

## SÍNTESE NÃO INTENCIONAL DE NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS (NPC's)

Rafael Salomão

G. Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos” (SIMMaC)  
Depto. Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, USP  
Avenida Trabalhador São-carlense 400, 13560-970, São Carlos, SP.  
rsalomao@sc.usp.br

### RESUMO

*As primeiras nanopartículas cerâmicas (NPC's) artificiais foram inicialmente obtidas em condições de laboratório nas primeiras décadas do século XX. Graças ao seu grande potencial de uso tecnológico, atualmente elas podem ser produzidas em escala industrial, por meio de diversos métodos de síntese como moagem, deposição físico-química de vapor, pirólise ou sol-gel. De forma similar, porém menos controlada, esses mesmos processos também podem gerar NPC's espontaneamente na natureza (como as cinzas de vulcões) ou de forma não intencional como subprodutos de processos de manufatura (fuligem de motores à combustão, por exemplo) e outras atividades humanas (nanopartículas geradas por desgaste de pastilhas de freio automotivas ou liberadas de medicamentos e cosméticos). Este trabalho apresenta uma correlação entre os princípios físico-químicos envolvidos nesses processos de síntese de NPC's e as recentes preocupações e observações levantadas sobre o impacto desses materiais no meio ambiente, saúde ocupacional e toxicologia.*

*Palavras-chave: Nanopartículas cerâmicas, síntese, precipitação, pirólise, deposição química de vapor, toxicidade.*

### INTRODUÇÃO

A manipulação e modificação de material em nanoescala (dimensões inferiores a 100 nm) têm produzido novas e interessantes perspectivas. Nanotecnologia e Nanociência são consideradas áreas primordiais em investimentos para inovação. Estimativas conservadoras sugerem que o mercado para produtos e processos baseados em nanotecnologia seja da ordem de 5-15 trilhões de dólares em 2010.<sup>(1-3)</sup> Para nanomateriais cerâmicos, a pesquisa e desenvolvimento de diferentes aplicações também são de grande volume: revestimentos antierosão e antirisco ultrafinos, componentes eletrônicos, ligantes baseados em suspensões coloidais e células a combustível, entre numerosos produtos comercialmente disponíveis a custos competitivos.<sup>(4)</sup> Outras inovações nesse campo incluem novos métodos de

processamento e técnicas de caracterização: dispersantes mais eficientes para suspensões coloidais e instrumentos de maior precisão para determinação de distribuição de tamanho de partícula, composição de fases e evolução microestrutural usando microscopia eletrônica de alta resolução.<sup>(3)</sup>

Igualmente perturbadores são os numerosos trabalhos descrevendo os riscos ambientais e toxicológicos associados ao uso de nanopartículas e outros nanomateriais.<sup>(3,5-8)</sup> Essas preocupações se iniciaram recentemente na comunidade científica devido à falta de protocolos, procedimentos e normas para manusear e descartar produtos em nanoescala. Considerando esses aspectos, o crescente interesse em nanopartículas cerâmicas (NPC's) tem promovido investigações nos riscos potenciais resultantes de seu uso. Comparado com outros nanomateriais (como nanopartículas de prata e liposomas), as NPC's apresentam características particulares que podem contribuir para efeitos deletérios. Por exemplo: a inalação de partículas finas é prejudicial aos pulmões como há muito tempo se sabe.<sup>(9-10)</sup> No entanto, com partículas em nanoescala, os danos causados são consideravelmente maiores. Seu reduzido tamanho permite que sejam absorvidas diretamente pela pele<sup>(11-12)</sup>, penetrando a parede celular de certos tecidos<sup>(13-15)</sup> e tornando-se biopersistente e cumulativa<sup>(15)</sup>. No meio ambiente, materiais que normalmente são considerados inertes em sua forma macroscópicas (por exemplo, ZnO, CuO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) podem se tornar biocidas poderosos para várias espécies se dispersados com nanopartículas<sup>(17-19)</sup> devido à combinação de alta carga superficial (potencial Zeta) e solubilidade<sup>(18)</sup>.

Como será visto nas próximas seções, NPC's podem ser produzidas por diferentes métodos e suas propriedades podem ser ajustadas de acordo com a aplicação desejada. Por outro lado, existem numerosas situações em que essas partículas são produzidas não-intencionalmente como subproduto de atividades humanas ou processos naturais. Como tais partículas podem ser tão ou mais prejudiciais que aquelas produzidas de propósito, este trabalho apresenta uma breve descrição desses casos.

