

Impactos da Nanotecnologia sobre a Inovação

Fernando Galembeck

Instituto de Química da Unicamp

Instituto do Milênio de Materiais Complexos

Definições

Definitions of nanoscience and nanotechnologies

Nanoscience is the study of phenomena and manipulation of materials at atomic, molecular and macromolecular scales, where properties differ significantly from those at a larger scale.

Nanotechnologies are the design, characterisation, production and application of structures, devices and systems by controlling shape and size at nanometre scale.

Patentes hoje, produtos e processos amanhã

[for preparing the same composite by high acid aqueous nanocomposite dispersion](#) 116,762,237 [Nanocomposite dielectrics](#) 126,762,233 [Liquid crystalline composites containing phyllosilicates](#) 136,759,464 [Process for preparing nanocomposite, composition and article thereof](#) 146,759,463 [Emulsion polymerization methods involving lightly modified clay and compositions comprising same](#) 156,759,446 [Polymer nanocomposite foams](#) 166,758,148 [Fire blocking method and apparatus](#) 176,757,094 [Optical shutter assembly](#) 186,756,444 [Oxygen scavenging polyamide compositions suitable for pet bottle applications](#) 196,753,373 [Polyolefin compositions and method of use thereof in molded products](#) 206,753,360 [System and method of preparing a reinforced polymer by supercritical fluid treatment](#) 216,750,282 [Flameproof polymer composition](#) 226,749,813 [Fluid handling devices with diamond-like films](#) 236,749,648 [Lithium metal oxides](#) 246,748,960 [Apparatus for supercritical processing of multiple workpieces](#) 256,746,791 [Nano-ionic products and devices](#) 266,746,508 [Nanosized intermetallic powders](#) 276,745,703 [Composite pallet member](#) 286,743,463 [Method for spray-coating a medical device having a tubular wall such as a stent](#) 296,740,701 [Resistive film](#) 306,740,698 [Oxygen scavenging high barrier polyamide compositions for packaging applications](#) 316,737,667 [Image recording medium, image retrieving method and image retrieving apparatus](#) 326,737,486 [Polymerization process](#) 336,737,464 [Polymer nanocomposite comprising a matrix polymer and a layered clay material having a low quartz content](#) 346,737,463 [Nanomaterials and magnetic media with coated nanostructured fillers and carriers](#) 356,736,149 [Method and apparatus for supercritical processing of multiple workpieces](#) 366,733,946 [Three dimensional optical memory storage](#) 376,730,719 [Process for treating smectite clays to facilitate exfoliation](#) 386,728,456 [Waveguide with nanoparticle induced refractive index gradient](#) 396,727,311 [Light weight rubber composition containing clay](#) 406,726,992 [Nano-engineered phosphors and related nanotechnology](#) 416,726,989 [Fibers including a nanocomposite material](#) 426,724,512 [Optical switch device](#) 436,724,006 [Solid state radiation detector](#) 446,723,674 [Multi-component ceramic compositions and method of manufacture thereof](#) 456,723,464 [Membrane-electrode-assembly with solid polymer electrolyte](#) 466,723,443

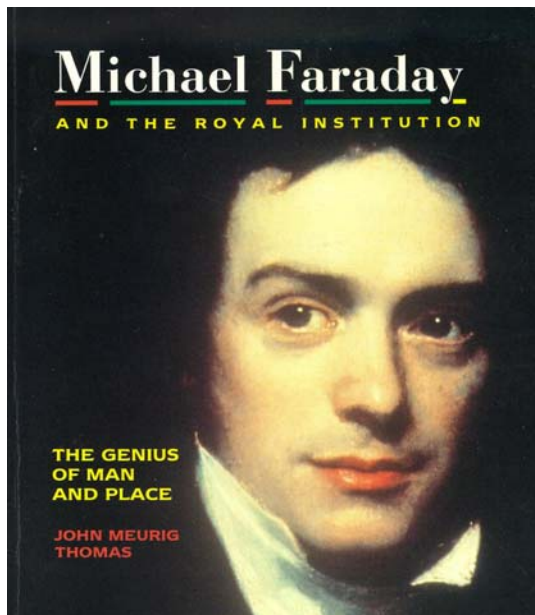
Nanotecnologia é pervasiva: tem algo para qualquer indústria

Padrão de patenteamento no Brasil

- Dominância de algumas empresas:
 - Procter and Gamble, Dow Chemical, L'Oreal e Rohm & Haas, (acima de 20.000 patentes depositadas no Exterior)
- Até 2004, sem participação de empresas como a Hewlett-Packard, IBM, Motorola, Siemens
 - inexistência de uma produção industrial brasileira significativa, na área de semicondutores e equipamentos de TI
- Pouca participação de empresas farmacêuticas

Nascida ontem?

- A intuição de Faraday: a *púrpura de Cassius* e o ouro coloidal azul só diferem no tamanho das partículas



- 1886- Pierre e Paul-Jacques Curie descobrem a piezoeletricidade
- Fabricação de borrachas: o *negro de fumo* dos pneus e a sílica coloidal
- 1900- Emil Fischer constrói estruturas nanométricas reacionalmente: síntese orgânica
- 1958- Feynman especula sobre as possibilidades da nanofabricação

Como manipular estruturas nanométricas

- Síntese química
 - Fazendo moléculas e macromoléculas
 - Químicos orgânicos fazendo OLEDs, monitores de celulares
- Auto-organização
 - Estruturas supramoleculares
 - Também um problema de Filosofia, Sociologia
- Nanofabricação
 - A manipulação individual de átomos
 - Mas o número de Avogadro é muito grande

Pigmentos brancos, 2007

- Um único pigmento branco domina o mercado mundial: o óxido de titânio.
- Um pigmento branco é uma substância capaz de (retro) espalhar a luz com grande eficiência.
- Isso exige
 - gradientes elevados de índice de refração
 - tamanhos de partículas (ou de domínios) apropriados
 - Conforme a teoria de Mie, “a última grande teoria pré-quântica, da matéria”, amplamente ignorada

Significado

- Um mercado global muito grande
 - ...crescendo 5% ao ano.
- Mega-investimentos para instalar novas plantas
 - DuPont anunciou em 2006 uma nova planta, investimento de US\$ 1 bilhão
 - ...na China, para o mercado interno.
- Há alternativas ao óxido de titânio?
 - no passado: alvaiade de chumbo, “branco de arrebiques”
 - no presente: nanoestruturas de polímeros, de fosfato de alumínio

Fosfatos de alumínio são materiais versáteis

- Cristalinos ou amorfos
- Muitos métodos sintéticos
- Muitas propriedades diferenciadas
 - dependendo do método sintético
- Partículas, fibras, cristais, filmes
- Partículas são usadas como
 - suporte de catalisador
 - adjuvantes na fabricação de vacinas
 - medicamentos anti-ácidos
 - aditivos de tintas anti-corrosivas

Podemos fazer um pigmento branco de fosfato de alumínio?

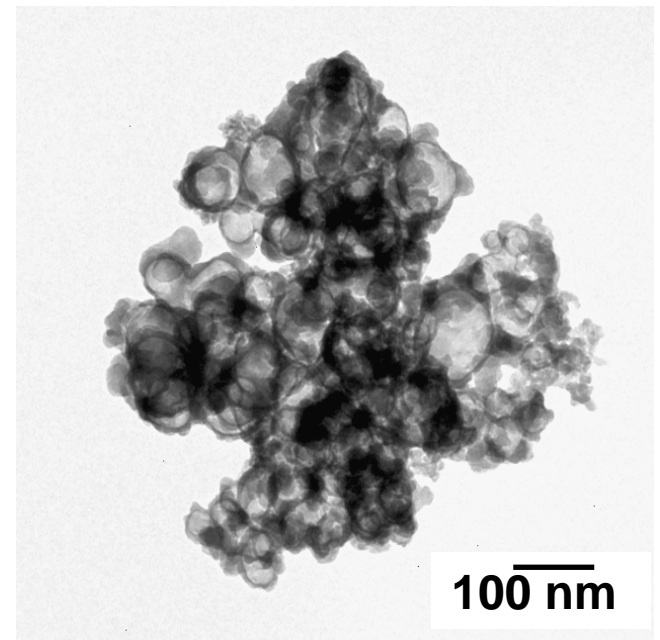
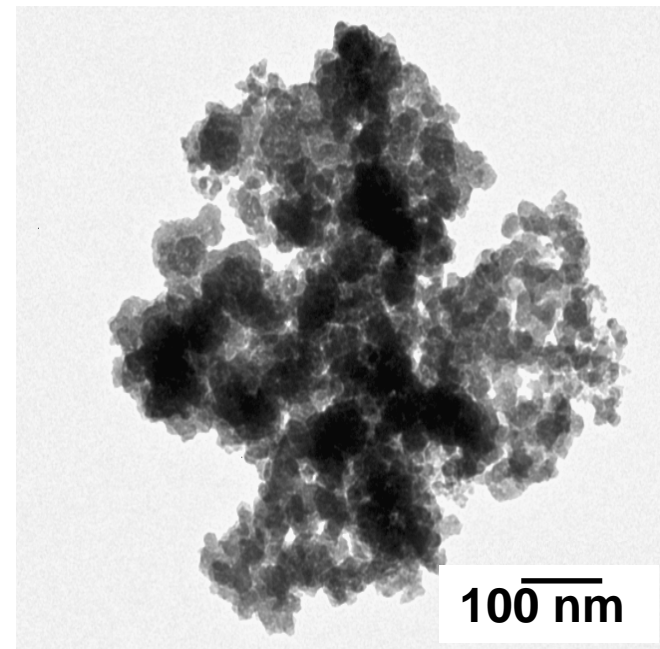
- **Sim, pigmento branco baseado na formação de partículas com vazios (ocas).**
- **Os vazios podem ser:**
 - preformados
 - formados durante a secagem da tinta
 - uma propriedade emergente
 - o resultado de um raro processo de formação de nano-estruturas auto-organizadas.

