

Mapeamento Tecnológico sobre o uso de Nanocompósitos Palygorskita/Nanopartículas de Prata como Agente Bactericida em Aplicações Biotecnológicas

Technological Mapping on the Use of Palygorskita Nanocompositals / Silver Nanoparticles as A Bactericide Agent with Views in Biotechnological Applications

Cristiany Marinho Araújo¹; Carla Eiras Eiras²; Moisés das Virgens Santana³; Antonio do Nascimento Cavalcante⁴

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnológica do Piauí – IFPI, Campus - Teresina Zona Sul (PI)
crysmarinho@ifpi.edu.br

²Universidade Federal do Piauí – UFPI
carla.eiras.ufpi@gmail.com

³Universidade Federal do Piauí – UFPI
moises_santana10@hotmail.com

⁴Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnológica do Maranhão – IFMA, Campus - Presidente Dutra (MA)
antonio.cavalcante@ifma.edu.br

Resumo

A procura por novos materiais nanoestruturados que possuam atividade antimicrobiana e que possam surgir como alternativa em aplicações biotecnológicas vem despertando grande interesse pela comunidade científica. O emprego de recursos naturais no desenvolvimento desses materiais torna-se interessante não só pela sua disponibilidade e baixo custo como também por se tratar de materiais, geralmente com baixa ou nenhuma toxicidade e que possui propriedades de interesse, como é o caso da argila palygorskita (PAL), também denominada de atapulgite. Dessa forma, uma nova aplicabilidade é proposta com a utilização desse recurso natural com vistas ao desenvolvimento de produtos biotecnológicos, como o desenvolvimento de nanocompósitos constituídos pela incorporação de nanopartículas de prata (AgNPs) na PAL para a sua utilização como agente bactericida. O objetivo da pesquisa foi realizar um estudo prospectivo em bases de periódicos da Scopus, Web of Science e Scielo, como também, nos bancos de patentes do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), European Patent Office (Espacenet) e United States Patent and Trademark Office (USPTO), no período de 2006 a 02/2017. Pelos resultados encontrados de artigos e patentes, constatou-se um número considerável de artigos e patentes utilizando a palavra “Palygorskite” ou “Attapulgitite”. Já quando utilizou-se as combinações “Palygorskite or Attapulgitite AND silver of nanoparticle AND antimicrobial” e “Palygorskite or Attapulgitite AND silver of nanoparticle AND bactericidal” não foi encontrado nenhum artigo ou patente até a presente data. Dessa forma, o desenvolvimento de nanocompósitos PAL/AgNPs para aplicações biotecnológicas pode ser bastante promissor e inovador pelas características apresentadas por ambos os materiais.

Palavras chave: Nanocompósitos; Palygorskita; Atapulgita; Nanopartículas de prata; Agente bactericida.

Abstract

The search for new nanostructured materials that have an antimicrobial activity and which may arise as an alternative in biotechnological applications has aroused great interest by the scientific community. The use of natural resources in the development of these materials becomes interesting not only because of their availability and low cost, but also because they are materials with low or no toxicity and properties of interest, such as palygorskite clay (PAL), also called attapulgite. Thus, a new applicability is proposed with the use of this natural resource for the development of biotechnological products, such as the development of nanocomposites constituted by the incorporation of silver nanoparticles (AgNPs) in PAL for its use as bactericidal agent. The objective of the research was to carry out a prospective study on the basis of periodicals of Scopus, Web of Science and Scielo, as well as in the patent banks of the National Institute of Industrial Property (INPI), European Patent Office (Espacenet) and United States Patent and Trademark Office (USPTO), from 2006 to 02/2017. From the results of articles and patents, a considerable number of articles and patents were found using the word "Palygorskite" or "Attapulgite". However, when the "Palygorskite or Attapulgite AND silver nanoparticle AND antimicrobial" and "Palygorskite or Attapulgite AND silver nanoparticle AND bactericidal" combinations were used, no article or patent has been found to date. Thus, the development of PAL/AgNPs nanocomposites for biotechnological applications can be very promising and innovative for the characteristics presented by both materials.

Keywords: Nanocomposites; Palygorskite; Attapulgite; Silver of nanoparticles; Bactericidal agent.

1. Introdução

O interesse por novos materiais, principalmente nanoestruturados, que possuam atividade antimicrobiana e que possam ser utilizados na área da biotecnologia, vem ganhando atenção em várias pesquisas atuais. Principalmente, se este novo produto for desenvolvido a partir de um recurso natural.

Nesse contexto, a utilização da argila Palygorskita (PAL), também conhecida como Atapulgita, no desenvolvimento de materiais nanoestruturados, possibilita agregar valor a um produto regional do Piauí, que é largamente disponível e ainda pouco explorado.

A argila atapulgita foi descoberta por Lapparente, em 1935, na região de Attapulgis, no estado da Geórgia (EUA) e em Mormoiron (França), daí o seu nome Atapulgita. Mais tarde, Lapparente utilizando técnicas adequadas tais como, difração de raios-X, microsonda eletrônica e análise termodiferencial, mostrou que essa argila era a mesma palygorskita descoberta em 1861 nos Montes Urais na União Soviética, por isso, a sua denominação também de palygorskita (FROST *et al.*, 2001; LUZ; ALMEIDA, 2005).

Assim, a PAL é uma argila de ocorrência natural (WANG *et al.*, 2015) e sua estrutura começou a ser estudada em 1940 por Bradley (BRADLEY, 1940). A PAL trata-se de um silicato de

magnésio e alumínio hidratado com estrutura tridimensional, possui morfologia fibrosa com fórmula molecular $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_5(\text{Al})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com elevada área superficial específica e moderada capacidade de troca catiônica (CHEN; WANG, 2007; CHEN; ZHAO; WANG, 2007; AL-FUTAISI; JAMRAH; AL-RAWAS, 2007; LIANG *et al.*, 2011; SHAO *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017).