## COMO NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS SÃO PRODUZIDAS?

O termo nanopartícula se refere a uma quantidade de matéria com tamanho médio da ordem de 100 nm ou menor, onde os chamados "efeitos de superfície" são

mais intensos que outras influências como a gravidade ou campos eletromagnéticos.<sup>(20)</sup> Efeitos de superfície aparecem quando a continuidade da estrutura cristalina em um sólido é interrompida como resultado da formação de novas superfícies, como, por exemplo, em uma trinca.<sup>(20-21)</sup> As primeiras dezenas de camadas atômicas localizadas abaixo da superfície apresentam menor número de coordenação, ligações químicas distorcidas e mais fracas e menor energia de ativação, definindo uma região conhecida como volume de superfície. Efeitos de superfície podem ocorrer em qualquer superfície sólida (trincas, poros, contornos de grão), mas tornam-se especialmente relevantes quando o tamanho das partículas é reduzido abaixo de 100 nm, resultando em uma razão entre volume de superfície e o volume total da partícula acima de 10 %.<sup>(8,21)</sup> Algumas das conseqüências dos efeitos de superfície nas nanopartículas (quando comparadas ao material *bulk*) são: menor ponto de fusão, maiores coeficiente de difusão, energia superficial e atividade catalítica e *band gap* ajustável (variando-se o tamanho das partículas).<sup>(20)</sup>

Suspensões coloidais estabilizadas, modelos de empacotamento e mecanismos de dispersão tem grande influência na síntese de NPC's, já que a maioria dos métodos emprega meios líquidos. Devido à sua grande área superficial e instabilidade termodinâmica, elas tendem a formar aglomerados estáveis difíceis de romper.<sup>(22)</sup> Além disso, moléculas orgânicas adsorvidas em sua superfície podem ser utilizadas para modificar seu hábito de crescimento e controlar sua distribuição de tamanhos. As características das NPC's (forma, distribuição de tamanhos, hábito cristalino, área superficial específica, potencial Zeta e estado de aglomeração ou dispersão) são definidos primeiramente durante sua síntese.<sup>(21)</sup> Assim, entender como as são produzidas é o primeiro passo para prever se e quando poderão ser geradas não-intencionalmente e reconhecer seus potenciais riscos ambientais e toxicológicos.

As NPC's podem ser obtidas por inúmeros processos, que são usualmente divididos em duas metodologias principais (Tabela 1)<sup>(20)</sup>: *Top-Down*, quando uma grande porção de matéria é reduzida a muitos pedaços menores, e *Bottom-Up*, quando átomos ou moléculas ou ainda outras nanopartículas são agrupados controladamente para formar partículas. Devido às diferenças fundamentais em relação a seus conceitos e tecnologias, esses métodos serão discutidos separadamente.

Table 1 Métodos mais utilizadas na produção de NPC's.

	Método (Princípio)	Materiais	Características	Partículas
Top-down	Moagem de alta energia (fratura)	Qualquer material cerâmico	Elevado gasto de tempo-energia, probabilidade de contaminação vinda do meio de moagem	Difícilmente abaixo de 200-100 nm, distribuição de tamanhos larga, formato irregular, alta reatividade
	Pirólise (combustão incompleta)	Negro-de-fumo, nanotubos de carbono	Alta produção, pouco controle de morfologia	10–200 nm, distribuição de tamanhos larga, forma esférica
Bottom-up	Precipitação controlada (deslocamento de equilíbrio químico)	Alumina, sílica, boehmita, $(\text{AlO}(\text{OH}))$ , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$	Média produtividade, excelente controle de morfologia	2–100 nm, distribuição de tamanhos controlável, baixa reatividade
	Deposição química de vapor (reação sólido-gás)	Nanotubos de carbono, sílica	Baixa produtividade, bom controle de morfologia	1–100 nm, distribuição de tamanhos controlável, baixa reatividade
	Método sol-gel (precursor polimérico contendo átomos metálicos)	Alumina, $\text{ZrO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$	Baixa produtividade, bom controle de morfologia	1–100 nm, ótimo controle de composição, distribuição de tamanhos controlável, baixa reatividade

Métodos Top-Down (TD)

Nos métodos TD, aplica-se energia em uma grande porção de material para gerar novas superfícies e, conseqüentemente, unidades menores ou partículas (Figura 1a).<sup>(4,20)</sup>