Pigmento branco de fosfato de alumínio

- **Partículas brancas, com poros fechados**
 - Biphor, um novo pigmento branco
 - Criado, **patenteado** e publicado na Unicamp, nos anos 90
 - poster premiado na ICSCS em Compiègne, 1991
 - contrato com a Serrana de Mineração, em 1995
 - Lançado pela Bunge Fertilizantes no Congresso da Abrafati em 9/2005, www.biphorpigments.com
 - Apresentação na International Coatings Expo (New Orleans) em 11/2006
 - Apresentação em Nuremberg, 2007

Nanoestrutura de caroço-casca

- Partículas sob o feixe de elétrons perdem material do seu interior sem sofrer mudanças significativas no volume.
- Interior plástico, paredes rígidas.



TEST	Standard Formula	Formula using BiPHOR™ slurry
Description	100% TiO ₂	50% BiPHOR™ + 50% TiO ₂
<u>Hiding</u>		
At 9.8 m²/L (%)	92.5	92.1
At 6.6 m²/L (%)	94.4	94.5
<u>At 6.6 m²/L (%)</u>		
Reflectance (%)	90.1	90.1
Whiteness Index (%)	79	78.8
Yellowness Index (%)	4.0	4.2
Gloss - 60° (units)	2	2
Sheen - 85° (units)	1	2
<u>Washability – Reflectance Recovery</u>		
Before washing (%)	87.6	87.0
After washing (%)	54.0	53.1
Source: Reflectance, Recovery (%) Street Brooklyn, New York.	61.7	61.0

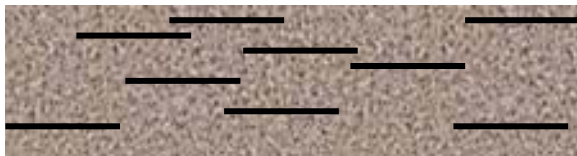


Design de um produto nanotecnológico: nanocompósito

- Gerar novos materiais poliméricos aproveitando Nanotecnologia



polímero ↓ + argila



nanocompósito

- Separar lâminas de silicato, dispersar e orientar as lâminas em matriz de polímero.
- A permeabilidade do polímero a gases pode ser reduzida a 10% ou menos.
- A resistência do polímero à flexão diminui: aumento da temperatura de trabalho.
- Coeficiente de armazenamento elástico aumenta.

Como se faz

- A argila é tratada com um sal de **amônio quaternário**
- Resulta argila **organofílica**
- Argila organofílica é misturada ao polímero em extrusora
- Nos casos de sucesso, a argila se dispersa no polímero na forma de **lamelas com espessura nanométrica**

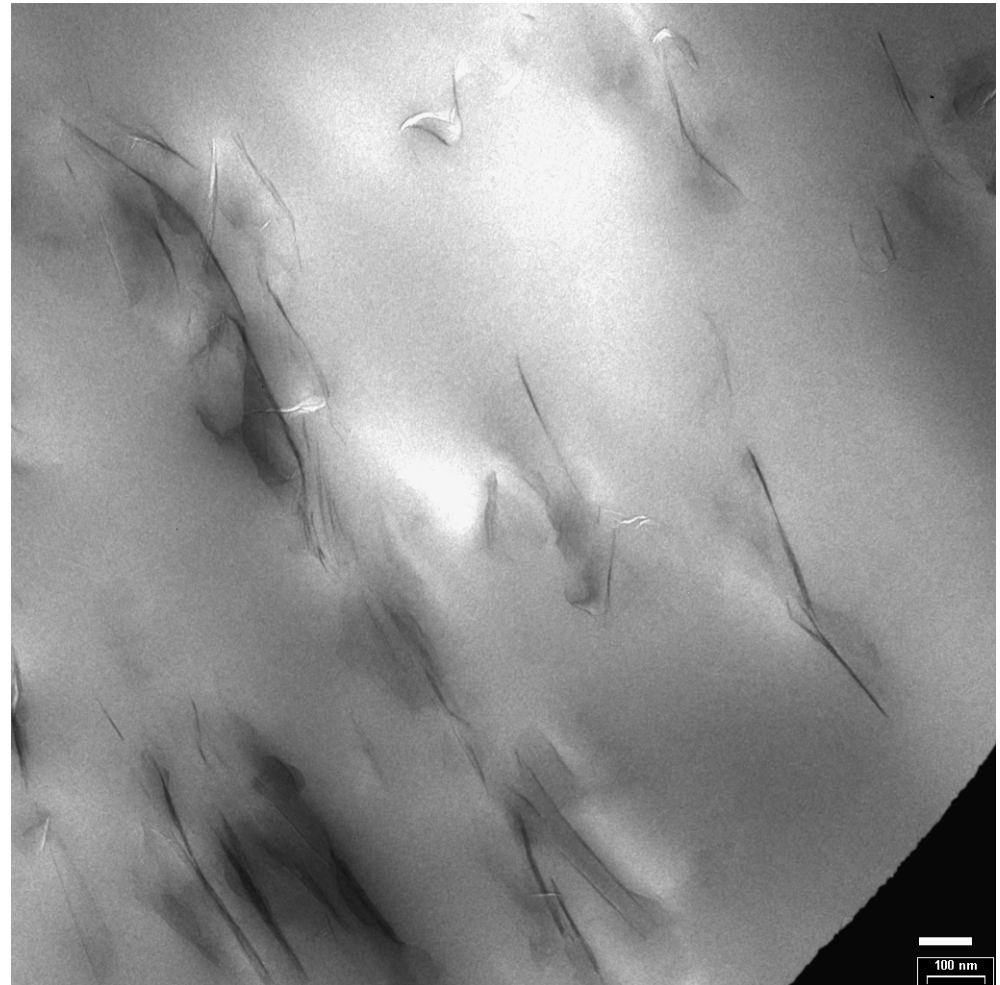
Quem patenteia, no mundo?

- Número de patentes depositadas com as palavras-chaves “nanocomposite(s) AND clay(s)”: 216 patentes concedidas e 76 requeridas, total de 292 patentes*
- Número de patentes recuperadas com a palavra-chave “nanocomposite(s)”: 807 concedidas e 347 requeridas, total de 1154 patentes.*
- As dez empresas que mais patentearam em nanocompósitos poliméricos: Eastman Kodak, AMCOL International, Eastman Chemical, Dow Chemical, BASF, Bekaert, Sumimoto Special Metals, Rohm and Haas, Exxonmobil Chemical Patents e Matsushita Electric.
- Entre as instituições de pesquisa que depositaram patentes constam: University of South Carolina Research Foundation, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Industrial Technology Research Institute de Taiwan, University of Chicago, University of Massachusetts, Cornell Research Foundation, Kawamura Institute of Chemical Research e MIT (Massachusetts Institute of Technology).

* Informações obtidas no site da Thompson Delphion™ <https://www.delphion.com/cgi-bin/patsearch> período 1997-2004.

