

MAPEAMENTO DE PATENTES E ARTIGOS SOBRE TECNOLOGIAS DE OBTENÇÃO DE CELULOSE UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS

MAPPING OF PATENTS AND ARTICLES ON TECHNOLOGIES OF CELLULOSE OBTENTION USING IONIC LIQUIDS

Emanoel Igor da Silva Oliveira¹; Silvana Mattedi²; Nádia Mamede José³

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química- PPEQ
Universidade Federal da Bahia – UFBA – Salvador/BA – Brasil
eigor_oliv@hotmail.com

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química- PPEQ
Universidade Federal da Bahia – UFBA – Salvador/BA – Brasil
silvana@ufba.br

³Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química- PPEQ
Universidade Federal da Bahia – UFBA – Salvador/BA – Brasil
nadia@ufba.br

Resumo

O uso de líquidos iônicos no tratamento da biomassa vegetal lignocelulósica para obtenção de celulose e derivados tem sido explorado como uma alternativa de menor custo e menor impacto ambiental. Por ser uma tecnologia ainda em fase de desenvolvimento, foram encontradas poucas patentes tanto em escala mundial quanto nacional. Estados Unidos, Alemanha, Holanda e Japão são os principais detentores, não havendo ainda uma empresa que domine o setor. Apesar de haver uma diminuição no número de patentes depositadas nos últimos anos, o aumento no número de artigos publicados indica uma tendência de crescimento patentário no futuro.

Palavras-chave: celulose; líquido iônico; biomassa.

Abstract

The use of ionic liquids in the treatment of lignocellulosic biomass to obtain cellulose and derivatives has been explored as an lower cost alternative and less environmental impact. As a technology still under development, there were a few patents in both global and national scale. United States, Germany, Holland and Japan are the main holders, and there isn't still a company that stands out in the sector. Despite a decreasing in the number of patents deposited in recent years, the increasing in the number of articles published indicates a trend for patent growth in the future.

Key-words: cellulose; ionic liquid; biomass.

1. Introdução

O levantamento de documentos de patentes são extremamente importantes para o mapeamento de *know-how*, de inovação tecnológica e de concentração de capital intelectual em áreas estratégicas para o desenvolvimento do país. O conhecimento da situação temporal de tecnologias é também valioso na projeção de tendências tecnológicas, possíveis áreas de investimento do governo e de organizações privadas (SPEZIALLI e SINISTERRA, 2015).

A biomassa vegetal lignocelulósica tem sido amplamente utilizada nos últimos anos para obtenção de diversos insumos com valor agregado, principalmente biocombustíveis e biomateriais. O Brasil se destaca neste cenário devido sua enorme biodiversidade, sendo portanto o investimento de recursos nessa área importante, desejável e estratégico (JÚNIOR e SOARES, 2015). O principal constituinte da biomassa vegetal lignocelulósica é o biopolímero celulose, um polissacarídeo com aplicações que vão desde a área medicinal à alimentícia, podendo ser extraído por diversos processos mecânicos e/ou físico-químicos de separação, com destaque para o processo de polpação Kraft, o mais aplicado mundialmente para obtenção de polpa celulósica. A principal vantagem deste processo é o elevado rendimento em celulose, entretanto gera-se uma quantidade significativa de efluente com pH elevado que não é reaproveitado, sendo portanto um resíduo de alto potencial de impacto ambiental (ZAMORA et al., 1997). Solventes alternativos, tais como os líquidos iônicos, são alternativas por serem de fácil manipulação, baixa volatilidade, baixa inflamabilidade e possibilidade de recuperação (SEOUD et al., 1997; LAN et al., 2011; GERICKE et al., 2012; PELETEIRO et al., 2015).