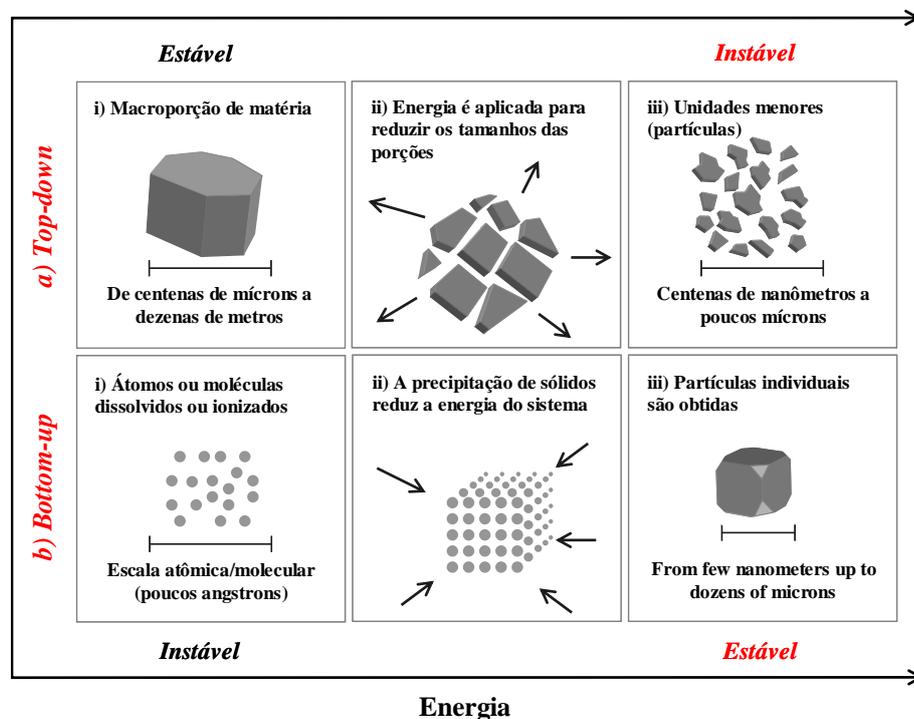


Figura 1: Princípios dos métodos empregados na produção de nanopartículas cerâmicas: a) Top-down, b) Bottom-up.

Como uma das maneiras mais simples de gerar novas superfícies em sólidos é por meio de impacto mecânico, moagem é o principal exemplo de método TD. Na moagem, a energia proveniente de impactos de esferas, bastões ou mandíbulas é transferida para as partículas entre eles. Apesar de sua importância na produção da maioria das matérias primas cerâmicas no formado de micropartículas, moagem mecânica convencional geralmente não pode ser utilizada para produção de nanopartículas. Partículas menores que 200 nm podem ser obtidas por processos de alta energia (como, por exemplo, em moinhos tipo *atritor* ou moagem por jato) apesar de seu elevado custo energético, baixa produtividade e possibilidade de contaminação. Esse fato pode ser explicado considerando-se que operações de moagem são regidas pela mecânica da fratura: à medida que o tamanho de partícula é reduzido, a concentração de defeitos críticos diminui e mais e mais energia e tempo são necessários para geração de novas superfícies.<sup>(4,23)</sup>

Na atomização do fundido, gotículas do material liquefeito são produzidas por meio de um *spray* e rapidamente solidificadas. Embora esse método seja bastante utilizado na produção de partículas metálicas (por exemplo, de alumínio, para pintura automotiva), no caso das partículas cerâmicas, sua utilização não é tão simples devido aos elevados ponto de fusão e viscosidade do fundido desses materiais.<sup>(24)</sup> Outro método TD para produzir nanoestruturas cerâmicas é a nanoablação, que envolve remover pequenas porções de material de um bloco maior usando laser, feixe de íons ou a ponta de um microscópio eletrônico de força atômica.<sup>(25)</sup> Nesses casos, pode-se produzir estruturas como trilhas, linhas, poros ou picos com dimensões inferiores a 100 nm. No entanto, apesar da elevada precisão e grande utilização na produção de peças eletrônicas, essas técnicas não tem a eficiência necessária para produzir NPC's em larga escala.