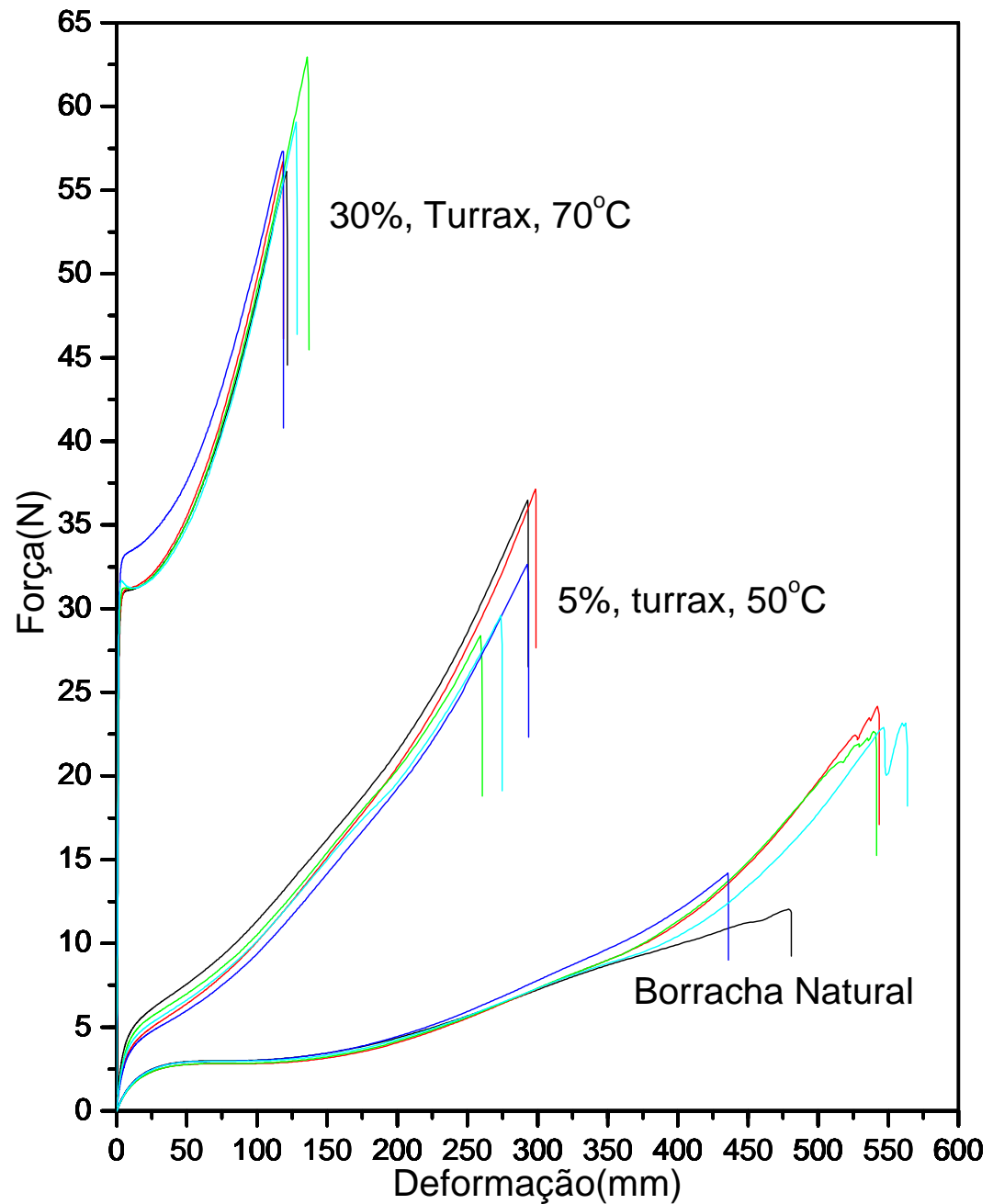
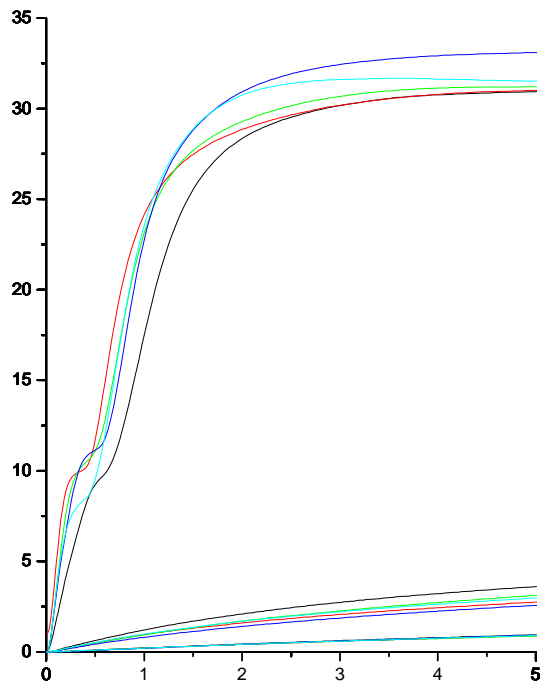
Nanocompósitos de látex

- Água é o melhor esfoliante conhecido, de argila
- Água é o dispersante de látexes
- Látex + argila em água
- Depois de seco: nanocompósito