Segundo revisão crítica de Reddy (2015), o uso de líquidos iônicos têm sido objeto de pesquisa ativa ao longo da última década e têm se mostrado como uma das tecnologias mais promissoras para revolucionar a indústria química e petroquímica. Isto pode ser atribuído à enorme abundância de estruturas líquidas iônicas em potencial, associadas a uma variedade de propriedades físico-químicas, possibilitando à comunidade científica uma ampla gama de aplicações, que incluem, além do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, produtos farmacêuticos, eletrólitos, armazenamento de energia térmica, mídia e telescópios de espelho líquido. Speziali e Sinisterra (2015) destacaram nesse cenário Estados Unidos e Alemanha a partir das empresas Chevron e Basf, respectivamente.

Os principais desafios para o estabelecimento da tecnologia de líquidos iônicos em escala industrial estão relacionados à minimização da toxicidade, custo de produção, gasto energético, estabilidade nas condições de processo e aumento da biodegradabilidade (BADGUJAR e BHANAGE, 2015). Os líquidos iônicos podem atuar por diversos mecanismos, a depender de suas estruturas químicas, que podem ser diversas. Estes compostos, que são sais no estado líquido,

podem dissolver seletivamente cada componente da lignocelulose, sendo portanto de enorme interesse no atual contexto econômico e ambiental (ARVELA et al., 2010). Além do tratamento da biomassa, as aplicações dos líquidos iônicos são diversas e estratégicas, se estendendo em diversos setores de alta tecnologia conforme o Quadro 1.

Quadro 1 – Aplicações de alta tecnologia para líquidos iônicos

Setor	Aplicações	Referência
Processos de separação	Absorção de CO ₂	LU et al., 2016
Engenharia de fluídos	Lubrificantes	MAHROVA et al., 2015
Processamento de metais	Deposição metálica	MASCIA et al., 2014
Biológico	Drogas	PAL e YADAV, 2016
Engenharia química	Destilação extrativa	Q-MALDONADO et al., 2014

Fonte: Autoria própria (2016)

O objetivo desse trabalho foi avaliar, através de um mapeamento de patentes e artigos a nível nacional e mundial, o grau de desenvolvimento das tecnologias de obtenção de celulose através de líquidos iônicos.

2. Metodologia

A prospecção foi realizada através do mapeamento mundial dos depósitos de patente, em Abril de 2016, na base de dados do *European Patent Office* (EPO), denominada base Espacenet®, enquanto para o mapeamento nacional, utilizou-se a base do Instituto Nacional da Propriedade Intelectual (INPI). Foram utilizados tanto termos quanto códigos na coleção “*Worldwide*” (abrangência mundial) usando os termos no campo “*Title or abstract*” e os códigos no campo “*IPC - International Patent Classification*”. Para a pesquisa no INPI, buscou-se pelos termos no campo “Resumo” e os códigos no campo “Classificação IPC”. Foram utilizados os termos “cellulos*”, “nanocellulos*” e “ionic” para a base EPO, os termos “celulos*”, “nanocelulos*” e “iônico” para a base INPI, além dos códigos “C08B15/08”, “C08B1/003” e “D01F2/02” definidos após o Quadro 2. A utilização dos termos e os códigos puros não combinados conduziu à recuperação de uma quantidade grande de patentes, mas sem a especificidade necessária ao objetivo da pesquisa. Portanto, para não restringir a pesquisa por idioma, preferiu-se utilizar somente as combinações de códigos, e dentre elas, a melhor opção foi a combinação de “C08B1/003 – Preparação de soluções de celulose com diferentes solventes, por exemplo líquidos iônicos” e “D01F2/02 – Filamentos artificiais monocomponentes ou celulose e seus derivados a partir de soluções de celulose em ácidos, bases ou sais”, pois permitiu uma recuperação de 161 patentes aproximadamente, as quais, após eliminação de duplicidades, reduziram-se a 50. Para a base INPI, verificou-se um número reduzido de recuperações em relação à base mundial - o que era esperado uma vez que a última

abrange todo o cenário mundial - logo os resultados reportados referem-se à base EPO. A análise de artigos foi feita na base *Web of Science*, através da combinação dos termos “*ionic liquid*” and “*cellulose*” no campo “*advanced search*”. A análise dos dados das patentes considerou os seguintes indicadores: código, ano de depósito, países, tipo de depositante e empresas.

