

## PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Marilena Meira<sup>1</sup>; Cliciane Lago Silva<sup>1</sup>; Josaftat Ribeiro Leal Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, IFBA, Simões Filho, BA, Brasil. (marilenameira@gmail.com)

Rec.: 03.04.2014. Ace.: 08.03.2015

### RESUMO

A nanotecnologia tem despertado muita atenção nas últimas décadas em decorrência das propriedades melhoradas dos materiais nano-estruturados quando comparados aos compósitos convencionais. Os nanocompósitos estão sendo projetados para as mais diversas finalidades, tais como, materiais transparentes, leves e resistentes ao risco para uso em óculos, plásticos que retardam a chama, plásticos com baixa permeabilidade a gases, neste caso, úteis como embalagem de alimentos perecíveis. Este artigo apresenta uma prospecção de patentes sobre a produção de nanocompósitos de matriz polimérica. Esta é uma tecnologia recente tendo a primeira patente sido depositada em 2003. Os Estados Unidos possuem o maior número de depósitos de patentes ao lado da China e Coréia do Sul.

Palavras chave: Nanocompósitos. Matriz polimérica. Processos de produção.

### ABSTRACT

Nanotechnology has attracted much attention in recent decades due to the improved properties of nanostructured materials compared to conventional composites. Nanocomposites are designed for many different purposes, such as, dental material, paints, in food packaging, medicine and others applications. In this article are prospecting patents of methods available for production of polymer matrix nanocomposites. This is a recent technology and the first patent was filed in 2003. The United States has the largest number of patent applications along with China and South Korea.

Keywords: Nanocomposites. Polymeric matrix. Process of production.

Área tecnológica: Nanotecnologia

## INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem despertado muita atenção no meio científico e industrial nas últimas décadas em decorrência do nível de impacto que os materiais nanoestruturados podem causar nas mais diversas áreas (KOCH; ZARBIN, 2007).

Os materiais nano-estruturados são aqueles que apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, e é em decorrência disso que estes materiais apresentam propriedades diferenciadas (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, etc). A combinação das propriedades dos nanomateriais com outros tipos de materiais formam os chamados nanocompósitos. A diferença principal entre os compósitos convencionais e os nanocompósitos é que no primeiro as cargas dispersas estão geralmente em escala micrométrica enquanto que no nanocompósito elas estão em escala nanométrica, havendo com isso melhor interação entre a matriz polimérica e a carga.

Nanocompósitos estão sendo projetados para as mais diversas finalidades, como em baterias elétricas bem menores e com muito mais energia; para a produção de plásticos que retardam a chama; que não riscam facilmente sendo por isso, ideais para uso em óculos; materiais mais resistentes e leves para a construção desde garrafas até aeronaves, navios, submarinos e veículos terrestres (RIBOLDI, 2009; MEHL, 2011); materiais que resistem a altas temperaturas ou ao ataque químico e ainda outros com menor permeabilidade a gás e por isso úteis para embalagem de alimentos, bebidas e medicamentos (MEHL, 2011; EP20090847621).

Os nanomateriais já estão sendo comercializados em cosméticos, medicamentos, catalisadores, revestimentos, tecidos e tintas (MEHL, 2011), além de muitas aplicações nas mais diversas áreas, tais como, química, física, biologia, eletrônica, medicina, entre outras (RIBOLDI, 2009; MEHL, 2011).

Do mesmo modo que nos chamados compósitos convencionais, nos nanocompósitos a presença da carga reforça as propriedades do material. Porém, para os nanocompósitos as propriedades são ainda melhores e permitem utilizar menores quantidades de cargas para obter resultados superiores quando comparadas aos compósitos convencionais.

A carga nanométrica possui pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica, isto é, na ordem de nanômetros, podendo ser nanopartícula, nanofibra, nanofio, nanotubo e nanocamada (MEHL, 2011; FERREIRA; RANGEL, 2009). Na síntese de nanocompósitos é preciso uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica além de uma boa adesão na interface dos dois componentes. As nanopartículas têm uma elevada área de superfície o que provoca grande interação química entre as cargas e o polímero e com isso ocorrem alterações nas propriedades da matriz (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

Existem basicamente três tipos de nanocompósitos: orgânico-orgânico, inorgânico-inorgânico e orgânico-inorgânico ou híbrido (MEHL, 2011). Os nanocompósitos orgânico-orgânico são formados por nanocargas orgânicas dispersas em um polímero. Os nanocompósitos do tipo inorgânico-inorgânico são aqueles formados por mistura de um ou mais minerais, tais como, cimento, cal e gipsita, com pequena fração de nanopartículas inorgânicas (EP20090847621). Já os nanocompósitos do tipo orgânico-inorgânico são formados a partir de uma matriz polimérica com carga inorgânica nanométrica dispersa. São também chamados de nanocompósitos poliméricos. Em geral a carga nanométrica, está presente em quantidade menor que 5% em massa.