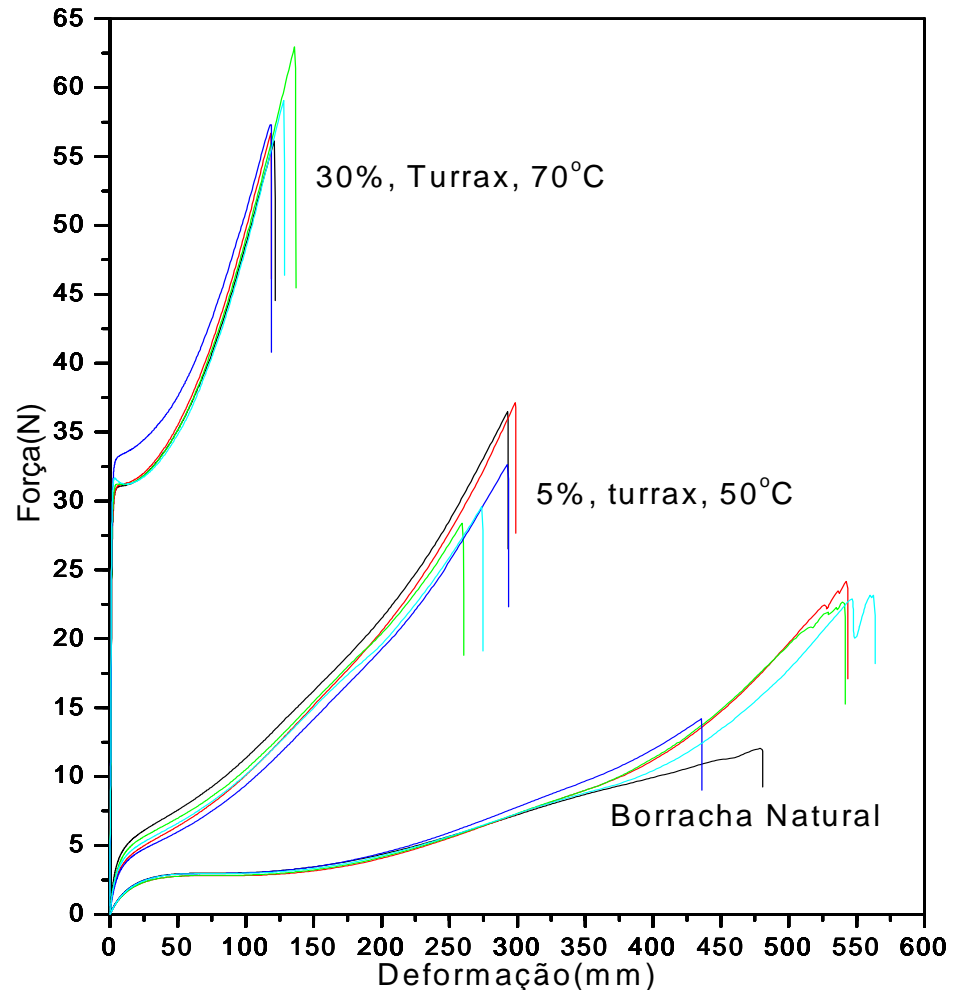


100 nm

Propriedades mecânicas inéditas



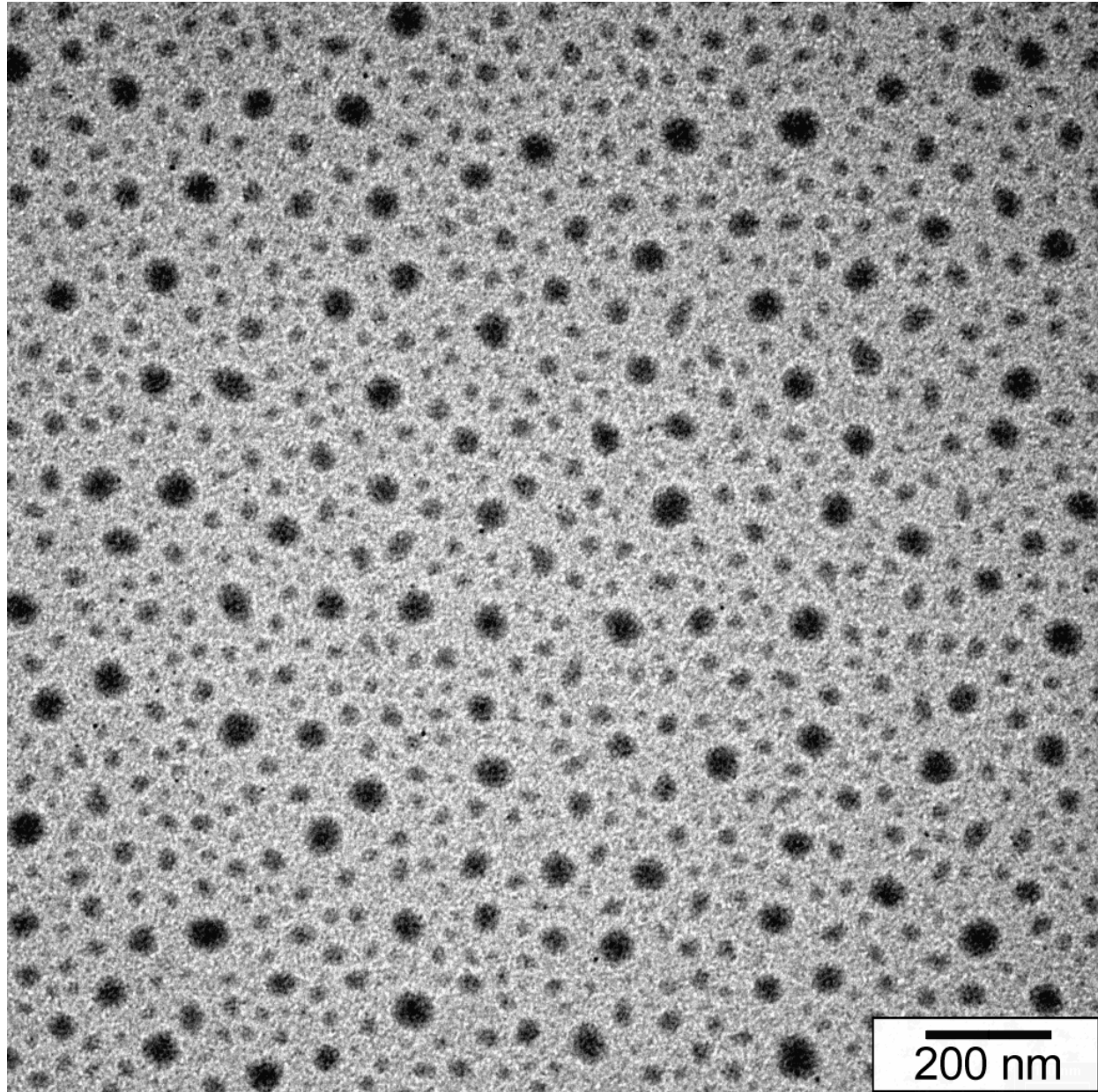
Uma aplicação:
elastômero
termoplástico
com qualquer
borracha
(meta: pneus
recicláveis)



Tensopol (com a Oxitenol)

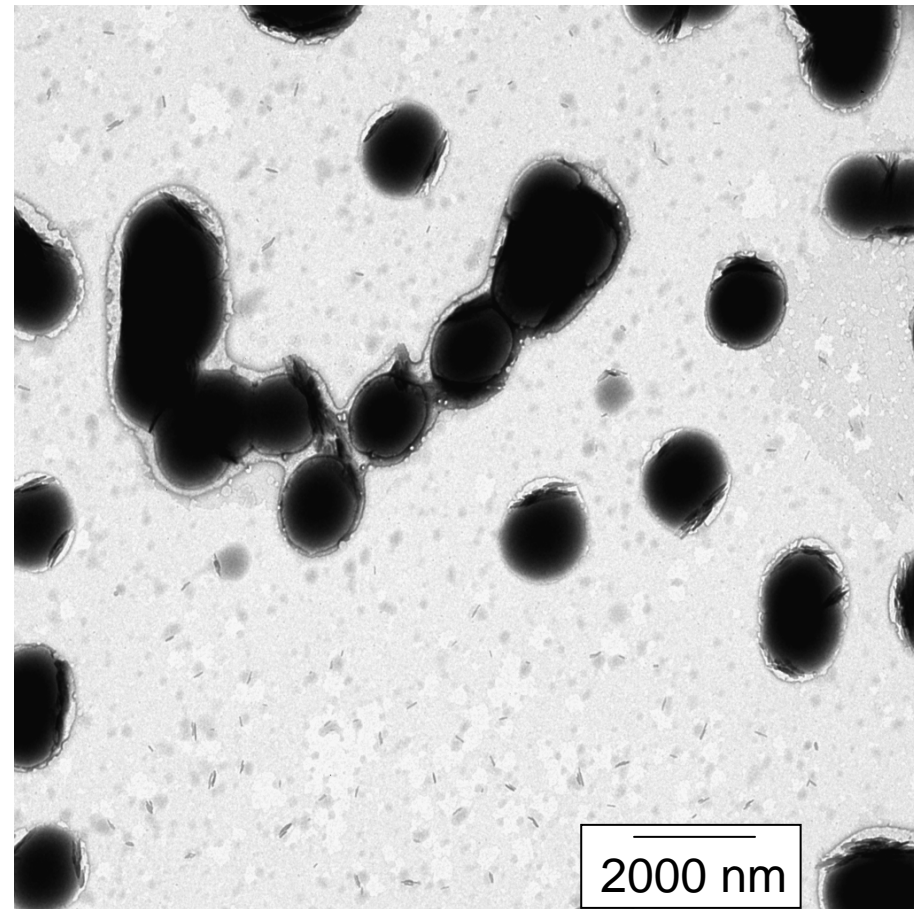
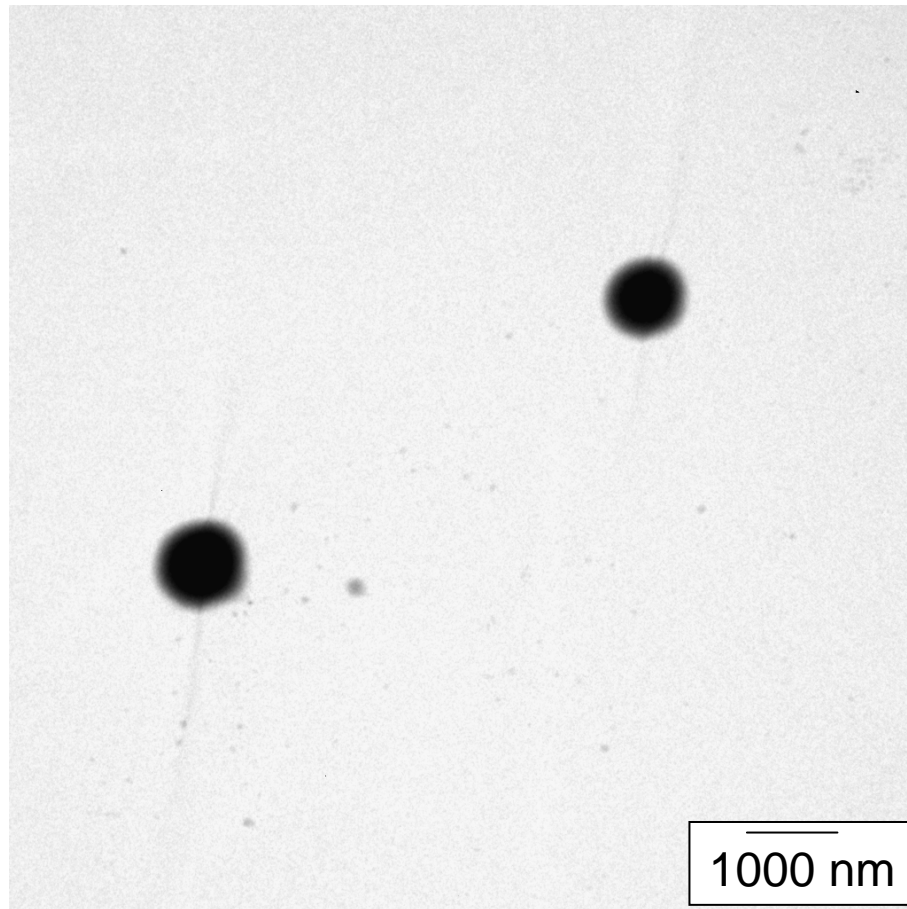
Efeito do
tensoativo sobre
as propriedades
de látex.

Reação em uma
só etapa,
distribuição
bimodal.