Nos métodos TD, as partículas obtidas geralmente são bastante reativas, já que energia foi fornecida para formação de novas superfícies.<sup>(4,20)</sup> Um exemplo de reatividade é o fato de que partículas ultrafinas de alumina calcinada ou tabular exibem um grau significativo de hidroxilação em contato com água, quando empregadas em formulações de concretos refratários.<sup>(26)</sup> Moagem mecânica também produz partículas com quinas e cantos vivos, distribuição de tamanhos aberta e sofre de maneira inerente com alta probabilidade de contaminação vinda dos elementos de moagem.<sup>(23)</sup>

## Métodos *Bottom-Up* (BU)

Nas técnicas BU, unidades fundamentais (átomos ou moléculas) são agrupadas de maneira controlada para gerar entidades maiores (nanopartículas) (Figura 1b).<sup>(4,20-22)</sup> Essas técnicas são geralmente baseadas em reações químicas e podem produzir partículas com diferentes formas, hábitos cristalinos e distribuição de tamanhos. Além disso, esses processos são direcionados pela redução da energia livre do sistema, resultando em partículas com poucos defeitos e mais estáveis que aquelas obtidas por processos TD.<sup>(21)</sup> Há três processos principais empregados na síntese de NPC's: a) pirólise, b) deposição química de vapor e c) precipitação controlada (Figura 2).

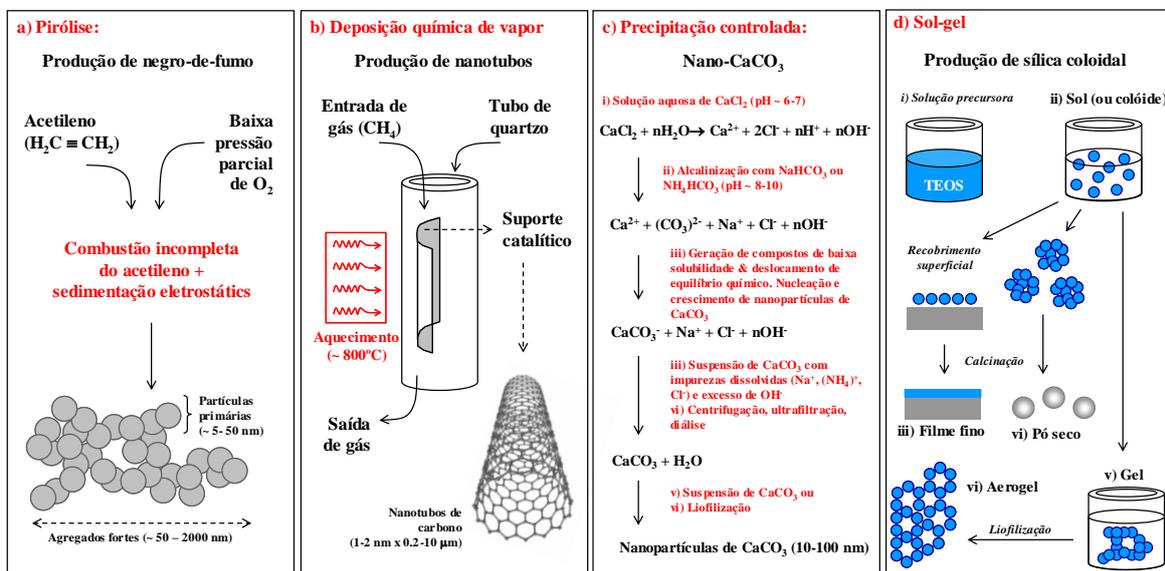


Figura 2: Métodos *bottom-up* mais utilizados para produzir NPC's.

A pirólise tem como base a combustão incompleta de um composto orgânico ou organometálico (Figura 2a). Controlando-se o teor de oxigênio na atmosfera de combustão, os compostos orgânicos se decompõem em compostos mais simples e altamente reativos que se recombinam rapidamente precipitando nanopartículas.<sup>(20,28)</sup> Um dos usos da pirólise em NPC's é na produção de sílica pirogênica (também conhecida como sílica volante), a partir de siloxanos orgânicos com fórmula geral R-SiO<sub>2</sub> (onde R pode ser uma série de radicais orgânicos).<sup>(4,27,28)</sup> Nesse caso, as partículas esféricas de sílica (D<sub>50</sub> ~ 10-50 nm) obtidas são amorfas devido à elevada velocidade da recombinação-precipitação. Em seguida, as partículas são coletadas por sedimentadores eletrostáticos e podem ser empregadas

como agentes reforçantes em compósitos poliméricos e como modificador de reologia em tintas, cosméticos e alimentos.<sup>(27)</sup>