Entre os nanocompósitos híbridos destacam-se os do tipo argila-polímero, que podem ter diversas propriedades melhoradas quando comparadas com os polímeros sem nanocargas, tais como, resistência à tração, ao risco e a hidrofobicidade e de reduzir a permeação de gases e a inflamabilidade o que amplia suas possibilidades de uso (BERTUOLI et al., 2009). O primeiro nanocompósito obtido foi do tipo híbrido. Foi sintetizado em 1987 pelo Instituto de Tecnologia da

Toyota que patenteou o seu nanocompósito de Poliamida 6 e Montmorlonita a 4% com significativos ganhos nas propriedades mecânicas e na resistência térmica comparativamente ao polímero puro (PAZ et al., 2008; FUSHIMA; INAGAKI, 1987).

Alguns nanocompósitos de polímeros e silicatos lamelares se destacam em função de suas propriedades mecânicas, resistência ao calor e oxidação, transparência ótica, biodegradabilidade e baixa permeabilidade a gases. Esta última propriedade faz com que estes nanocompósitos possuam aplicação na fabricação de pneus, embalagens de alimentos e de bebidas gaseificadas (KOJIMA et al., 1993; KOJIMA et al., 2008).

Nos últimos anos novos métodos de síntese de nanopartículas foram desenvolvidos. Os principais processos de produção dos nanocompósitos citados na literatura são: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão. Esta última é, em geral, a mais utilizada devido ao material ser processado em equipamentos de misturas convencionais, sem uso de solventes, sendo, portanto, melhor para o meio ambiente (PAZ et al., 2008).

A aplicação de cargas na matriz do compósito altera suas propriedades, em geral para melhor. Para formação de nanocompósitos diferenciados a literatura mostra que têm sido usadas nanocargas de diversos tipos e origens tais como, minerais, resíduos da mineração, materiais sintéticos e fibras naturais de plantas. As nanocargas sintéticas podem ser produzidas por diversas técnicas como sol-gel, condensação por gás inerte, deposição química de vapor, etc (DONATO, 2008).

Os Nanotubos de Carbono (NTC) são usados como cargas em diversos nanocompósitos. Os NTC são estruturas formadas por folhas de grafeno enroladas na forma de um cilindro fechado (tubo) com propriedades mecânicas e eletrônicas notáveis. Os NTC foram obtidas em 1991 por Iijima que observou que em altas temperatura e atmosfera de hélio, o vapor de carbono dava origem aos nanotubos de carbono. Quimicamente estes são formados por átomos de carbono com estrutura de pentágonos e hexágonos ligados entre si com hibridização do tipo  $sp^2$ . Os nanotubos possuem diâmetros de poucos ângstroms a dezenas de nanômetros e comprimentos acima de centímetros (IJIMA, 1991; DAI, 2002).

Existem basicamente dois tipos de nanotubos de carbono, os de parede simples que são formados por uma única folha de grafeno (SWCNT) e os de paredes múltiplas formados por um conjunto de cilindros concêntricos (MWCNT) (INPIL et al., 2006; JORIO et al., 2003 e 2008).

Os NTC apresentam propriedades mecânicas e térmicas além de alta condutividade elétrica o que permitem a formação de compósitos condutores com muito baixa quantidade de carga. Existem diversas técnicas para a síntese de nanotubos de carbono citadas na literatura sendo que as mais utilizadas são as técnicas de: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD).

Entre estas técnicas destaca-se por suas vantagens, a deposição química de vapor, pois permite obter nanotubos de camada simples e múltiplas a partir de diversos substratos, sendo ainda uma técnica relativamente de baixo custo quando comparadas às outras técnicas.