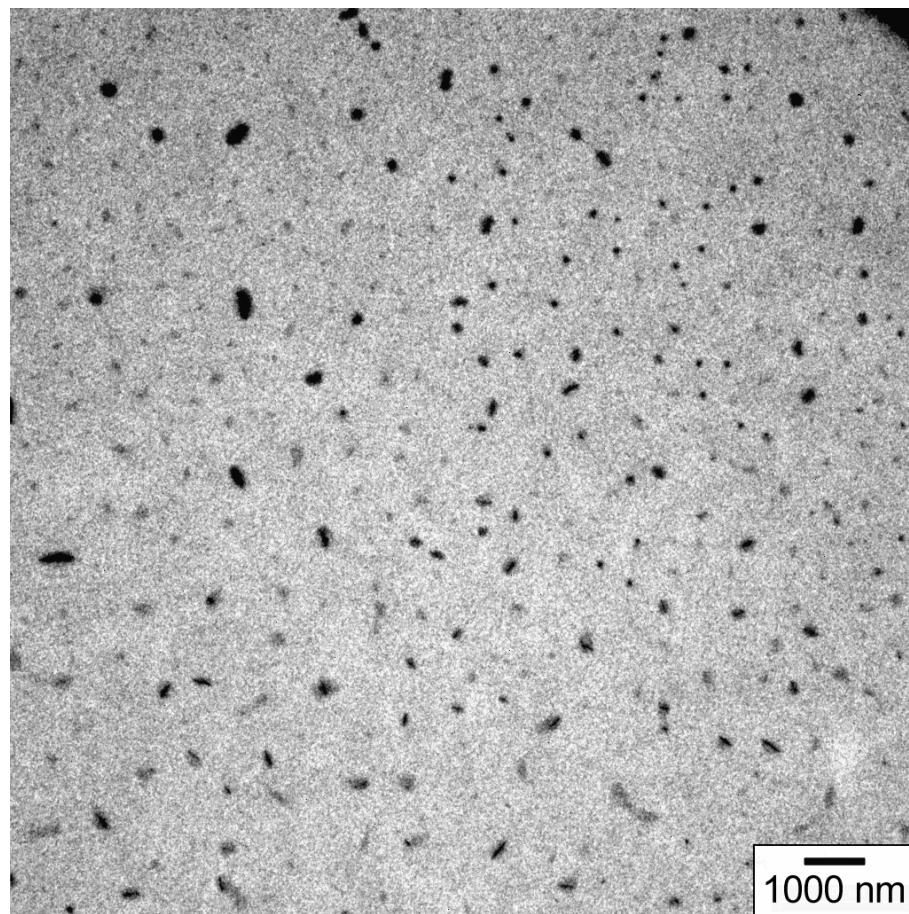
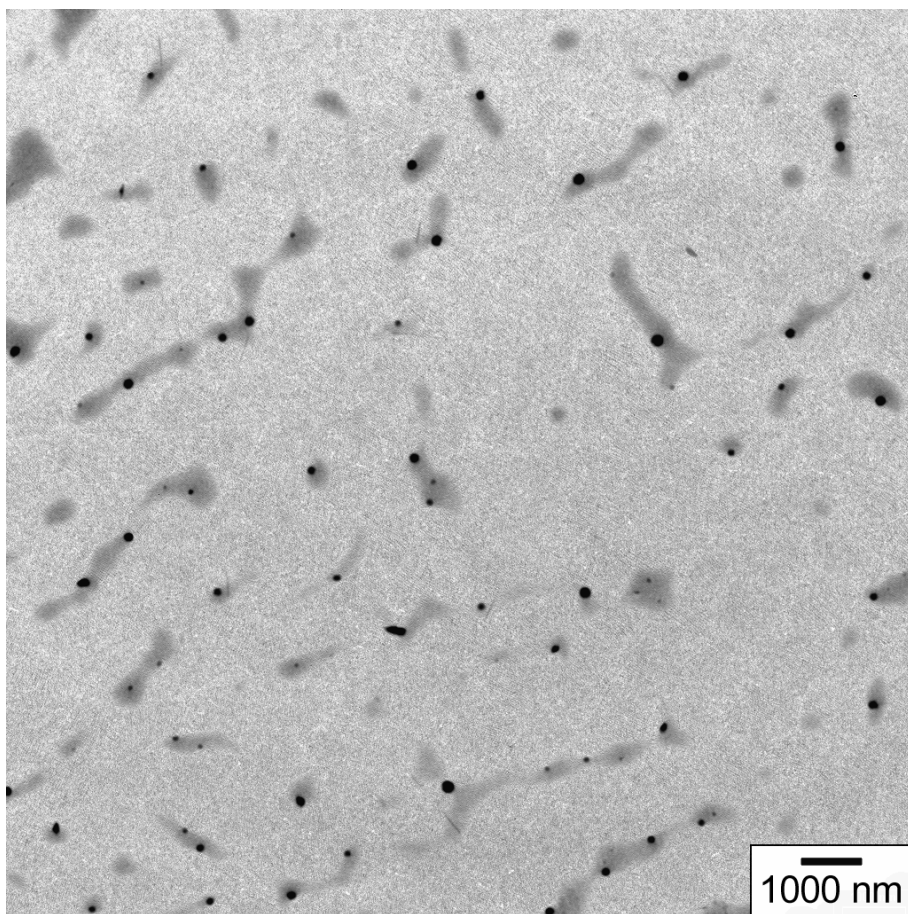
- **Hipótese: tensoativos não-iônicos controlam propriedades de látex S-BA-AA**
- *Projeto com a Oxiten*
- Resultados:
 - Cada tensoativo produz um látex diferente
 - Procedimento em uma só etapa produz látex bimodal
 - Procedimento simples para produzir nanolátex com alto teor de sólidos

Látex RE040A



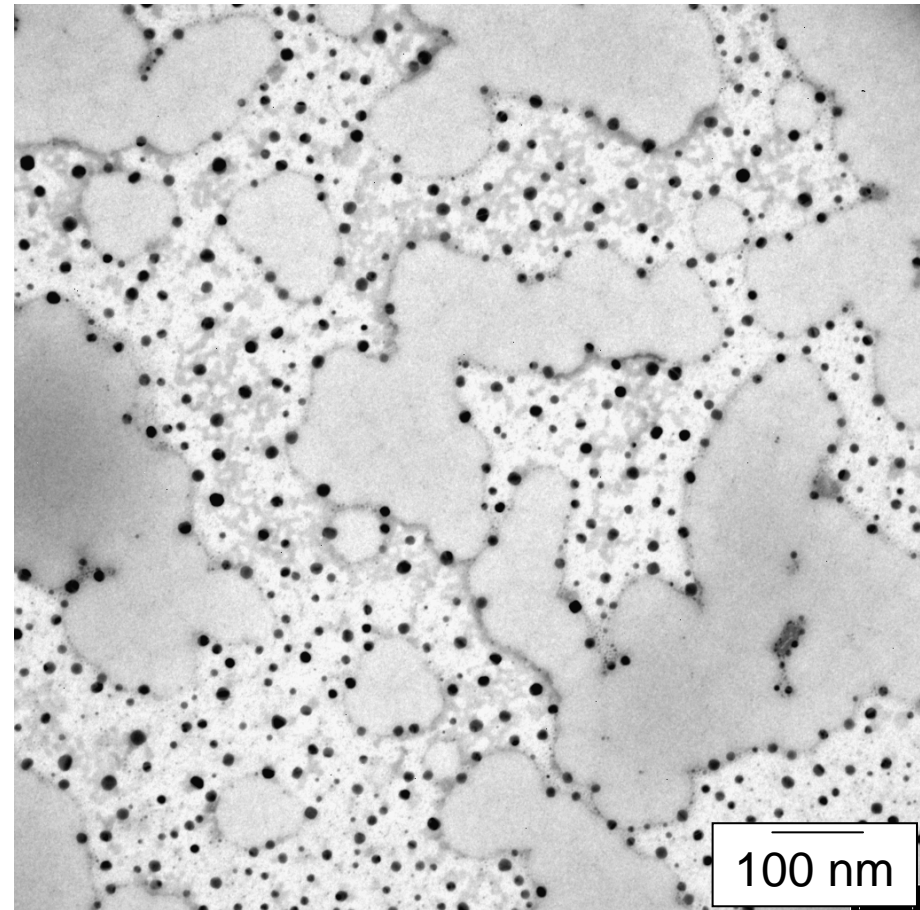
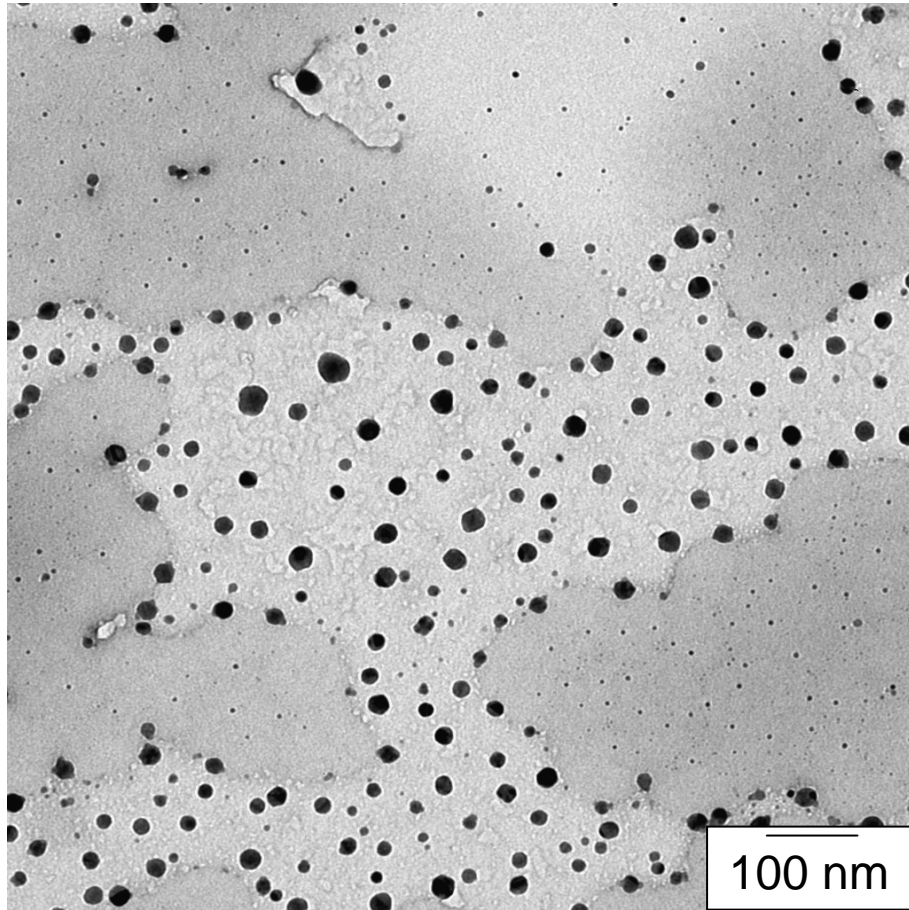
Nonilfenol 4 EO