Quadro 2 – Escopo para realização da pesquisa

Cellulos* Celulos*	Nanocellulos* Nanocelulos*	Ionic Iônico	C08B15/08	C08B1/003	D01F2/02	TOTAL (EPO)	TOTAL (INPI)
X						>10000	2175
	X					202	5
		X				>10000	1164
			X			285	10
				X		1754	0
					X	557	19
			X	X		1	-
				X	X	161	-
			X		X	0	-

INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial

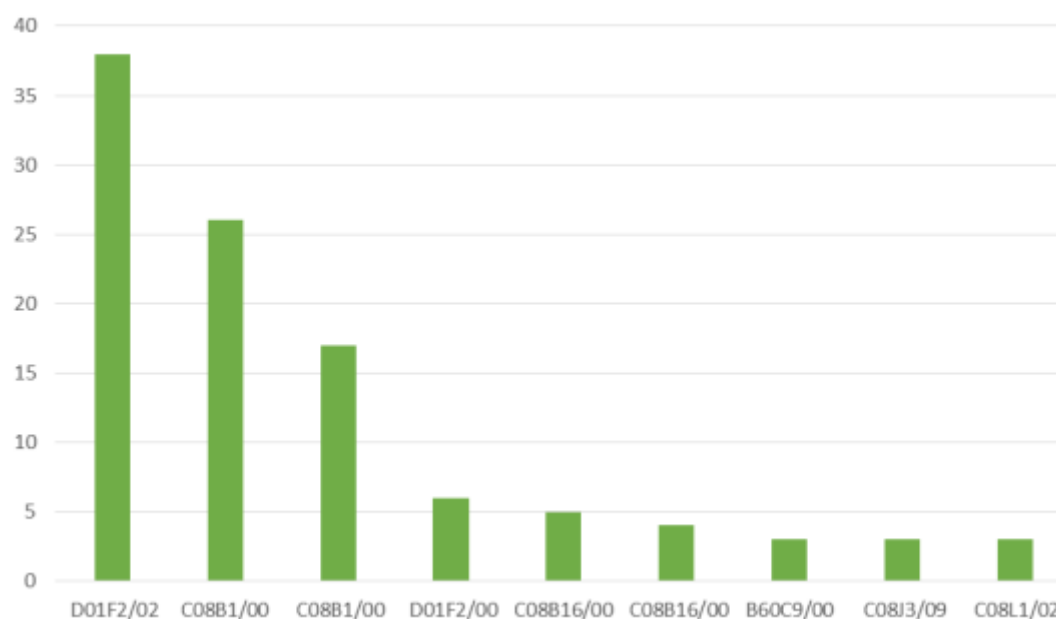
EPO - *European Patent Office*

Fonte: Aatoria própria (2016)

3. Resultados e Discussão

Pode-se observar, a partir da Figura 1, que os códigos mais recorrentes nas patentes pesquisadas foram D01F2/02 e C08B1/00, que tratam, quando combinadas, de processos de pré-tratamento da celulose para produção de derivados usando ácidos, sais ou bases. Os líquidos iônicos são inclusos nessa categoria uma vez que são, quimicamente, sais.

Figura 1 – Número de patentes por IPC (International Patent Classification)