A estrutura cristalina dos filossilicatos 2:1, como é o caso da PAL, é constituída por folhas contínuas de tetraedros SiO_2 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (YANG *et al.*, 2016). Sendo assim, a PAL faz parte de um grupo de argilas denominado palygorskita-sepiolita, sendo considerada como membro principal de um grupo de argilas clarificantes conhecidas como “*terra fuller*” (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

As ocorrências da PAL no Brasil estão localizadas em Santos – SP, Marília – SP, Rubião Júnior – SP e Ponte Alta – MG, porém, sem exploração comercial. No ano de 1982, foram descobertos vários depósitos dessa argila no município de Guadalupe no Piauí-PI. Estes depósitos estão distribuídos por uma área de aproximadamente 700 km², com comprimento de 500 m e 17 m de espessura e reservas em torno de 20 milhões de toneladas. Além de Guadalupe, no Piauí-PI, outros municípios possuem reservas, porém, em pequenas quantidades, como os municípios de Anísio de Abreu, Fronteiras, Paulistana, São Raimundo Nonato e Simões (LUZ *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2015; XAVIER *et al.*, 2012; XAVIER *et al.*, 2016).

A PAL é utilizada em diferentes setores, como por exemplo, como fluido de perfuração de petróleo; como adsorvente (“*pet litter*”), neste caso, é empregada como areia sanitária para gatos, devido sua capacidade de absorver a urina do animal, formando pequenas placas que são facilmente removidas sem deixar cheiro no ambiente. A PAL ainda é usada em processos de clarificação; descoloramento e filtração de óleos; purificação de águas residuais e industriais; constituinte de sistemas para remoção de metais em água; remoção de corantes e poluentes orgânicos tóxicos; vetorização de drogas; formulação de cosméticos; processos de adsorção em clareamento na indústria têxtil; liberação de fármacos (LUZ; ALMEIDA, 2005; ZHOU, 2009; XU; XU; YU, 2009; FALAYI; NTULLI, 2015; MU; WANG, 2015; SILVA *et al.*, 2015; MOREIRA *et al.*, 2017; SANTANA *et al.*, 2017) dentre outras.

Durante a última década a utilização de argilas em benefício à saúde humana vem ganhando grande interesse, embora, os efeitos terapêuticos de argilas sejam usados desde tempos pré-históricos (CARRETERO; GOMES; TATEO, 2006; GOMES; PEREIRA SILVA, 2006). Diversas argilas vêm sendo utilizadas em no campo farmacológico e cosmético como, por exemplo, a palygorskita (CARRETERO; POZO, 2010; SILVA *et al.*, 2013). Esse fato deve-se as suas

excelentes propriedades como elevada área específica, capacidade de sorção, propriedades reológicas, inércia química e toxicidade baixa ou nula para pacientes (TANG *et al.*, 2014; ZHANG, *et al.* 2016; CARRETERO *et al.*, 2007; LEFORT; DELONCLE; DUBOIS, 2007; VISERAS *et al.*, 2007). A utilização de argilas pode ser como princípio ativo, adsorventes, excipientes, entrega de drogas e em retardamento de formulações (AGUZZI *et al.*, 2007; VISERAS *et al.*, 2007; CERESO, 2007; DAMONTE *et al.*, 2007).

A PAL empregada nessa pesquisa vem sendo usada em diversas aplicações farmacêuticas, principalmente em virtude de sua alta capacidade de adsorção. Essa propriedade pode ser elevada quando a PAL é tratada de forma ácida ou térmica, aumentando de 5 a 8 vezes a adsorção para alcalóides, como a estricnina que é bastante tóxica, bactérias e toxinas (LUZ; ALMEIDA, 2005). Dessa forma a PAL é utilizada, por exemplo, como protetor gastrointestinal, onde esta é capaz de proteger a mucosa gástrica e intestinal, absorvendo toxinas, bactérias e mesmo vírus. Pode ser empregada em formulações antidiarréicas em virtude de sua alta capacidade de absorção. Em cosméticos é usada em máscaras faciais em virtude de sua capacidade de absorver substâncias gordurosas, toxinas e outras. Seu uso pode ser em forma de creme, emulsões, pós e antitranspirantes, que dá opacidade à pele, remoção brilho, além de, cobrir manchas (SILVA, 2012).

Recentemente várias são as pesquisas que vem utilizando as argilas combinadas com nanopartículas de prata (AgNPs). Nos últimos anos, AgNPs vêm sendo cada vez mais utilizadas em aplicações biomédicas, incluindo o desenvolvimento de materiais com atividades antimicrobianas (PEER *et al.*, 2007; SUN; LEE; ZHANG, 2008; KO *et al.*, 2007; MOTSHKGA *et al.*, 2013; HUSEN; SIDDIQI, 2014). A atividade antimicrobiana das AgNPs foi potencializada quando esta passou a ser utilizada na escala nanométrica devido ao aumento de sua área superficial (LIMA, 2011).

A combinação de AgNPs e argila tem sido pode resultar em um material compósito que venha a atuar como agente bactericida. Na literatura existem poucos trabalhos em que as propriedades de argilas foram associadas às AgNPs para o desenvolvimento de novos materiais, dentro os quais encontram-se estudos com a bentonita e a montmorilonita (COSTA *et al.*, 2011; PESSANHA; KAWASE; COELHO, 2014).

Diante do exposto, o trabalho teve como objetivo realizar uma prospecção tecnológica e científica utilizando as palavras palygorskita e atapulgita combinada com AgNPs para aplicações como agente bactericida. Foi analisada a evolução do número de artigos científicos publicados nas bases de periódicos *Scopus*, *Web of Science* e *Scielo*, além da quantidade do número de patentes concedidas e depositadas no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), Escritório Europeu de Patentes (*Espacenet*) e no *United States Patent and Trademark Office* (USPTO).