No entanto, para a obtenção de nanotubos de boa qualidade e com baixo teor de impureza é preciso um grande controle das variáveis de síntese. Apesar de que os principais parâmetros são fáceis de serem controlados. Este processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás denominado precursor contendo átomos de carbono, e requer a presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte (JORIO et al., 2003).

Tendo em vista a importância dos materiais nano-estruturados foi feita esta prospecção de patentes com o objetivo de se fazer um levantamento do estado da técnica atualmente e sua evolução ao longo dos anos.

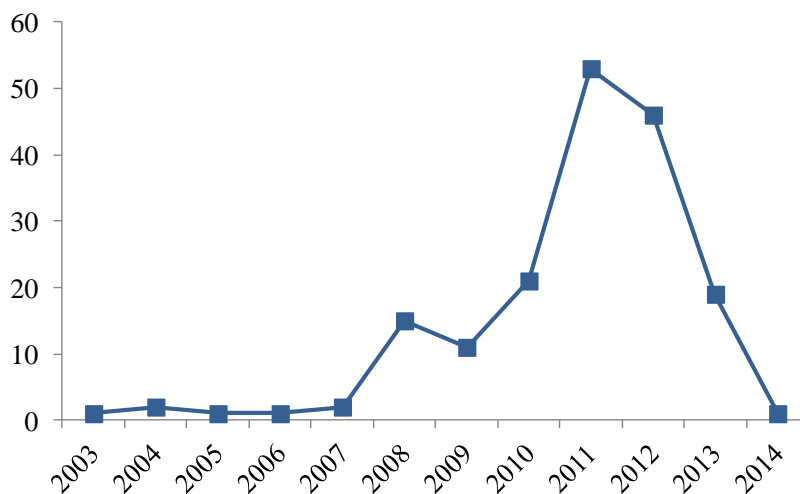
## METODOLOGIA

Visando pesquisar patentes relacionadas à síntese de nanocompósitos de matriz polimérica utilizou-se na base de dados do Espacenet as palavras-chaves synth\* and polym\* em "title or abstract" e B82Y como classificação IPC que significa "usos específicos ou aplicações de nano-estruturas; medição ou análise de nano-estruturas; fabricação ou tratamento de nano-estruturas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise do gráfico da Figura 1 verifica-se que a primeira patente sobre síntese de materiais baseado na nanotecnologia foi depositada em 2003, sendo portanto uma tecnologia emergente que teve seu auge de crescimento em 2011 e de lá para cá parece ter diminuído. No entanto há de se considerar que algumas patentes depositadas a partir de 2013 estão ainda no período de sigilo de 18 meses.

**Figura 1** - Evolução anual das patentes relacionadas à síntese de nanocompósitos



Fonte: Autotria própria, 2014.

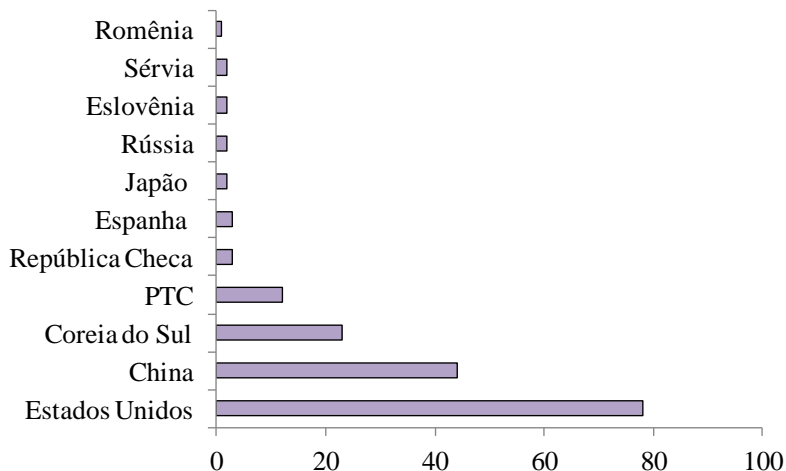
A Figura 2 mostra que os Estados Unidos com 78 patentes depositadas estão na liderança em relação ao número de depósitos de patentes nesta área. Em segundo e terceiros lugares estão a China e Coreia do Sul respectivamente com 44 e 23 patentes cada um. Através do PTC foram depositadas apenas 12 patentes.