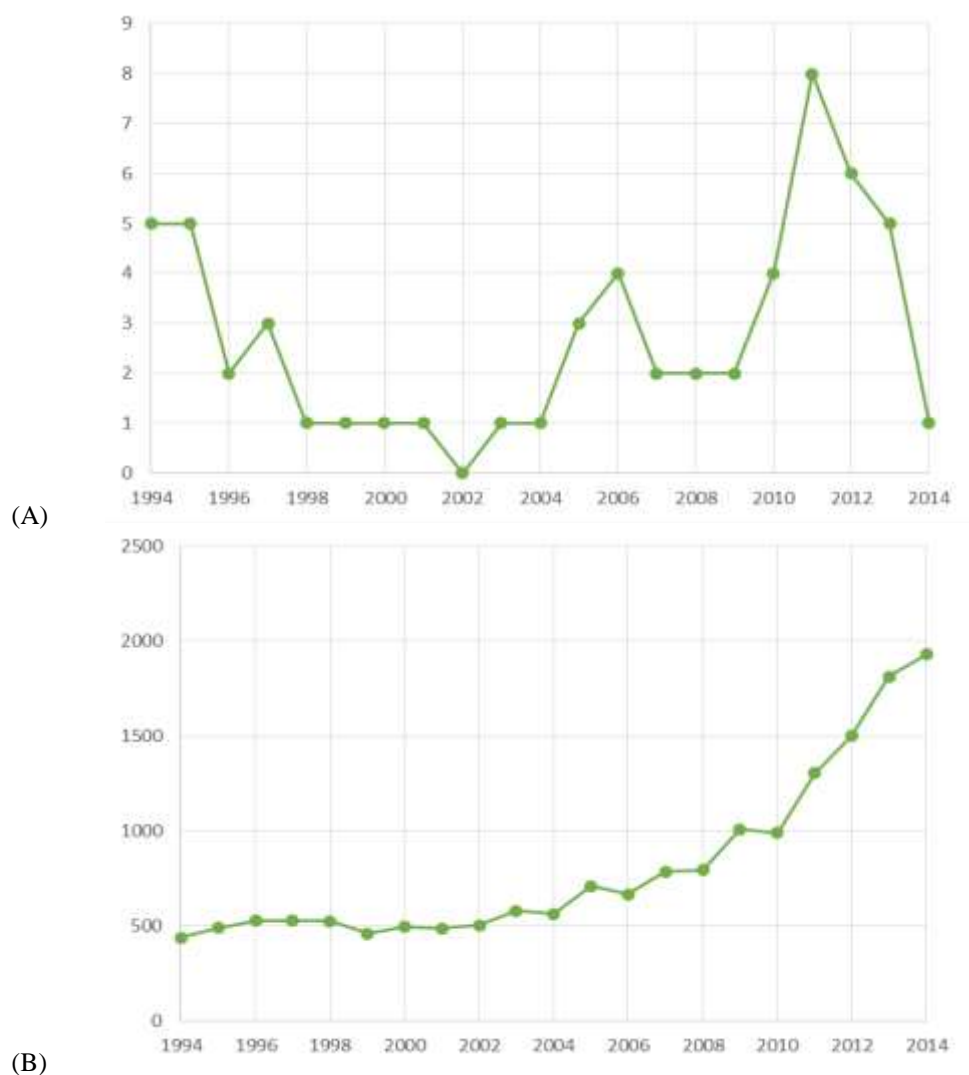


Fonte: EPO (2016)

A partir da análise da Figura 2, pode-se verificar que a quantidade de artigos publicados sobre o tema (WEB OF SCIENCE, 2016) é muito superior ao número de patentes (ESPACENET, 2016), e vem numa tendência crescente nos últimos 10 anos. Cabe destacar que o uso de “solventes e auxiliares mais seguros” figura como um dos princípios da Química verde (LENARDÃO et al., 2013) extensivamente buscados no século XXI para minimizar os impactos da atividade química no meio ambiente, cabendo então o crescimento de pesquisas envolvendo líquidos iônicos.

Observa-se indício de onda tecnológica de 2009 a 2011, possivelmente devido ao aumento expressivo no número de publicações nessa época referente às as discussões sobre o futuro das biorrefinarias e crise do petróleo, impulsionando a necessidade de registro das propriedades industriais elaboradas. Segundo Rodrigues (2010, p. 20), “Após o ano 2000 esses sistemas se consolidaram, em grande parte devido à descoberta de sais estáveis ao ar e à água e fáceis de trabalhar, sendo cada vez mais utilizados”. Tal afirmação está de acordo com a evolução temporal das publicações mostradas na Figura 2, as quais, de acordo com o autor, foram publicadas principalmente nos seguintes periódicos: Journal of Physical Chemistry B, Journal of Chromatography A, Tetrahedron Letters, Journal of Chemical Physics, Chemical Communications, Green Chemistry, Electrochimica Acta, Langmuir e Journal of Chemical and Engineering Data. Também mostra-se coerente com os dados encontrados pelo autor a elevada razão entre artigos e patentes.