2. Metodologia

Para o mapeamento tecnológico realizou-se um estudo prospectivo tecnológico e científico buscando patentes e artigos científicos com as palavras chaves da pesquisa. Para a coleta de dados da quantidade de artigos científicos foram utilizadas as bases de periódicos *Scopus*, *Web of Science* e *Scielo*. Já para a busca do número de patentes depositadas e concedidas utilizou-se as bases de dados do INPI (Instituto Nacional da Propriedade Intelectual), EPO (*European Patent Office*) e USPTO (*United States Patent and Trademark Office*).

Como a argila palygorskita, também pode ser denominada de atapulgita, foram realizadas pesquisas utilizando esses dois termos como palavras chaves em inglês “*Palygorskite*” e “*Attapulgitite*”, em seguida utilizou-as com diferentes combinações como: “*Palygorskite OR Attapulgitite AND metals*”, “*Palygorskite OR Attapulgitite AND metallic nanoparticle*”, “*Palygorskite OR Attapulgitite AND silver*”, “*Palygorskite OR Attapulgitite AND silver nanoparticle*”, “*Palygorskite OR Attapulgitite AND silver of nanoparticle AND antimicrobial*” e “*Palygorskite OR Attapulgitite AND silver of nanoparticle AND bactericidal*”.

Para todas as pesquisas foram delimitadas o aparecimento das palavras chave e suas combinações nos campos de “*título, resumo e palavras chave*”. Para a prospecção científica delimitou-se o número de artigos publicados do ano de 2006 até janeiro de 2017. Já para a prospecção tecnológica não foi delimitado tempo específico, ou seja, foi realizado o levantamento total do número de patentes depositadas e/ou concedidas.

Na base de periódicos *Scopus* no qual encontrou-se o maior número de publicações com as palavras chave “*Palygorskite*” e “*Attapulgitite*”, foram analisados a quantidade de artigos publicados do ano de 2006 até janeiro de 2017, as áreas que mais publicaram artigos com esses termos e os países com os maiores números de publicações utilizando esse argilomineral.

3. Resultados

3.1 Análise da quantidade de artigos publicados

Na Tabela 1 estão demonstrados os números de artigos publicados com as palavras chave “*Palygorskite*” e “*Attapulgitite*” e suas combinações nas bases científicas *Scopus*, *Web of Science* e *Scielo*. Quando utilizou-se as palavras chaves “*Palygorskite*” ou “*Attapulgitite*” encontrou-se um número relativamente grande de artigos publicados em diversas áreas do conhecimento na base de

periódicos *Scopus* e *Web of Science*. Já na base de periódicos *Scielo* foram encontrados apenas vinte e um artigos.

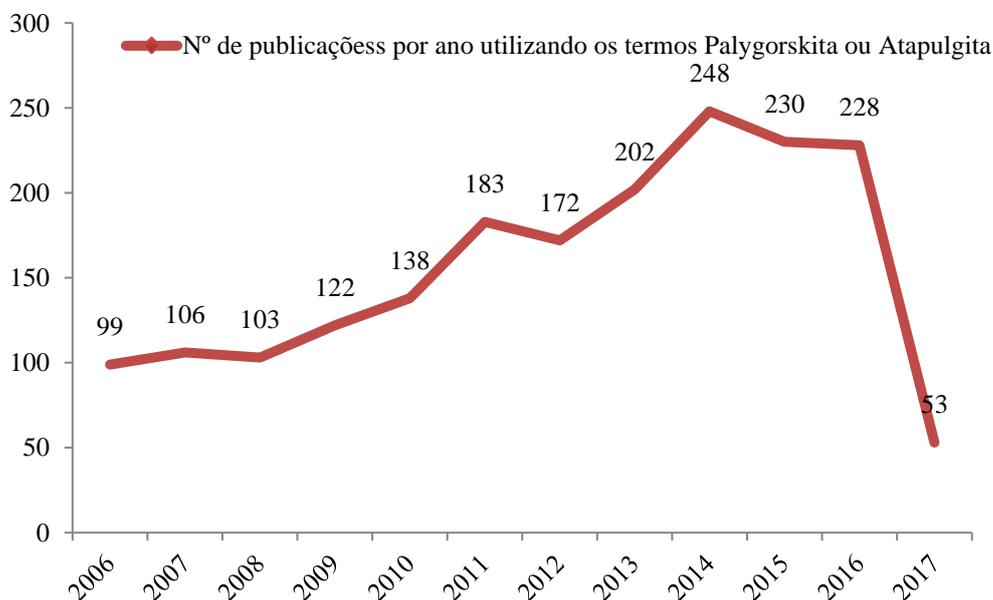
Tabela 1 – Quantidade de artigos encontrados nas bases científicas: *Scopus*, *Web of Science* e *Scielo*, utilizando as palavras chave “*Palygorskite*” ou “*Attapulgitite*” e suas combinações

COMBINAÇÕES	Scopus	Web of Science	Scielo
<i>Palygorskite OR Attapulgitite</i>	1872	1560	21
<i>Palygorskite OR Attapulgitite AND metals</i>	185	12	0
<i>Palygorskite OR Attapulgitite AND metallic nanoparticle</i>	2	0	0
<i>Palygorskite OR Attapulgitite AND silver</i>	27	2	0
<i>Palygorskite OR Attapulgitite AND silver of nanoparticle</i>	5	0	0
<i>Palygorskite OR Attapulgitite AND silver of nanoparticle AND antimicrobial</i>	0	0	0
<i>Palygorskite OR Attapulgitite AND silver of nanoparticle AND bactericidal</i>	0	0	0

Fonte: A autoria própria (2017)

Analisando de forma mais detalhada a quantidade de artigos científicos publicados com as palavras chaves “*Palygorskite*” ou “*Attapulgitite*”, escolheu-se a base científica *Scopus* por apresentar o maior número de publicações (1.872 artigos) nos últimos 10 anos, conforme Figura 1.