Assim como a pirólise, a deposição química de vapor (ou *chemical vapour deposition*, CVD) é comumente utilizada pela indústria de semicondutores para produzir filmes finos a base de compostos cerâmicos de alta pureza e, mais recentemente, de nanotubos de carbono.<sup>(20,28-32)</sup> Em um processo CVD típico, a superfície a ser modificada (um substrato, por exemplo), é exposta a um ou mais precursores voláteis, que reagem e/ou se decompõe e depositam os produtos desejados nessa superfície (Figura 2b). Frequentemente, subprodutos voláteis também são produzidos e precisam ser removidos do reator por um fluxo de gás de arraste. Exemplos de nanomateriais produzidos por CVD incluem sílica, carbono amorfo, silício-germânio, carbeto de silício, nitreto de silício e diamantes sintéticos.<sup>(3,20,28)</sup> Para produzir um filme contínuo, o substrato atua como catalisador decompondo os voláteis. Em outro cenário, o catalisador (em geral, nanopartículas de metais pesados como tungstênio ou ouro) é preparado na forma de nanopartículas e disperso na superfície do substrato. Esse processo dá origem a estruturas altamente assimétricas (como nanotubos de carbono com diâmetro da ordem de 2-10 nm e centenas de micrômetros de comprimento). Nesse caso, o substrato precisa ser dissolvido para se coletar os nanotubos.<sup>(29,30)</sup>

Os processos de precipitação controlada e sol-gel apresentam características similares. O primeiro caso é baseado no deslocamento controlado de um equilíbrio químico metaestável (uma solução de sal metálico, por exemplo) na direção da precipitação de partículas muito finas de um produto pouco solúvel (hidróxido ou carbonato, por exemplo), que permanecem em suspensão coloidal (Figura 2c). Diferentes morfologias podem ser produzidas variando-se as condições do processo (temperatura, pH, impurezas, velocidade de agitação, entre outras). As partículas precipitadas podem ser recuperadas por centrifugação ou liofilização para se produzir pós secos. Exemplos típicos de precipitação controlada são o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), usado como carga reforçante em compósitos poliméricos, e óxido de alumínio de alta pureza.

No método sol-gel, a fabricação de óxidos metálicos se inicia com a reação química que dá origem ao sol, tipicamente formado por alcóxidos metálicos (como o TEOS, ou tetraetil ortosilicato) e cloreto metálicos, que passam por diversas reações de hidrólise e policondensação (Figura 2d).<sup>(28)</sup> O sol gradualmente evolui para um

sistema composto por uma fase líquida e outra sólida) com morfologias variando de partículas discretas dispersas em meio líquido a redes poliméricas ou géis. Esses géis podem ser utilizados como precursores para síntese de pós ou podem ser depositados em um substrato formando um filme fino. A parte líquida e/ou orgânica pode ser removidas por centrifugação, sedimentação ou simplesmente por calcinação.<sup>(22,27,28)</sup> Após a gelificação e secagem, diferentes estruturas podem ser obtidas. Tanto as técnicas sol-gel como a precipitação controlada apresentam custos competitivos e ótimo controle das características das partículas.

## SÍNTESE NÃO-INTENCIONAL DE NPC's

Processos industriais para produção de NPC's empregam condições controladas em relação ao meio reacional como temperatura, pH e pureza dos reagentes para garantir a reprodutibilidade do processo. Curiosamente, processos TD e BU muitos semelhantes aos industriais podem ocorrer não-intencionalmente (e em alguns casos, de forma indesejada), gerando NPC's de em situação inusitadas e não previstas. Um exemplo interessante é o pigmento preto conhecido como *negro-de-fumo*, que é amplamente utilizado na maioria das tintas e pigmentos pretos. Esse pigmento é composto por nanopartículas de carbono amorfo ( $D_{50} \sim 50$  nm) produzidas pela pirólise do acetileno ( $C_2H_2$ ).<sup>(4,29)</sup> Partículas similares são produzidas rotineiramente e de forma indesejada na queima de combustíveis fósseis em motores à combustão e por queimadas de florestas e plantações.<sup>(9)</sup> Ao contrário do processo industrial onde essas partículas são coletadas em filtros eletrostáticos de alta eficiência, no meio ambiente, essas partículas se dispersam rapidamente na atmosfera. Altas concentrações desses subprodutos da queima de combustíveis em área urbanas tem sido apontados como responsáveis por alterações nos padrões climáticos (como aumento de temperaturas médias e inversões térmicas), assim como doenças respiratórias e alergias.<sup>(3,9,33,34)</sup>