Nanolatex (RE400A)



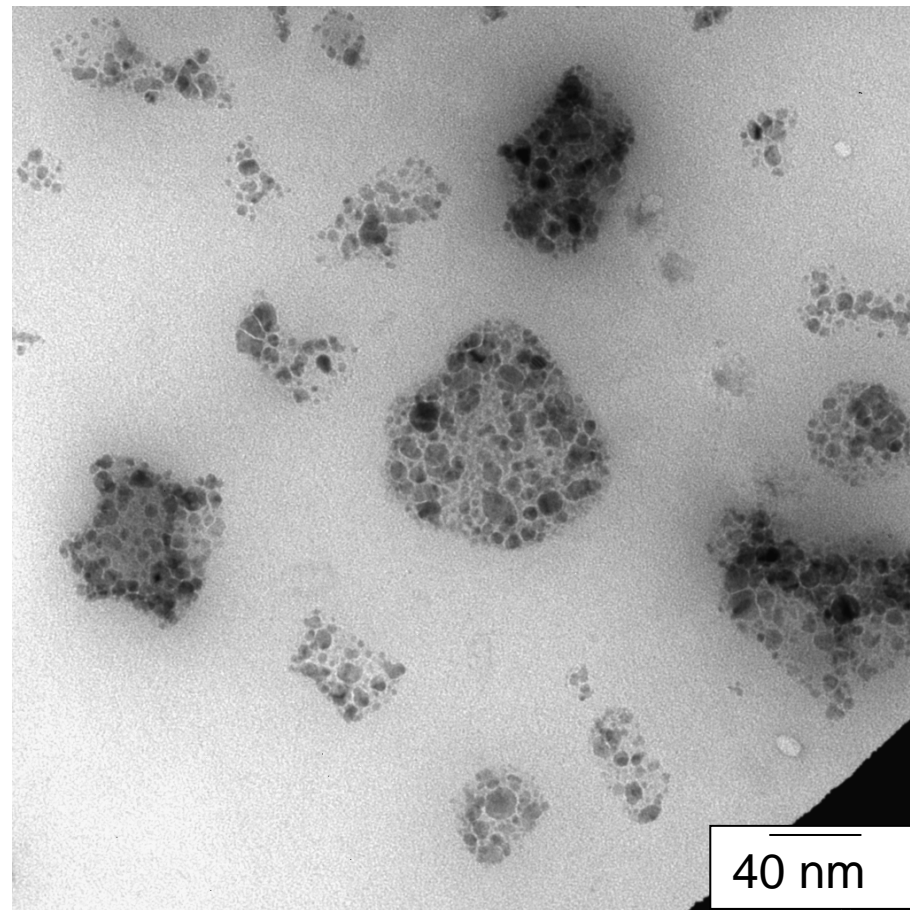
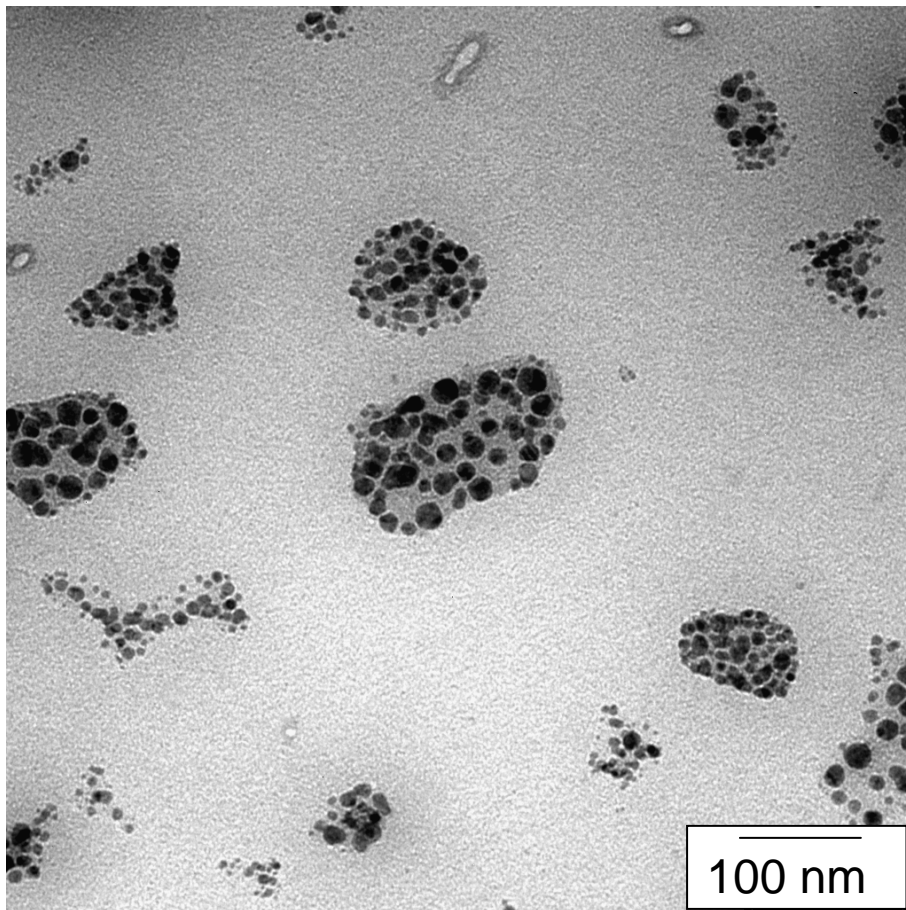
Nonilfenol 40 EO

Látex UNL23A



Álcool laurílico 23 EO

Látex UOR40A



Óleo de mamona 40 EO

Adesão de látex a filmes de LDPE



RE040A



RE440C (90/10)



RE440B (75/25)