Figura 1 – Quantidade de artigos científicos publicados por ano utilizando os termos “*Palygorskite*” ou “*Attapulgitite*” na base de periódicos *Scopus* no período de janeiro/2006 a fevereiro/2017



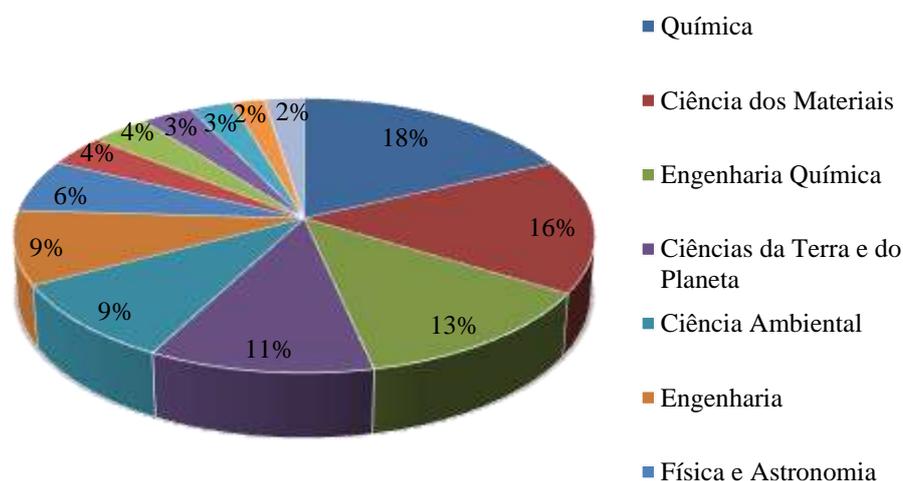
Fonte: A autoria própria (2017)

Percebe-se que a quantidade de artigos científicos publicados utilizando os termos “*Palygorskite or Attapulgitite*” é considerável e vem crescendo ao longo dos anos. Porém, nos anos de 2008 (103 artigos publicados), 2012 (172 artigos publicados), 2015 (230 artigos publicados) e 2016 (228 artigos publicados), houve uma pequena diminuição na quantidade de artigos publicados

se comparado com anos anteriores. Sendo, o ano de 2014 o de maior número de publicações com 248 artigos publicados e o ano de 2006 foi o de menor quantidade de publicação com apenas 99 artigos publicados. Já no ano de 2017, os dados coletados utilizando apenas o mês de janeiro, já foram publicados 53 artigos científicos. O que demonstra que mesmo oscilando em alguns anos, a quantidade de pesquisas científicas utilizando a argila Palygorskita é crescente.

Nessa mesma base de periódicos (*Scopus*) analisou-se dentre os artigos publicados quais foram as principais áreas de publicação utilizando as palavras chaves “*Palygorskite*” ou “*Attapulгите*”. A Figura 2 demonstra que a área da Química, Ciência dos Materiais, Engenharia Química, Ciências da Terra e do Planeta, Ciência Ambiental e Engenharia aparecem nas cinco primeiras posições como as principais áreas de publicação com esses termos, no período de 01/2016 a 01/2017.

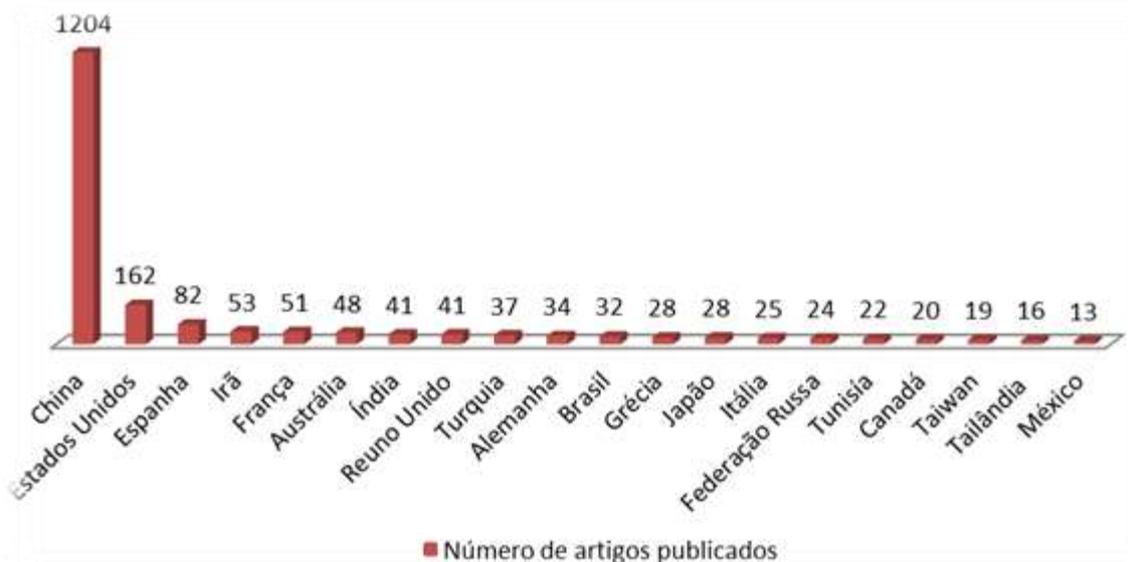
Figura 2 – Áreas que mais publicaram artigos com os termos “*Palygorskite*” ou “*Attapulгите*” na base de periódicos *Scopus* no período de janeiro/2006 a janeiro/2017



Fonte: Autoria própria (2017)

Ainda utilizando os termos “*Palygorskite*” ou “*Attapulгите*”, dentre os artigos publicados, analisou-se também quais os países que mais publicaram com essas palavras. A Figura 3 apresenta os 20 países que mais publicaram artigos científicos com estes termos, sendo a China o país com o maior número de publicações com 1.204 artigos científicos publicados. O Brasil ocupa apenas a 11ª posição com 32 artigos publicados.