Há casos onde as NPC's são adicionadas intencionalmente a certo produto e, após seu descarte, são liberadas no ambiente. Após sua vida útil, equipamentos eletrônicos obsoletos são recolhidos e suas partes de metal ou plástico são desmontadas e reutilizadas ou recicladas. Outras partes como capacitores, varistores e placas de circuito impresso que contém matérias primas cerâmicas ( $SiO_2$ , SiC, GaAs, GaSb) geralmente são moídas e as NPC's geradas não podem

ser tão facilmente coletadas.<sup>(35)</sup> Um segundo caso diz respeito às nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  utilizadas, respectivamente, como ligante em polpa de papel e como pigmento em polímeros termoplásticos e tintas. Após o descarte desses produtos, seu substrato começa a se decompor ou é fragmentado pela própria fricção com o solo, podendo ser liberadas no ambiente e dispersas por chuva ou vento. Em ambos os casos, essas partículas podem atuar como biocidas fortes devido às suas propriedades fotocatalíticas e atividade química superficial.<sup>(17-19)</sup>

NPC's geradas por processos naturais também podem causar efeitos indesejados. Argilas, consideradas como uma das matérias primas naturais mais abundantes, consistem de nano-lamelas de óxidos mistos (Fig. 3a) que podem ser separadas (ou esfolheadas) em certas condições.<sup>(36,37)</sup> A maioria das argilas é quimicamente inerte e há muito tempo tem sido empregadas em grande variedade de produtos alimentícios e cosméticos. Recentemente, novos usos para argilas organofílicas (Fig. 3b) em compósitos poliméricos (Fig. 3c) para aplicações em embalagens têm levantado questões sobre a possibilidade de as argila esfolheadas não serem totalmente inertes no ambiente (Fig. 3d).<sup>(3,38)</sup>

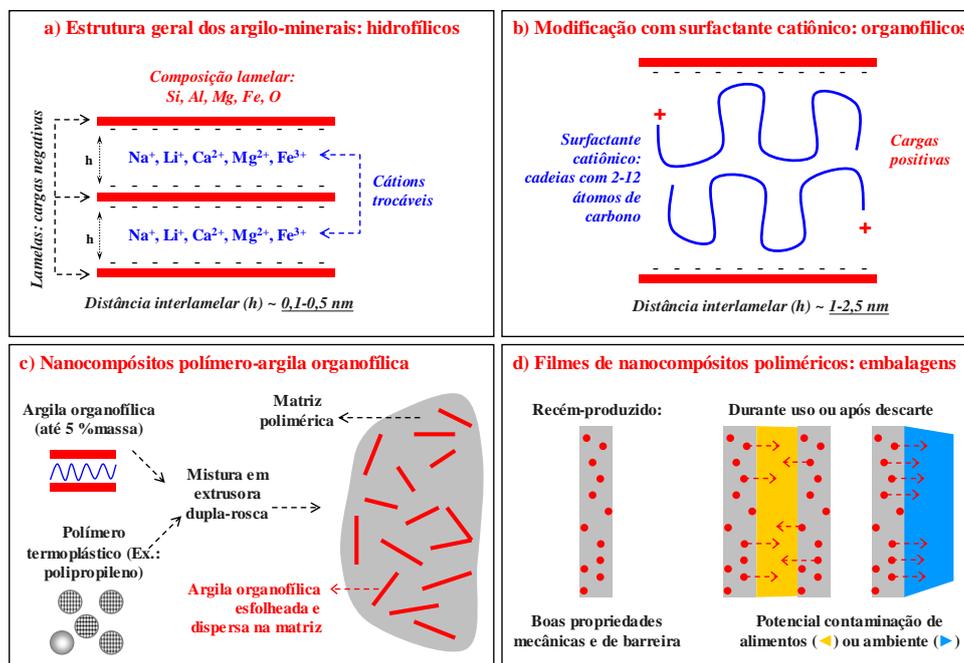


Figura 3: a-b) Organofiliação de argilas, c-d) esfolheação, incorporação em compósitos poliméricos e liberação para ambiente após descarte.

As erupções dos vulcões Eyjafjallajökull (2010, Islândia) e Puyehue (2011, Chile) lançaram aproximadamente três bilhões de toneladas de cinzas vulcânicas na atmosfera. Imagens obtidas por microscopia eletrônica revelaram que essas cinzas

eram compostas por partículas com tamanhos variando de 10 µm a 100 nm.<sup>(39-41)</sup> Nesse caso, foram formadas por uma combinação de mecanismos de fricção entre as rochas do vulcão, atomização do material fundido e oxidação-condensação de vapor de metal. Além dos efeitos negativos sobre tráfego aéreo, agricultura e telecomunicações por toda a Europa, estudos revelaram que tais partículas tinham potencial para danificar tecidos biológicos e causar alergias.<sup>(40-41)</sup>