Figura 2 – Evolução anual de depósitos de patentes (A) e publicação de artigos (B)

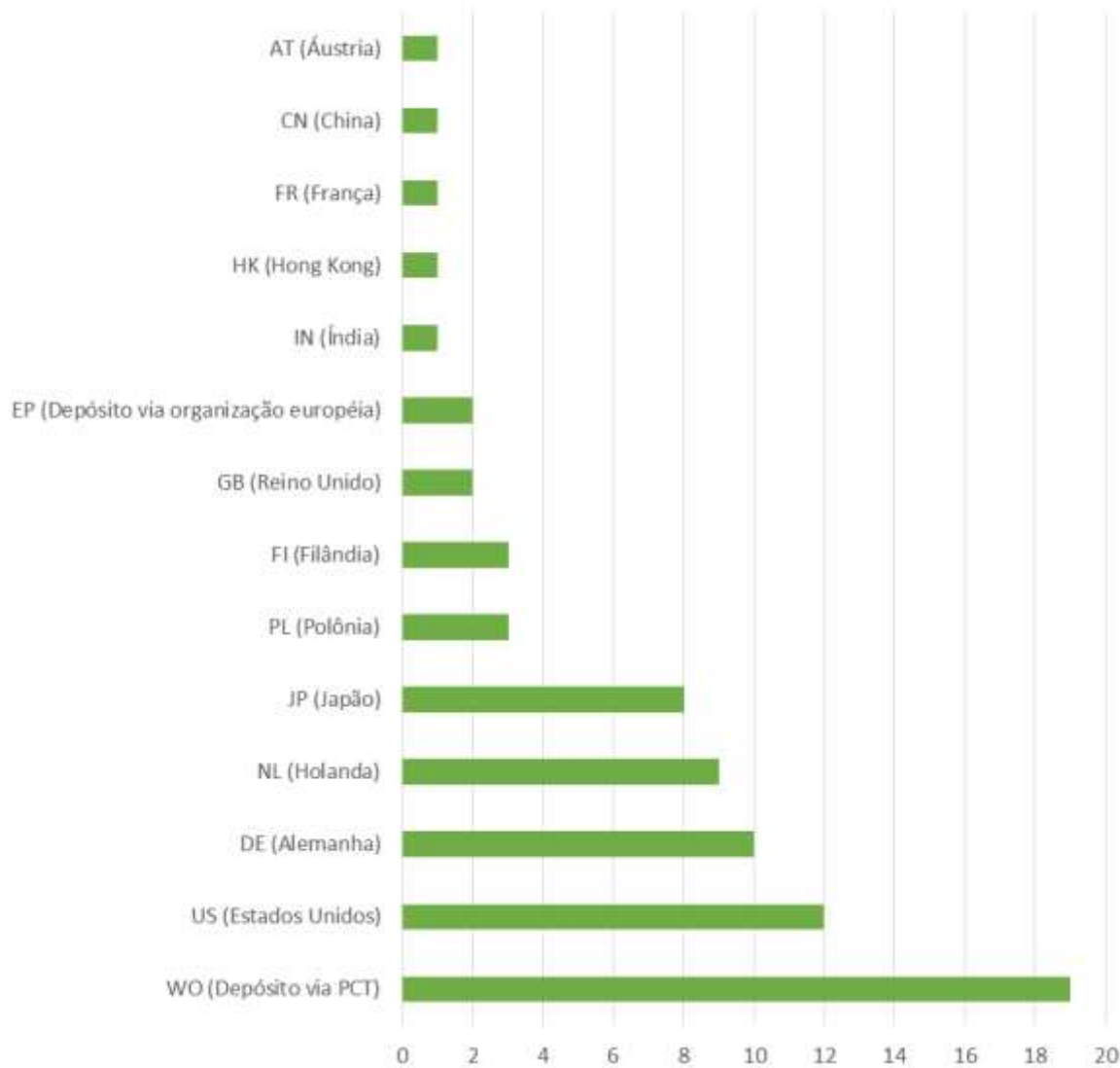


Fonte: (A) EPO (2016); (B) Web of Science (2016)