A Figura 3 mostra os maiores depositantes de patentes relacionadas à síntese de nanocompósitos. Verifica-se que não existem grandes detentores da tecnologia, pois, conforme mostrado na Figura 3 os depósitos de patentes estão distribuídos em 3 ou 2 patentes por depositante e a grande maioria não mostrada no gráfico é de 1 patente por depositante.

A Figura 4 mostra os códigos mais usados nas patentes pesquisadas e na Tabela 1 os significados destes códigos. Observa-se que os códigos B82Y30/00, B8Y40/00 e B82B1/00 relacionados respectivamente a nanocompósitos, fabricação de nanocompósitos e nano-estruturas foram os mais utilizados. Ainda são poucos os depósitos de patentes referentes à síntese de nanocompósitos de matriz polimérica para aplicação na medicina correspondendo a 37 patentes relativas aos códigos B82Y5/00 e A61K9/14. Algumas destas patentes estão descritas a seguir:

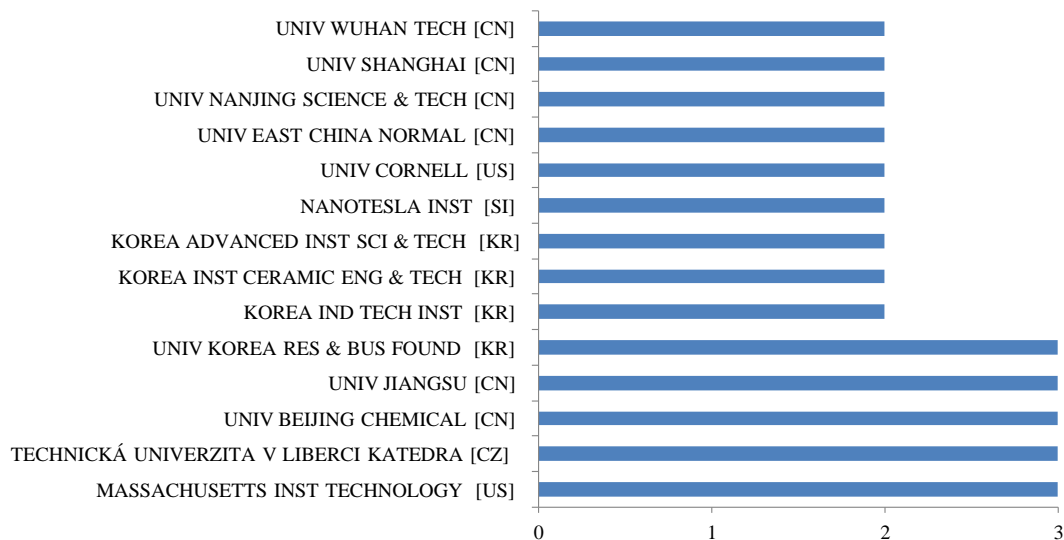
WO2014075203 (A1) da Universidade Santiago do Chile se refere a síntese de nanopartículas com polímero biodegradável e biocompatível carregado com medicamento para uso em humanos.

**Figura 2** - Número de patentes por país ou através de PTC



Fonte: Autoria própria, 2014.

**Figura 3** - Maiores depositantes de patentes relacionadas à síntese de nanocompósitos



Fonte: Autoria própria, 2014.

A Figura 4 mostra os códigos mais usados nas patentes pesquisadas e na Tabela 1 os significados destes códigos. Observa-se que os códigos B82Y30/00, B8Y40/00 e B82B1/00 relacionados respectivamente a nanocompósitos, fabricação de nanocompósitos e nano-estruturas foram os mais utilizados. Ainda são poucos os depósitos de patentes referentes à síntese de nanocompósitos de matriz polimérica para aplicação na medicina correspondendo a 37 patentes relativas aos códigos B82Y5/00 e A61K9/14. Algumas destas patentes estão descritas a seguir:

WO2014075203 (A1) da Universidade Santiago do Chile se refere a síntese de nanopartículas com polímero biodegradável e biocompatível carregado com medicamento para uso em humanos.

KR20130081428 (A) da Korea Inst Ceramic Eng & Tech descreve um método de síntese de nanopartículas magnéticas para liberação de medicamento em um local alvo. Um exemplo do uso de nanopartículas magnéticas é no tratamento do cancer. As nanopartículas após administração em um paciente podem ser orientadas para os tecidos cancerosos utilizando um campo magnético e localizadas por intermédio de ressonância magnética, desta forma, os tecidos sadios são preservados e a quimioterapia tem ação mais localizada.