## CONCLUSÕES

Os mesmos princípios físico-químicos básicos governam a síntese de nanopartículas cerâmicas (NPC's) naturais/sintéticas, obtidas de forma intensional/não-intensional. Em relação a fenômenos não-controláveis (como erupções vulcânicas), é importante avaliar o potencial para efeitos danosos que essas NPC's podem apresentar à saúde humana e ao meio ambiente. Para as NPC's sintéticas, protocolos de segurança e controle devem ser estabelecidos para manuseio e para reduzir os riscos de ação poluidora. Conhecimentos nas áreas de preparação e caracterização de NPC's podem ser úteis para prever em que situações essas partículas podem ser formadas não-intensionalmente e quais seus possíveis efeitos deletérios. É importante mencionar ainda que a observação da natureza pode ser uma fonte inesgotável de inspiração para o desenvolvimento de novos materiais. Ao fim das referências é apresentada uma lista de endereços eletrônicos que podem ser úteis na regulamentação e avaliação de risco para as NPC's, bem como outros documentos relevantes.

## REFERÊNCIAS

- [1] Pitkethly, M.J.: *Materials Today* 7 (2004) [1] 20–29
- [2] Pitkethly, M.J.: *Nano Today* 3 (2008) [3] 6
- [3] Royal Commission on Environmental Pollution: 27th report – Novel materials in the environment: the case of nanotechnology. Crown Copyright (2008) 1–54
- [4] Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., Yokoyama, T.: *Nanoparticle technology handbook*. Elsevier, Oxford/Amsterdam (2007), 5–30, 423, 606.
- [5] Pitkethly, M.J.: *Nano Today* 2 (2007) [2] 6
- [6] Miller, J.C., Serrato R.M., Represas-Cardenas, J.M., Kundahl, G.A.: *The handbook of nanotechnology: business, policy and intellectual property law*. J. Wiley & Sons, Hoboken, NJ (2004), 41–50, 115–125, 189–200.
- [7] Durnev, A.D.: *Bulletin of Experimental Biology and Medicine* 145 (2008) [1] 72–74
- [8] Wakamatsu, M.H., Salomão, R.: *Interceram* 59 (2010) [1] 28–33

- [9] Riediker, M.: American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 169 (2004) 934–940
- [10] Sayes, C.M., Reed, K.L., Warheit, D.B.: Toxicological Sciences 97 (2007) [1] 163–180
- [11] Shvedova, A.A., Castranova, V., Kisin, E.R., Schwegler-Berry, D., Murray, A.R., Gandelsman, V. Z., Maynard, A., Baron, P.: Journal of Toxicology and Environmental Health 66-Part A (2003) [20] 1909–1926
- [12] Nohynek, G.J.: Skin Pharmacology and Physiology 21 (2008) [3] 136–149
- [13] Horie, M., Nishio, K., Fujita, K., Endoh, S., Miyauchi, A., Saito, Y., Iwahashi, H., Yamamoto, K., Murayama, H., Nakano, H., Nanashima, N., Niki, E., Yoshida, Y.: Chemical Research in Toxicology 22 (2009) [3] 543–553
- [14] Sharma, V., Shukla, R.K., Saxena, N., Parmar, D., Das, M., Dhawan, A.: Toxicology Letters 185 (2009) [3] 211–218
- [15] Zhao, J.X., Xu, L.J., Zhang, T., Ren, G.G., Yang, Z.: Neurotoxicology 30 (2009) [2] 220–230
- [16] Wang, H.H., Wick, R.L., Xing, B.S.: Environmental Pollution 157 (2009) [4] 1171–1177
- [17] Adams, L.K., Lyon, D.Y., Alvarez, P.J.J.: Water Research 40 (2006) [19] 3527–3532
- [18] Franklin, N.M., Rogers, N.J., Apte, S.C., Batley, G.E., Gadd, G.E., Casey, P.S.: Environmental Science & Technology 41 (2007) [24] 8484–8490
- [19] Heinlaan, M., Ivask, A., et al.: Chemosphere 71 (2008) [7] 1308–1316
- [20] Cao, G.: Nanostructures & Nanomaterials, 1st edition. Imperial College Press, London (2004), 15, 15–22, 34, 65–75
- [21] Hiemenz, P.C., Rajagopalan R.: Principles of colloidal and surface chemistry. Marcel Dekker, New York (1997), 1–20, 78, 338.
- [22] Rao, C.N.R., Müller, A.; Cheetham, A.K.: The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications, vol. 1. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004), 1–10, 17–27, 94–110
- [23] Richardson, J.F., Harker, J.H.: Chemical engineering: particle technology and separation processes, volume 2. Butterworth-Heinemann, Oxford (2002) 95–137.
- [24] Chiang, Y., Birnie D.P., Kingery, W.D.: Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering. J. Wiley & Sons, Hoboken, NJ (1996).
- [25] Komlenok, M.S., Kononenko, V.V., Vlasov, I.I., Ralchenko, V.G., Arutyunyan, N.R., Obraztsova, E.D. Konov, V.I.: Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics 4 (2009) [2] 286–289
- [26] Oliveira, I.R., Pandolfelli, V.C.: Ceramics International 36 (2010) [1] 79–85
- [27] Iler, R.K.: The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry. J. Wiley & Sons, Hoboken (1979), 305–320.
- [28] Lee, B., Komarneni, S.: Chemical processing of ceramics. Taylor & Francis, London (2005), 491–520, 441–420.
- [29] Burchell, T.D.: Carbon materials for advanced technologies. Pergamon Press, Oxford (1999) 139, 142.
- [30] Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T., Kumar, M.: Materials Today 7 (2004) [10] 22–29
- [31] O'Connell, M.J.O.: Carbon nanotubes: properties and application, 1st edition. CRC Press, Boca Raton, FL (2006), 19–25.
- [32] Taghioskoui, M.: Materials Today 12 (2009) [10] 34–37
- [33] Buseck, P.R., Pósfai, M.: Airborne minerals and related aerosol particles: effects on climate and the environment. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA 96 (1999) [7] 3372–3379