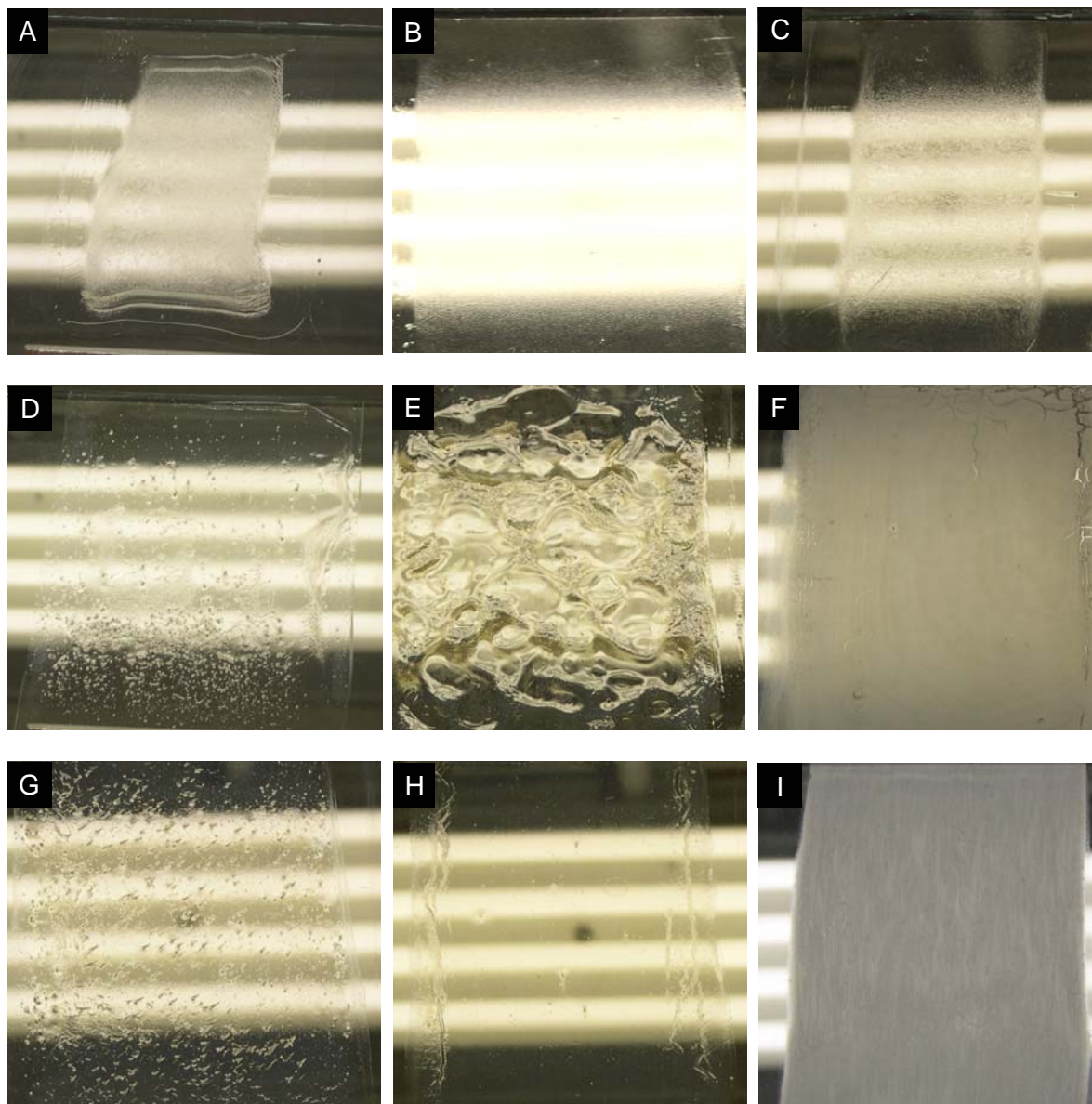
RE440A (50/50)