A Figura 3 apresenta os principais países os quais se originam as patentes, entre os anos de 1994 a 2014, sendo os maiores os Estados Unidos e a Alemanha. A falta de documentos a partir de 2015 se dá pelo fato de não se dispor de informações completas devido ao período de sigilo de patentes, que é de 18 meses. Os dados podem ser indicadores de que Estados Unidos e Alemanha se configuram como potenciais polos produtores e/ou pesquisadores do tema, o que deve atrair os olhares da comunidade científica para a produção intelectual futura desses países. Alemanha e Japão figuram entre os 10 países do mundo que mais investem em pesquisa, com investimentos da ordem de 2,8 % de seu Produto Interno Bruto – PIB, *ranking* este no qual o Brasil encontra-se apenas na 36ª posição (CALEIRO, 2014). Já em relação aos investimentos em educação, o Brasil encontra-se à frente de Estados Unidos e Alemanha no que se refere ao percentual do PIB destinado a tal fim, entretanto figura muito abaixo no *ranking* que mensura a qualidade da educação fornecida (PREVIDELLI, 2012). Estes dados são relevantes pois mostram que não bastam apenas recursos, mas também uma eficiente gestão dos mesmos para que tenham qualidade, além claro de incentivos

atrativos às indústrias que permitam viabilizar as pesquisas em desenvolvimento. A sinergia entre os aspectos citados pode contribuir para o Brasil vir a ser uma potência na área de líquidos iônicos para tratamento de biomassa, tipo de material que dispõe em abundância.

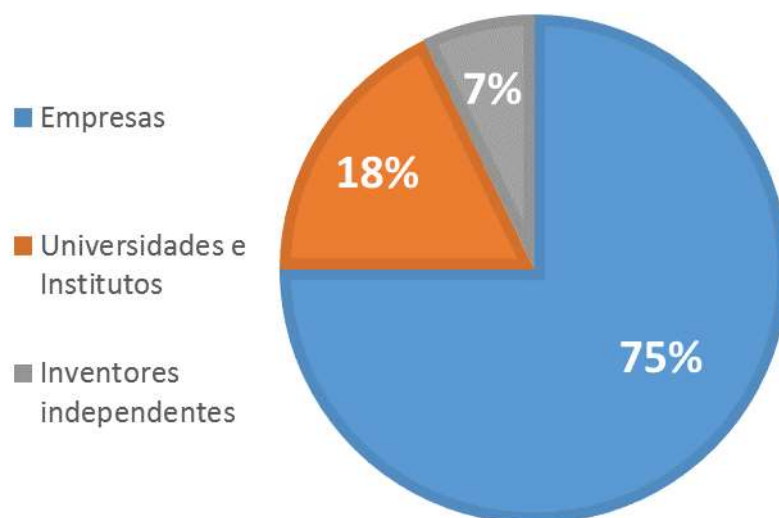
Figura 3 – Países que depositaram patentes



Fonte: EPO (2016)

A análise da Figura 4 revela uma tendência observada em outros artigos de prospecções tecnológicas, nas quais as empresas são o principal tipo de depositante.