- [34] Ramanathan, V., Carmichael, G.: *Nature Geoscience* 1 (2008) 221–227
- [35] Al-Rodhan, N.R.F.: *Potential global strategic catastrophes: Balancing Transnational Responsibilities and Burden-sharing with Sovereignty and Human Dignity* (1st ed.), Literatur Verlag, Berlin 2009) 147-148
- [36] Alexandre, M., Dubois, P.: *Materials Science and Engineering Reports* 28 (2000) 1–63
- [37] Ray, S.S., Okamoto, M.: *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 1539–1641
- [38] Morau, C.I., Panchapakesan, C.P., Huang, Q., Takhistov, P., Liu, S., Kokini, J.L.: *Food Technology* 57 (2003) 24–29
- [39] Sanderson, K.: *Nature* 464 (2010) 1253
- [40] Mascarenhas, S., Mattoso, L.H.C.: *Nature* 465 (2010) 157
- [41] Gislason, S.R.; Hassenkam, T.; Nedel, S.; Stipp, S.L.S.: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108 (2011) (18) 7307-7312

Alguns documentos interessantes para leitura complementar:

- Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) ([http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/emerging/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/index_en.htm)).
- REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical substances) ([http://echa.europa.eu/reach\\_en.asp](http://echa.europa.eu/reach_en.asp)).
- European Food Safety Authority (EFSA) (<http://www.efsa.europa.eu/en/faqs/faqnanotechnology.htm>).
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency): Control of Nanoscale Materials under the Toxic Substances Control Act (<http://www.epa.gov/opptintr/nano/>).
- FDA (U.S. Food and Drug Administration): Nanotechnology Task Force ([www.fda.gov/nanotechnology/taskforce/report2007.pdf](http://www.fda.gov/nanotechnology/taskforce/report2007.pdf)).
- NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health): (<http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/>).
- OSHA (Occupational Safety and Health Administration): ([http://www.osha.gov/dsg/nanotechnology/nanotech\\_healtheffects.html](http://www.osha.gov/dsg/nanotechnology/nanotech_healtheffects.html)).

## (UNINTENTIONAL) SYNTHESIS OF CERAMIC NANOPARTICLES

### ABSTRACT

Nanoparticles, which were initially obtained only in the laboratory, have become increasingly easy to produce and are moving toward industrial-scale production. This paper discusses the main methods for synthesizing nanoparticles, including “top-down” and “bottom-up” approaches, especially those employed to produce ceramic nanoparticles. However, it should be noted that nanoparticles occur spontaneously in nature and are also produced accidentally in the form of by-products of numerous reactions and manufacturing processes. Recent important discoveries about the impact of these nanoparticles on the environment and on human health are discussed, raising questions about the creation of specific protocols for the characterization of these nanoparticles and drawing attention to issues involving toxicology, ecotoxicology and occupational health.

Keywords: Ceramic nanoparticles, nanotechnology, bottom-up, top-down.