Figura 3 – Os 20 países que mais publicaram artigos científicos com os termos “*Palygorskite*” ou “*Attapulгите*” de Janeiro/2006 a Janeiro/2017 utilizando dados fornecidos pela base de periódicos *Scopus*



Fonte: Autoria própria (2017)

Ainda de acordo com a Tabela 1 quando restringiu-se os dados da pesquisa, combinando as palavras chave (*Palygorskite OR Attapulгите*) com outros termos houve uma diminuição considerável. Com os termos “*Palygorskite OR Attapulгите AND metals*” foram encontrados 185 artigos científicos na base de periódicos *Scopus*, apenas 12 artigos na *Web of Science* e na base de periódicos *Scielo* não foi encontrado nenhum artigo com essas combinações.

Já utilizando a combinação “*Palygorskite OR Attapulгите AND metallic nanoparticle*”(Tabela 1) foram encontrados apenas 02 artigos na base de periódicos *Scopus*, em que, o primeiro artigo reporta a síntese de nanopartículas de ouro sobre a superfície da Palygorskita através do método de deposição-precipitação (HE; YANG, 2013) e o segundo artigo relata a preparação de um compósito utilizando ouro e palygorskita (HE; FU; YANG, 2014). Utilizando essa mesma combinação de palavras, não foi encontrado nenhum artigo na base de periódicos *Web of Science* e *Scielo*.

Com a combinação dos termos “*Palygorskite OR Attapulгите AND silver of nanoparticle*” foram localizados 05 artigos na base de periódicos *Scopus* que reportam: O desenvolvimento de um sensor de peróxido de hidrogênio utilizando nanopartículas de Ag eletrodepositadas em nanoestrutura natural de atapulgita modificada com eletrodo de carbono vítreo (CHEN *et al.*, 2011); Preparação de um compósito magnético de atapulgita revestido com polieletrólito para adsorção de metais preciosos (MU; KANG; WANG, 2013); Estrutura, morfologia e propriedades catalíticas do nanocompósito (AT/Ag₃PO₄) (GU *et al.*, 2015); Síntese de um nanocompósito multifuncional palygorskita/polianilina/nanopartículas de Ag (PAL/PANI/AgNPs) à temperatura ambiente

utilizando uma reação de polimerização *in situ* simples com monómeros de anilina desencadeada por Ag (I) na superfície PAL natural (TIAN *et al.*, 2016).

Quando restringiu-se ainda mais os termos da pesquisa utilizando as combinações “*Palygorskite OR Attapulгите AND silver of nanoparticle AND antimicrobial*” e “*Palygorskite OR Attapulгите AND silver of nanoparticle AND bactericidal*” não foram localizados nenhum artigo científico. Tal fato evidencia que pesquisas utilizando a argila palygorskita (atapulгita) com nanopartículas de prata com potencial bacteriológico ainda são recentes e podem ser bastante promissoras e inovadoras. Ou seja, pesquisas que reportem processos de síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos palygorskita (atapulгita)/AgNPs com potencial bactericida para fins biotecnológicos ainda são escassas, porém, bastante promissoras e inovadoras.

3.2 Análise do número de patentes encontradas nos bancos de dados INPI, ESPACENET e USPTO

Para a análise do número de patentes foram empregadas as mesmas palavras chave e combinações utilizadas na prospecção científica. Quando utilizou-se as palavras chave da pesquisa, “*Palygorskite*” e “*Atapulгите*”, foram encontradas um número considerável de patentes na base europeia (Espacenet), conforme ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Número de Patentes encontradas nas buscas realizadas nos bancos de dados: Espacenet, USPTO e INPI, utilizando as palavras chave “*Palygorskite*” OR “*Atapulгите*”

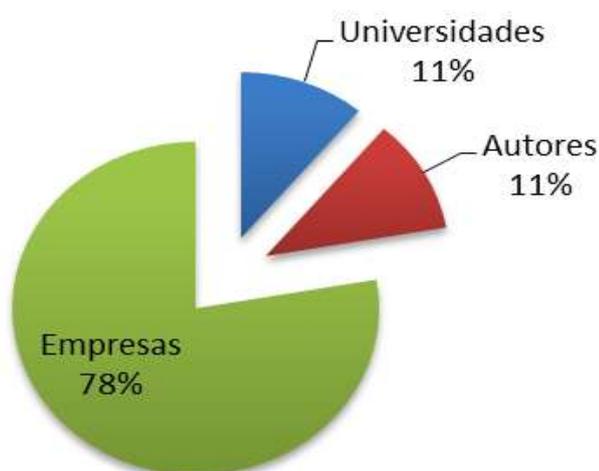
COMBINAÇÕES	Espacenet	USPTO	INPI
<i>Palygorskite OR Attapulгите</i>	6791	150	9
<i>Palygorskite OR Attapulгите AND metals</i>	102	3	0
<i>Palygorskite OR Attapulгите AND metallic nanoparticle</i>	0	0	0
<i>Palygorskite OR Attapulгите AND silver</i>	25	0	0
<i>Palygorskite OR Attapulгите AND silver of nanoparticle</i>	0	0	0
<i>Palygorskite OR Attapulгите AND silver of nanoparticle AND antimicrobial</i>	0	0	0
<i>Palygorskite OR Attapulгите AND silver of nanoparticle AND bactericidal</i>	0	0	0

Fonte: Aatoria própria (2017)

