de resistência ao deslizamento em superfícies molhadas e cerca de 50% de redução no desgaste, resultando em vantagens em termos de segurança, economia e durabilidade.

O controle da nanoestrutura do alumínio e suas ligas é de especial interesse para a indústria aeroespacial. Além disto, este tipo de enfoque também tem sido empregado para aperfeiçoar as propriedades mecânicas e temperatura de operação de ligas de titânio [8]. Um grande aumento do limite de escoamento destas ligas pode ser obtido com a redução do tamanho de grão para cerca de 50 nm. Adicionalmente, uma combinação de alta dureza, ductilidade e resistência pode ser atingida utilizando-se as técnicas mecânicas anteriormente descritas. Infelizmente, a estabilidade térmica da estrutura destas ligas ainda é uma questão ainda a ser aperfeiçoada pelos pesquisadores.

Em processos industriais, ferramentas de corte se tornam de extrema importância. Faz-se necessário, porém, que apresentem elevada dureza, elevada resistência à erosão e desgaste, por exemplo, e que sejam duráveis. Ferramentas feitas de materiais nanocristalinos como carbeto de tungstênio e carbeto de titânio, já estão sendo utilizados para os fins descritos, aumentando produtividade do processo e diminuindo custos com manutenção de maquinários.

Mas não é só na parte estrutural e estética que os nanomateriais se aplicam na indústria mecânica. Recobrimentos do tipo DLC (diamond like carbon), que apresentam dureza similar à do diamante, já são aplicados, por exemplo, em eixos de veículos, partes de aeronaves e discos de altas rotações em indústrias como forma de diminuir o coeficiente de atrito diminuindo assim, o desgaste e a necessidade de lubrificação constante.

Nos lubrificantes encontramos a nanotecnologia tornando os fluidos mais estáveis e duráveis, necessitando de maiores períodos entre trocas; os chamamos de nanofluidos. Até no tratamento de rejeitos de indústrias como a metalúrgica, encontramos lugar para a nanotecnologia. O uso da titânia, TiO_2 , e de sólidos nanoporosos já são utilizados para absorção de substâncias nocivas ao meio-ambiente. Para purificação da água, pode-se utilizar também polímeros nanoporosos.

Pode-se ainda, utilizar um determinado tipo de pintura de partículas cerâmicas nanométricas como recobrimento do automóvel no intuito de diminuir a abrasividade e aumentar resistência ao atrito em até 40%, além de proteger a superfície do veículo das intempéries do tempo.

Nanotubos de carbono, materiais que superam o aço em resistência relativa, e de baixíssimo peso, são perfeitos candidatos para estruturas mais resistentes e leves. Uma das técnicas utilizadas mais simples para produzir nanotubos é a chamada arco elétrico, que utiliza descargas elétricas aplicadas sobre grafite em câmaras de gás inerte (hélio) a altas temperaturas. Acredita-se que no futuro, os nanotubos

serão amplamente utilizados em construção civil; no entanto tais materiais já acham seus lugares em qualquer tipo de aplicação que necessite unir propriedades como resistência e baixo peso.

4 CONCLUSÕES

Conforme o exposto, as possibilidades de aplicação são as mais variadas quando se trata de nanomateriais. Esta é uma realidade cada vez mais presente, a cada dia que passa. O que se torna imprescindível, no entanto, é estabelecer como prioridade os investimentos em pesquisa e desenvolvimento de nanotecnologia e nanomateriais. Faz-se extremamente necessária também a procura de parceiros e alianças para que este processo seja efetivo, como entre universidades e indústrias [9]. Em outras palavras, o caminho mais natural para a evolução de processos industriais no tocante aos avanços da nanotecnologia é, nesta ordem, identificar o potencial do mercado, incentivar ciência fundamental, fomentar produção tecnológica, sua aplicação para a realização de negócios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Rao, C.N.R., Cheetham, A.K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. **Journal of Chemistry**, v. 11, p. 2887-2894. 2001
- 2 Cammarata, R.C., Edelstein, A.S. **Nanomaterials, synthesis, properties and applications**. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1996.
- 3 Jortner, J., Rao, C.N.R. Nanostructures advanced materials. Perspectives and directions. **Pure Applied Chemistry**, v. 74, n. 9, p. 1491-1506, fevereiro. 2002
- 4 Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 26, p. 62. 1968
- 5 Anselmann, R. Nanoparticles and nanolayers in commercial applications. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 3, p. 329-336. 2001
- 6 S. Plano, Nanomag – Development of innovative nanocomposite coatings for magnesium component protection. In: SUSTAINABLE PRODUCTION: THE ROLE OF NANOTECHNOLOGY, 2002, Copenhagen
- 7 Cabot Corporation, The Online Journal of Nanotechnology. Jul. 2003. Disponível em: <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=193> Acesso em: 18 fev. 2005
- 8 Lowe, T., **Nanometals and Air Force Technology Development**. Irvine, California: Committee on Implications of Emerging Micro and Nano Technologies, National Academy of Sciences, 2001.
- 9 Varga, G., New Nanomaterials Business Development in the German Chemical Industry: From Technical Innovations to Marketable Products. **I Congresso Internacional de Nanotecnologia**, mar. 2004. Disponível em: <http://especiais.valoronline.com.br/seminarios/Nanotecnologia/main.htm> Acesso em: 18 fev. 2005

INDUSTRIAL APPLICABILITY OF NANOMATERIALS

Mariana Burrowes M. Guimarães²
Newton Martins³
Sérgio S. Camargo Junior⁴

Abstract

The main purpose of the present work is to show a panorama of the industrial applicability of materials containing nanostructures and a perspective of its growth in industrial segments with emphasis in the metallurgy and mechanics. A brief explanation over the production techniques of these materials and an approach on the future of nanomaterials will be discussed in this work. Our expectation about this work is to demonstrate that nanostructured materials are a real possibility of improving not only industrial process, but also technological development and benefits for both society and producers. In order to do that, will be done an analysis of the progress so far in the nanomaterials science and its prospective for the future.

Key-words: Nanostructured materials; Metal-mechanics segment.