RU2010149002 (A); RU2475233 (C2) descrevem uma composição farmacológica para introdução intranasal com objetivo de liberar componente farmacologicamente ativo cerebral e método de preparar a composição.

US2012205590 (A1) relata um processo de formação de nano-partículas de melanina que pode ter aplicação em vários campos, tais como, cosméticos, como antioxidante, como sequestrador de metais, em células fotovoltaicas, entre outros.

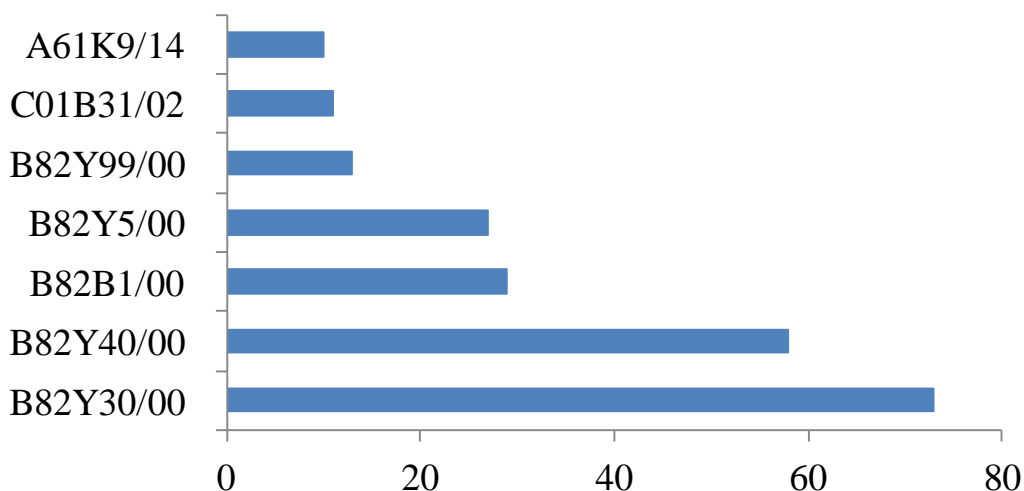
US8343471 (B2); US2012082730 (A1) proporciona um nanocompósito de nanopartículas na forma de um líquido à temperatura ambiente, para auxiliar a fácil administração, que forma um gel dentro do olho do paciente semelhante ao humor vítreo natural. A formulação substituto do humor vítreo pode incluir um polímero natural e pode ser usado para doenças oculares.

US8628787 (B2); US2012070485 (A1) relata um método para produzir um dispositivo composto por nanofibrina suportada e enraizada em um tecido microporosa constituído por um polímero sintético biocompatível para tratamento de tecidos danificados, tais como, feridas ou necrose, como por exemplo, úlcera de diabético ou paredes cardíacas com sequelas de enfarte.

O emplastro de acordo com a invenção pode ser fabricado através da indução da polimerização da fibrina, sob condições adequadas, directamente sobre a camada de suporte.

US2012045516 (A1) se refere a uma composição para terapia fotodinâmica de câncer. Esta terapia usa uma substância fotosensibilizante em nanocapsula para destruir células cancerosas com espécies reativas do oxigênio geradas por exposição do fotosensibilizante a comprimentos de onda específicos. Esta terapia pode resolver o problema de efeitos colaterais existente com a terapia convencional do câncer e desta forma melhorar a qualidade de vida dos pacientes.

**Figura 4** - Códigos mais usados nas patentes



Fonte: Autoria própria, 2014.

**Tabela 1** - Significado dos códigos mais usados nas patentes

Código	Significado
B82Y30/00	Nanotecnologia para materiais. Ex: nanocompósitos.
B82Y40/00	Fabricação de materiais nano-estruturados
B82B1/00	Nano-estruturas formadas pela manipulação de átomos ou moléculas ou coleções limitadas de átomos ou moléculas como unidades discretas.
B82Y5/00	Nanobiotecnologia ou nanomedicina. Ex:drogas
B82Y99/00	Objetos não previstos em outros grupos desta subclasse
C01B31/02	Preparação de carbono usando ultra alta-pressão
A61K9/14	Nanopartículas de uso medicinal, processo para produção.