Na base de dados do INPI foram encontradas 09 patentes com as palavras chave “*Palygorskite OR Attapulгите*”, sendo que estas patentes referem-se à: Um aditivo de argila organofílica para fluidos de perfuração (PI 0706391-1 A2); Composição fluorescente e fosforescente para tingir tintas em geral (PI 0700377-3 A2); Composição de gasolina utilizando argila e operação de um motor de combustão interna de ignição por centelha (PI 0405407-5 A2);

Composição de concentrados para reticulação de polímeros de polissacarídeo hidratados em um líquido aquoso e fluidos de manutenção de poços (PI 0300127-0 B1); Processo para a produção de um produto adsorvente de peneira molecular utilizando atapulgita (PI 0307063-8 B1); São descritas formulações sólidas de fluridona que incluem a argila atapulgita e/ou bentonita (PI 0212114-0 A2); Produção de um material adsorvente para purificação de óleos e remoção de compostos de fósforo e outros contaminantes de óleo (PI 9205682-2 A2); Processo para clarificação de óleos usando paligorsquita ativada termicamente (BR 013761-8 A2); Utilização da paligorsquita natural e paligorsquita funcionalizada com amina secundária como materiais adsorventes para a adsorção de H₂S do gás natural (PI 0901182-0 A2). A Figura 4 demonstra a porcentagem de depositantes das patentes encontradas no banco de dados do INPI utilizando as palavras chave da pesquisa “Palygorskita” e “Atapulgita”. Sendo que, 78% das patentes localizadas foram depositadas por empresas, 11% por universidades e 11% por autores.

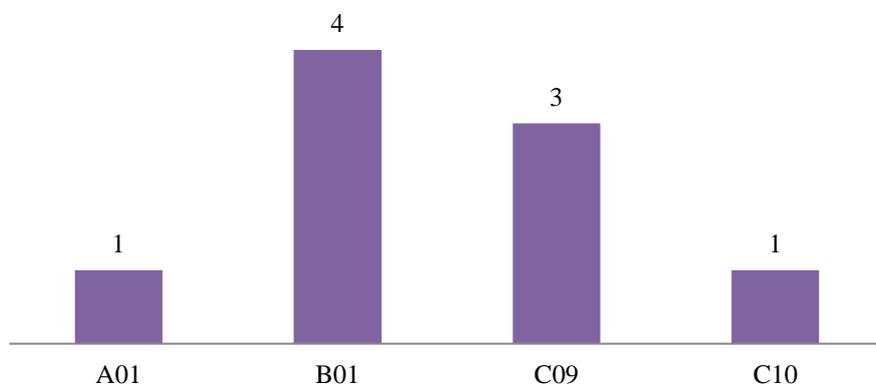
Figura 4 – Porcentagem de depositantes no banco de patentes do INPI utilizando as palavras chave *Palygorskite OR Atapulgite*



Fonte: Autoria própria, 2017

Na Figura 5, quando analisou-se os dados das patentes depositadas na base do INPI ainda utilizando as palavras chave da pesquisa “Palygorskita” e “Atapulgita” de acordo com a Classificação Internacional de Patentes (CIP), os pedidos de depósitos foram incluídos nas categorias: A01, B01, C09 e C10, sendo estas relativas respectivamente, à agricultura, silvicultura, pecuária, caça, captura em armadilhas e pesca; processos ou aparelhos físicos ou químicos em geral; corantes, tintas, polidores, resinas naturais, adesivos, composições não abrangidos em outros locais, aplicações de materiais não abrangidos em outros locais; indústrias do petróleo, do gás ou do coque, gases técnicos contendo monóxido de carbono, combustíveis, lubrificantes e turfa.

Figura 5 – Quantidade de patentes na base do INPI, utilizando as palavras “Palygorskita” ou “Atapulgita” de acordo com os códigos da Classificação Internacional de Patentes (CIP)



Fonte: Autoria própria, 2017

Todas as patentes localizadas utilizando a palygorskita (atapulgita) foram deposição provenientes de pesquisas realizadas no Piauí-PI onde existem grandes reservas dessa argila. Porém, ainda existem poucas pesquisas no Brasil utilizando a palygorskita, visto que, o Brasil, possui grandes depósitos dessa argila (LUZ *et al.*, 2004).

Essa pequena quantidade de patentes encontradas, reflete também na posição que o Brasil ocupa de acordo com dados do relatório anual da Organização Mundial de Propriedade Intelectual (WIPO) que está vinculado à Organização das Nações Unidas (ONU) do ano de 2012. Em que, o Brasil ocupa apenas a 19ª posição com 41.453 patentes válidas, sendo este levantamento feito com os 20 maiores escritórios de concessão de patentes no mundo. Os Estados Unidos ocupa o primeiro lugar com 2,2 milhões de patentes e o segundo lugar pelo Japão com 1,6 milhão (MONACO, 2014).

Ainda de acordo com a Tabela 02 ao combinar os termos *Palygorskite OR Attapulgite AND metals* foram localizadas 102 patentes no banco de dados da Espacenet, 03 patentes no USPTO e nenhuma patente no INPI. Já, ao utilizar a combinação “*Palygorskite OR Attapulgite AND silver*” foram encontradas 25 patentes no banco de dados da Espacenet e nenhuma patente no USPTO e INPI.

Ao refinar a pesquisa utilizando as palavras chaves com as seguintes combinações “*Palygorskite OR Attapulgite AND metallic nanoparticle*”, “*Palygorskite OR Attapulgite AND silver of nanoparticle*”, “*Palygorskite OR Attapulgite AND silver of nanoparticle AND antimicrobial*” e “*Palygorskite OR Attapulgite AND silver of nanoparticle AND bactericidal*” não foram localizadas nenhuma patente no banco de dados da Espacenet, USPTO e INPI.