RE230B



UTD50A

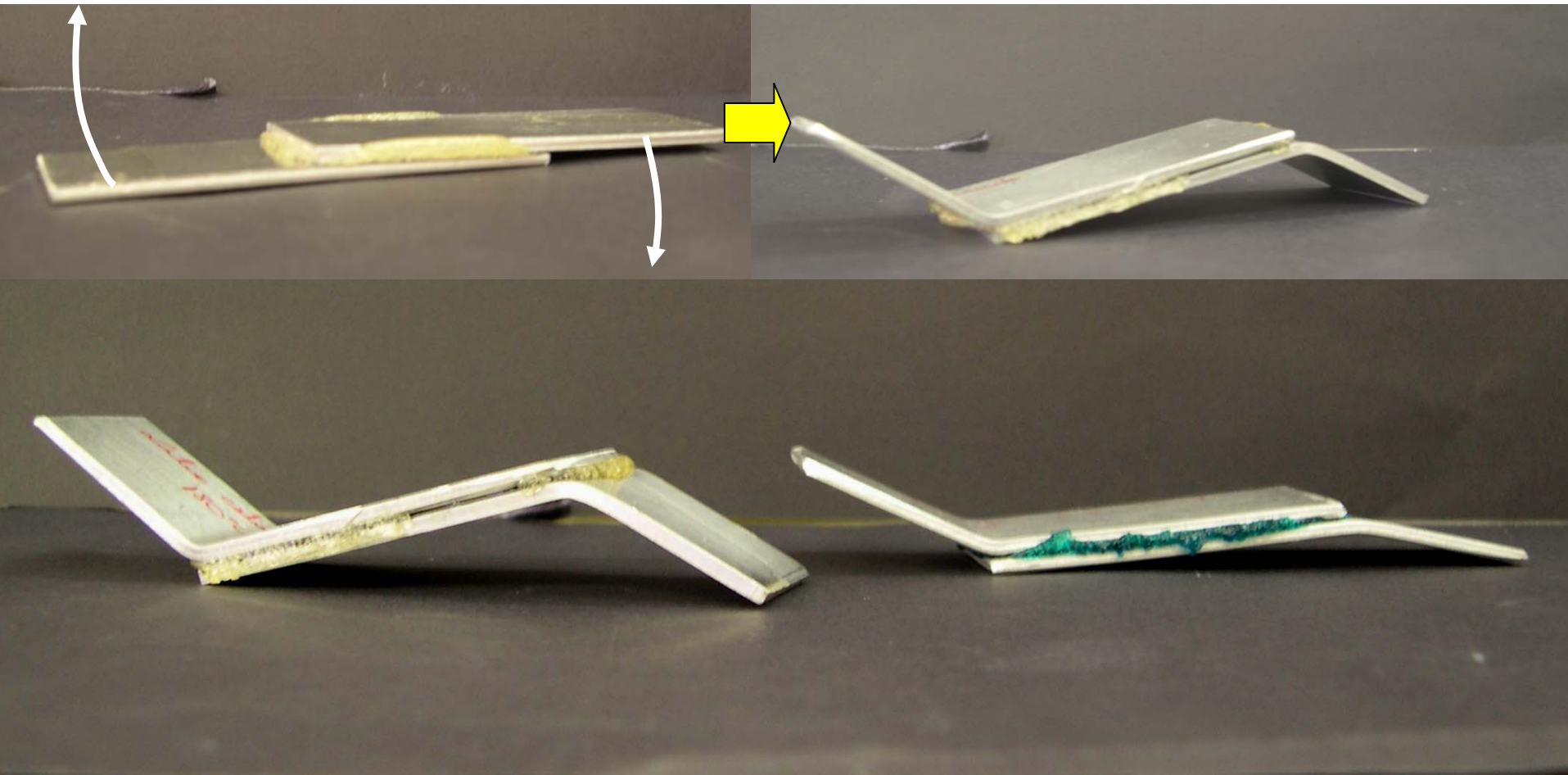


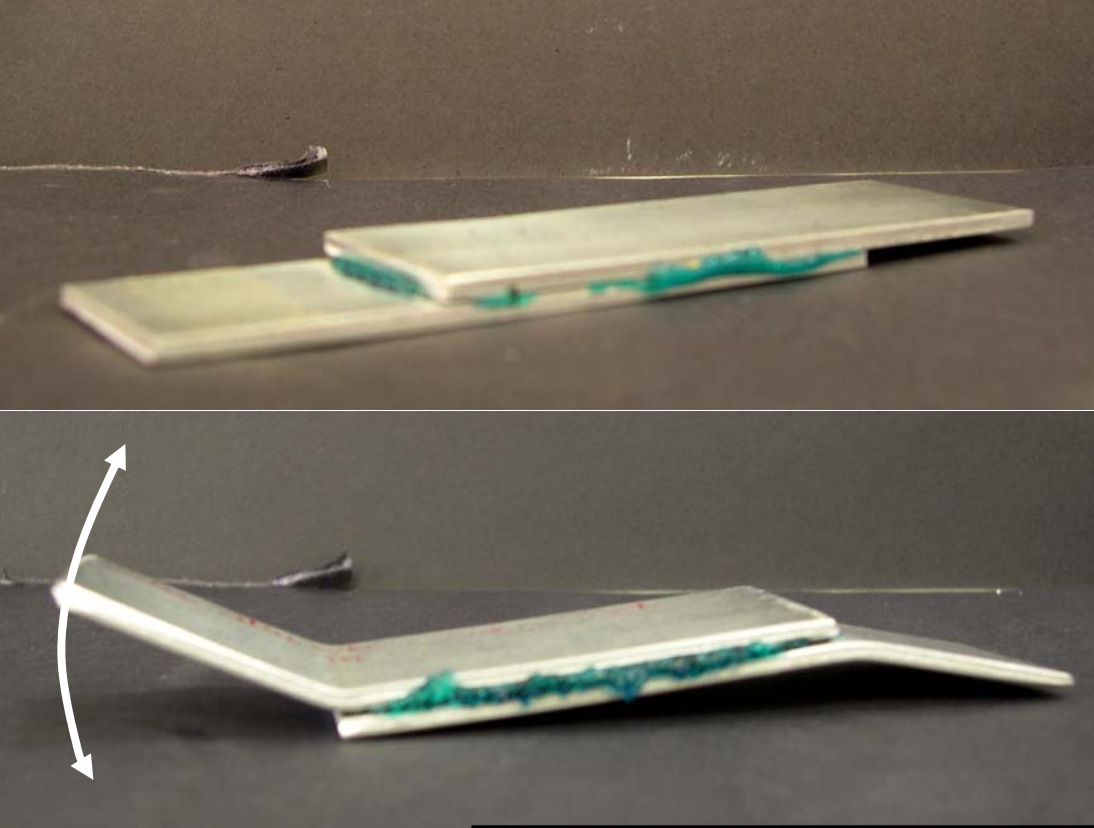
Uma ampla
gama de
filmes

Conclusão

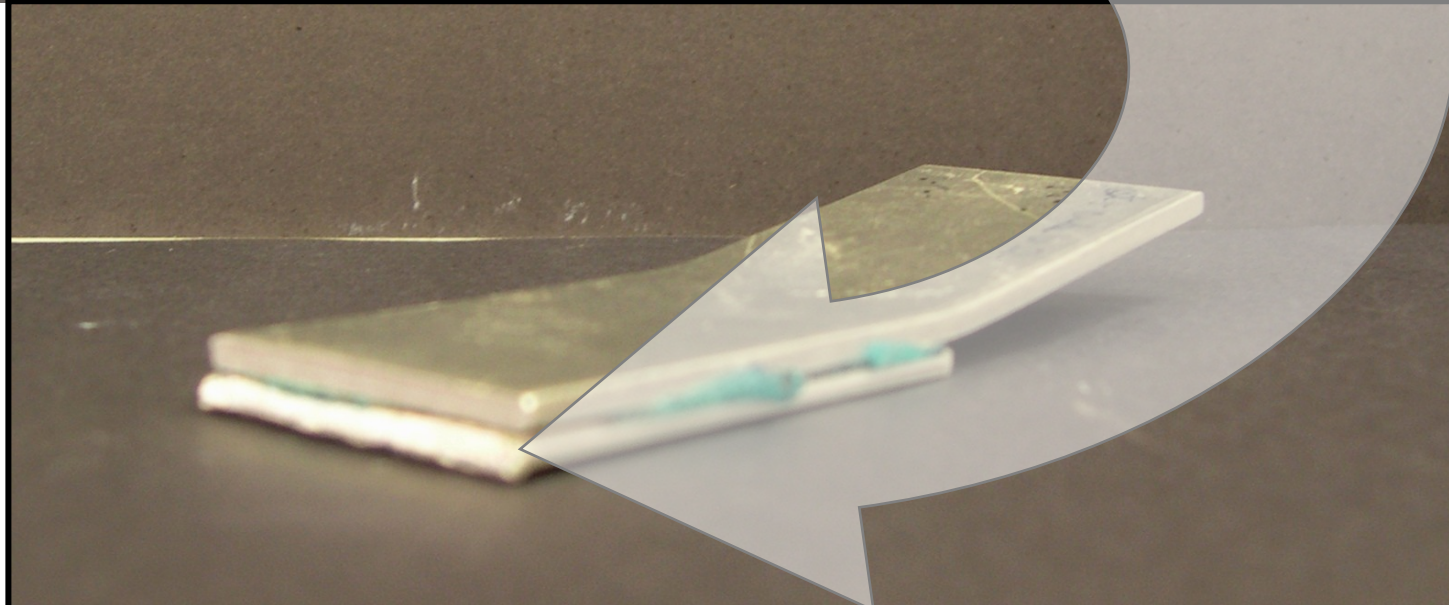
- São obtidas resinas com diferentes propriedades
- ...usando os mesmos reagentes e o mesmo protocolo de síntese
- ...mas mudando o tensoativo
- ...e alterando a morfologia de partículas e a topoquímica
- ...ou seja, a nanoestrutura.

Na Tech Connect em Boston (maio/2006):
Aluminum joints: strong resistance to
flexural/peeling efforts

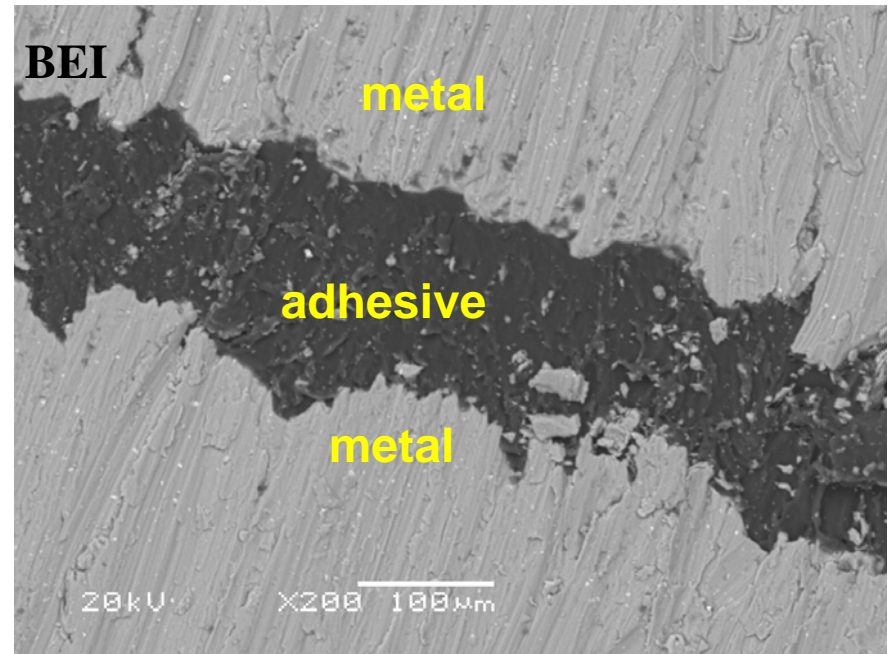
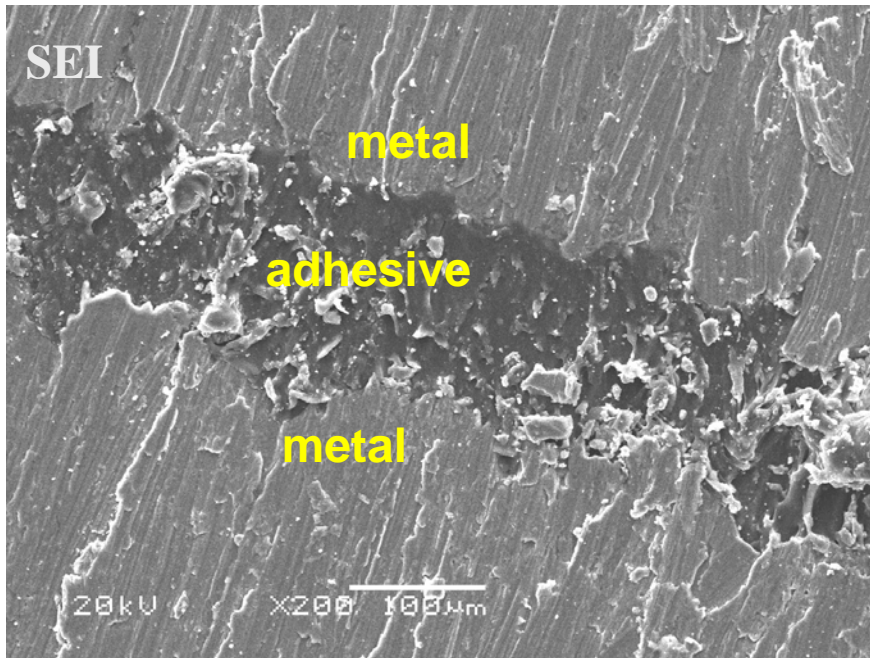




Resistance to **fatigue**:
repeated alternate
bending led to
aluminum sheet failure



Excellent adhesive spreading and metal compatibility



Secondary and backscattered electron micrographs: the adhesive fully penetrates the pores and crevices in the unprepared aluminum surface.

Ética e Nanotecnologia: um debate aceso

- (Nanotechnology and Ethics): 40.600 citações no *Google* em 2004, 1.060.000 em 2007
- Livro, Institutos
- Nanotech como uma panacéia
 - Grandes aumentos de gastos
 - Oportunismos de indivíduos e organizações
- Grandes ameaças
 - www.ethicsweb.ca/nanotechnology/bibliography
 - asbestos, energia nuclear, talidomida...
- PROJETOS PROPONDO MORATÓRIA DE PESQUISA NO CONGRESSO

Emprego

- Dois milhões de novos empregos em 2010
- Onde?
 - Nos países que dominam nanotecnologia
- Quantos empregos serão perdidos?
 - ?
- Onde?
 - Nos países mais pobres e atrasados tecnologicamente.

Conclusão

- Nanotecnologia, no Brasil, é uma realidade
- Está sendo puxada pelas empresas
- O governo tem ajudado, mas concentrou gastos vultosos em infra-estruturas desconectadas da criação de produtos ou processos industriais
- Temos o risco de uma paralisia “legal” (como em biotecnologia, em biodiversidade...)