Fonte: Autoria própria, 2014.

## CONCLUSÃO

A síntese de nanocompósitos de matriz polimérica é uma tecnologia emergente que teve o início dos depósitos a partir de 2003 com um pico de crescimento em 2011. Os Estados Unidos com 78 patentes depositadas estão na liderança em relação ao número de depósitos de patentes nesta área. Em segundo e terceiros lugares estão a China e Coreia do Sul respectivamente com 44 e 23 patentes cada um.

## PERSPECTIVAS

Ainda são poucos os depósitos de patentes referentes à síntese de nanocompósitos de matriz polimérica, sendo, portanto, uma oportunidade de estudos neste campo.

## REFERÊNCIAS

BERTUOLI, P. T.; ZARDO, J.; ZATTERA, A. J.; BIRRIEL, E. J.; SCIENZA, L. C. Síntese eletroquímica de nanocompósitos de polianilina-montmorilonita em aço carbono. Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

CHEUNG, C. L. Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 2429-2433, 2002.

DAI, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 1035-1044, 2002.

DONATO, R. K. **Líquidos iônicos como compatibilizantes para a preparação de nanocompósitos poliméricos de poliolefinas apolares e sílicas**. 90f. 2008. Dissertação (Mestrado em química) – UFRGS – 2008.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Quim. Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004.

Marilena MEIRA et al. Prospecção tecnológica de patentes para o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz polimérica

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Quím. Nova**, v. 32, p. 1860-1870, 2009.

FUSHIMA, Y.; INAGAKI, S. Synthesis of an intercalated compound of Montmorillonite and 6-Polyamide. **Journal of Inclusion Phenomena**, v. 5, p. 473-482, 1987.

GILMAN, J. W.; JACKSON, C. L.; MORGAN, A. B.; HARRIS, R. J.; MANIAS, E.; GIANNELIS, E. P.; WUTHENOW, M.; HILTON, D.; PHILLIPS, S. H. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites, **Chem. Mater**, v.12, p. 1866-1873, 2000.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.

INPIL, K. KANG, I.; SCHULZ, M. J.; KIM, J. H.; SHANOV, V.; SHI, D.; A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring. **Smart Materials and Structures**, v. 15, p. 737, 2006.

JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. **Carbon Nanotubes**, New York: Springer-Verlag, Berlim Heidelberg, 2008.

JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA, A. G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics**, v. 5, p. 139, 2003.

KOCH, C. Structural nanocrystalline materials: an overview. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 1403-1414, 2007.

KOJIMA, Y.; FUKUMORI, K.; USUKI, A.; OKADA, A.; KURAUCHI, T. Gas permeabilities in rubber clay hybrid. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 12, p. 889-890, 1993.

KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid. **J. Polym. Sci.**, v. 31, p.1755-58, 1993.

MEHL, H. **Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: síntese e caracterização**. 142f. 2011. Dissertação (Mestrado em engenharia setor de tecnologia). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PAZ, R. A.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; BARBOSA, R.; ITO, E. N. Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica: Efeito do Peso Molecular da Matriz na Estrutura e Propriedades Mecânicas e Termomecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 341-347, 2008.

PONOMAREV ANDREI NIKOLAEVICH (Rússia). Iudovich Mikhail; Ponomarev Andrey. Nanocomposite material containing mineral blinders. EP20090847621 de 21 de julho de 2009.

RIBOLDI, B. M. **Nanotecnologia: Fundamentos e Aplicações**. Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Departamento de Física – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Campus de Rio Claro, 2009.

VARGHESE, S.; GATOS, K. G.; APOSTOLOV A. A.; KARGER-KOCSIS, J. Morphology and mechanical properties of layered silicate reinforced natural and polyurethane rubber blends produced by latex compounding. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 92, p. 543-51, 2004.



VU, T. Y.; MARK, J. E.; PHAM, L. H.; ENGELHARTD, M. Clay nanolayer reinforcement of cis-1, 4-polyisoprene and epoxidized natural rubber. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 82, p. 1391-403, 2001.

JOLY, S.; GAUNAUD, G.; OLLITRAULT, R.; BOKOBZA, L.; MARK, J. E.; Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber. **Chem. Mater**, v. 14, p. 4202-4208, 2002.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Quím. Nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.