A busca por novos materiais com aplicações biotecnológicas vem despertando o interesse da comunidade científica, pois, a utilização de recursos naturais no desenvolvimento desses

materiais torna-se interessante não só pela sua disponibilidade, como também, por não apresentar por não apresentar toxicidade e possuir excelentes propriedades. Além de, ser uma oportunidade de agregar valor a um produto nacional e regional, largamente disponível e ainda pouco explorado de forma comercial, como é o caso da argila Palygorskita. O que demonstra que pesquisas utilizando a argila palygorskita ainda são em números reduzidos, principalmente no Brasil. E que estudos envolvendo palygorskita e nanopartículas de prata são promissores e inovadores.

4. Conclusão

Os resultados obtidos com o mapeamento tecnológico e científico mostraram que a utilização de nanocompósitos palygorskita (atapulgita) e nanopartículas de prata como agente bactericida para aplicações em biotecnologia é bastante promissora, e até a presente data inédita, visto que, não foram encontrados artigos científicos e nem patentes com a abordagem semelhante ao qual a pesquisa se propõe, ou com as combinações “*Palygorskite OR Attapulgite AND silver of nanoparticle AND antimicrobial*” e “*Palygorskite or Attapulgite AND silver of nanoparticle AND bactericidal*”. Este estudo de prospecção demonstra que ainda há espaço para novas descobertas, principalmente para pesquisadores do Brasil, vista que, existem grandes depósitos dessa argila no país, sendo este recurso natural amplamente disponível e ainda pouco pesquisado.

Referências

- AGUZZI, C.; CERESO, P.; VISERAS, C.; CAMELLA, C. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 22-36, 2007.
- AL-FUTAISI, A.; JAMRAH, A.; AL-RAWAS, A. Adsorption capacity and mineralogical and physico-chemical characteristics of Shuwaymiyah palygorskite (Oman). **Environmental Geology**, v. 5, n. 8, p. 1317-1327, 2007.
- BRADLEY, W. F. The structural scheme of attapulgite. **American Mineralogist**, v. 25, p. 405-410, 1940.
- CARRETERO, M. I.; GOMES, C. S. F.; TATEO, F. Clays and human health. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), **Handbook of Clay Science**, Developments in Clay Science, v. 1, Elsevier, Amsterdam, p. 717-741, 2006.
- CARRETERO, M. I.; POZO, M.; SÁNCHEZ, C.; GARCIA, F. J.; MEDINA, J. A.; BERNABÉ, J. M. Comparison of saponite and montmorillonite behavior during static and stirring maturation with sea water for pelotherapy. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 161-173, 2007.
- CARRETERO, M. I.; POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3, p. 171-181, 2010.
- CHEN, H.; WANG, A. Q. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, p. 309 - 316, 2007.

- CHEN, H.; ZHANG, Z.; CAI, D.; ZHANG, S.; ZHANG, B.; TANG, J.; WU, Z. A hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles electrodeposited on natural nano-structure attapulgite modified glassy carbon electrode. **Talanta**, n. 86, v. 1, p. 266-270, 2011.
- CHEN, H.; ZHAO, Y.G.; WANG, A. Q. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. **Journal Hazardous Materials**, v. 149, p. 346-354, 2007.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.
- COSTA, C.; CONTE, A.; BUONOCORE, G. G.; NOBILE, M. A.; Antimicrobial silver montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf life of fresh fruit salad. **International Journal of Food Microbiology**, v. 148, p. 164-167, 2011.
- DAMONTE, M.; TORRES SÁNCHEZ, R. M.; DOS SANTOS AFONSO, M. Some aspects of glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 86-94, 2007.
- FALAYI, T.; NTULI, F. Effect of attapulgite calcination on heavy metal adsorption from acid mine drainage. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 4, p. 707-716, 2015.
- FROST, R. L.; LOCOS, O. B.; RUAN, H.; KLOPROGGE, J. T. Near-infrared and midinfrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 27, p. 1-13, 2001.
- GOMES, C. S. F.; PEREIRA SILVA, J. B. **Minerals and Human Health. Benefits and Risks.** (Os Minerais e a Saúde Humana. Benefícios e Riscos) (in English and Portuguese). Centro de Investigação “Minerais Industriais e Argilas”, Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, Portugal, 142 p., 2006.
- GU, Y.; GU, X.; ZHAO, Y.; QIANG, Y. Structure, morphology and photocatalytic activity of attapulgite/Ag₃PO₄ hybrids synthesized by a facile chemical precipitation route (2015) **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, n. 26, v. 7, p. 5237-5242, 2015.
- HE, X.; FU, L.; YANG, H. Insight into the nature of Au-Au₂O₃ functionalized palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 100, p. 118-122, 2014.
- HE, X.; YAHNG, H. Au nanoparticles assembled on palygorskite: Enhanced catalytic property and Au-Au₂O₃ coexistence. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 379, p. 219-224, 2013.
- HUSEN, A.; SIDDIQI, K. S. Phytosynthesis of nanoparticles: concept, controversy and application. *Nanoscale Research Letters*, v. 9, p. 229-253, 2014.
- KO, S. H. *et al.* Direct Nanoimprinting of Metal Nanoparticles for Nanoscale Electronics Fabrication. **Nano Letters**, v. 7, p. 1869-1877, 2007.
- LEFORT, D.; DELONCLE, R.; DUBOIS, P. Les minéraux en pharmacie. **Géosciences**, v. 5, p. 6-19, 2007.
- LIANG, F.; LIU, B.; DENG, Y.; YANG, S.; SUN, C. Preparation and characterization of attapulgite-silver nanocomposites, and their application to the electrochemical determination of nitrobenzene. **Microchimica Acta**, n. 174, v. 3, p. 407-412, 2011.
- LIMA, T. H. D. **Modificação do cimento ortopédico com nanopartículas de prata.** Universidade Federal de Minas Gerais, Dissertação de Mestrado, 2011.
- LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. **Atapulgita e Sepiolita.** Centro de Tecnologia Mineral-CETEM/MME, Rio de Janeiro, 2005.

- MONACO, R. **Brasil ocupa penúltima posição em ranking de patentes válidas**. Disponível em: <<http://www.portaldaindustria.com.br/agenciacni/noticias/2014/04/brasil-ocupa-penultima-posicao-em-ranking-de-patentes-validas/>> Acesso em: 18 de março de 2017.
- MOREIRA, M. A.; CIUFFI, K. J.; RIVES, V.; TRUJILLANO, R.; GIL, A.; KORILI, S. A.; FA, E. H. Adsorption of phosphate by acidmodified fly ash and palygorskite in aqueous solution: Experimental and modeling. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 394-404, 2017.
- MOTSHEKGA, S. C.; RAY, S. S.; ONYANGO, M. S.; MOMBA, M. N. B. Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 15, p. 439-446, 2013.
- MU, B.; KANG, Y.; WANG, A. Preparation of a polyelectrolyte-coated magnetic attapulgite composite for the adsorption of precious metals. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 15, p. 4804-4811, 2013.
- MU, B.; WANG, A. One-pot fabrication of multifunctional superparamagnetic attapulgite/Fe₃O₄/polyaniline nanocomposites served as an adsorbent and catalyst support. **Journal Materials Chemistry A**, v. 3, p. 281-289, 2015.
- OLIVEIRA, M. E. R.; SANTOS, L. M.; SILVA, M. L. G.; CUNHA, H. N.; SILVA FILHO, E. C.; LEITE, C. M. S. Preparation and characterization of composite polyaniline/poly(vinyl alcohol)/palygorskite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 37-46, 2015.
- PEER, D.; KARP, J. M.; HONG, S.; FAROKHZAD, O. C.; MARGALIT, R.; LANGER, R. Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy. **Nature Nanotechnology**, n. 2, v. 12, p. 751-760, 2007.
- PESSANHA, N. F. N.; KAWASE, K. Y. F.; COELHO, G. L. V. Preparation and Characterization of Silver/Organo-clay Nanocomposites. **Chemical and Materials Engineering**, v. 2, n. 8, p.173-178, 2014.
- SANTANA, A. C. S. G. V.; SOBRINHO, J. L. S.; SILVA FILHO, E. C.; NUNES, L. C. C. Obtaining the palygorskite:chitosan composite for modified release of 5-aminosalicylic acid. **Materials Science and Engineering: C**, v. 73, n.1, p. 245-251, 2017.
- SHAO, L.; JI, Z.; MA, J.; XUE, C.; DENG, F. Morphology and interaction of nanocomposite foams formed with organopalygorskite and ethylene-vinyl acetate copolymers. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 2, p. 413-429, 2017.
- SILVA, R. A. O.; MARQUES, L. G. A.; SIMÕES, E. R. B.; SANTOS, M. R. M. C.; PESSOA, C. Ó. Argilas na cosmetologia: prospecção tecnológica baseada em patentes e artigos. **Revista Geintec**, v. 2, n. 2, p. 174-186, 2012.
- SILVA, M. L. G.; FORTES, A. C.; TOMÉ, A. R.; SILVA FILHO, E. C.; FREITAS, R. M.; SOARES-SOBRINHO, J. L.; LEITE, C. M. S.; SOARES, M. F. R. The effect of natural and organophilic palygorskite on skin wound healing in rats. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, n. 4, p. 729-736, 2013.
- SILVA, J. C.; CAMACHO, A. N.; APAN, M. T. R.; VIDALES, V. G.; PALACIOS, E.; MONTOYA, A.; JÉSUS, E. R. Anti-inflammatory, anti-bacterial, and cytotoxic activity of fibrous clays. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 129, p. 1-6, 2015.
- SUN, C.; LEE, J. S. H.; ZHANG, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, n. 60, v. 11 p. 1252-1265, 2008.
- TANG, Q.; YANG, Y.; WANG, F.; LIANG, X.; ZHANG, F.; LIANG, J. Effect of acid on surface properties of modified attapulgite and performance of styrene butadiene rubber filled by modified attapulgite. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v.6, n. 3, p. 231-237, 2014.

- TIAN, G. *et al.* Ag(I)-triggered one-pot synthesis of Ag nanoparticles onto natural nanorods as a multifunctional nanocomposite for efficient catalysis and adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 473, p. 84-92, 2016.
- VISERAS, C.; AGUZZI, C.; CERESO, P.; LOPEZ-GALINDO, A. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 37-50, 2007.
- WANG, Z. *et al.* Attapulgite-doped electrospun poly(lactic-co-glycolic acid) nanofibers enable enhanced osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 2383-2391, 2015.
- XAVIER, K. C. M. *et al.* Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI. **Holos**, v. 5, p. 60-70, 2012.
- XAVIER, K. C. M.; SANTOS, M. S. F.; OSAJIMA, J. A.; LUZ, A. B.; FONSECA, M. G.; SILVA FILHO, E. C. Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 338-347, 2016.
- YANG, Y. *et al.* Preparation and photocatalytic properties of visible light driven Ag-AgCl-TiO₂/palygorskite composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 557, p. 801-808, 2016.
- ZHANG, Y.; YU, C.; HU, P.; TONG, W. S.; LV, F.; CHU, P. K.; WANG, H. Mechanical and thermal properties of palygorskite poly(butylene succinate) nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 96-102, 2016.
- ZHANG, Z. *et al.* Nanohybrid sensor based on carboxyl functionalized graphene dispersed palygorskite for voltammetric determination of niclosamide. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 57-66, 2017.

Recebido em: 26/05/2017

Aprovado em: 07/02/2020