Figura 4 – Titulares das patentes por setor da sociedade



Fonte: EPO (2016)

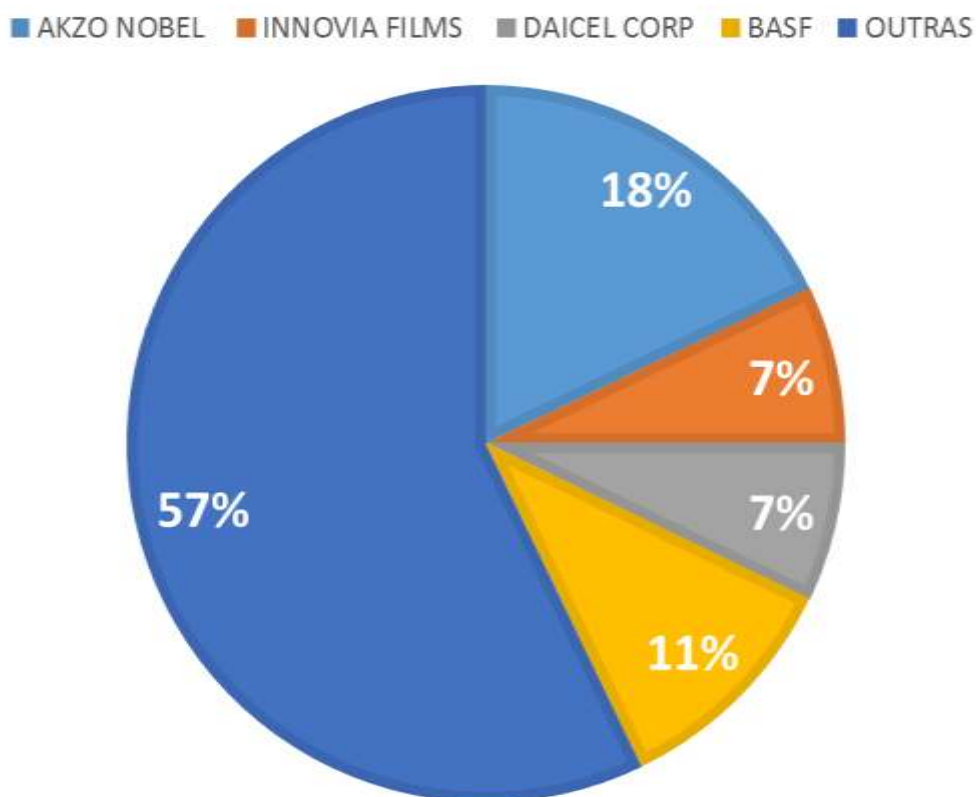
Neste trabalho, constatou-se que 75 % da propriedade intelectual pertence a empresas, seguido das universidades e institutos, com 18 %, e os inventores independentes com 7 %. Comparativamente, o maior aporte de capital e investimento de recursos das empresas no desenvolvimento de novos produtos justifica tal tendência. A quantidade de inventores independentes mostrou-se pouco expressiva, e o menor percentual para universidades mostra certo distanciamento entre estas e as empresas privadas do setor.

Uma avaliação do cenário das empresas depositantes de patentes na área pesquisada (Figura 5) revela que não há monopólio do setor, pelo contrário, a maior parcela das patentes, em torno de 57 %, é representada por uma variedade de empresas. Destacam-se, entretanto, as empresas AkzoNobel e Basf, que são holandesa e alemã, respectivamente, fato coerente com os dados mostrados na Figura 3. A AkzoNobel é uma empresa líder na fabricação de tintas, revestimentos e especialidades químicas, enquanto a Basf produz líquidos iônicos como insumos químicos, solventes e auxiliares em processos de separação. Tendo em vista que os líquidos iônicos são estratégicos para o negócio dessas organizações, justifica-se então um destaque no número de patentes depositadas.

Segundo documento oficial da AkzoNobel (2012, p. 22), sobre os seus investimentos, produtos desenvolvidos e áreas prioritárias, “os impulsionadores do crescimento incluem o investimento em infraestruturas (estradas, habitação, revestimentos), fertilizantes de culturas, matérias-primas renováveis, reduzido consumo de energia e água, crescimento populacional e emergentes (nanopartículas, líquidos iônicos, supracondutores)”. Cabe ainda destacar o pioneirismo

da empresa no desenvolvimento e divulgação científica de líquidos iônicos baseados em aminas como substratos, um dos sistemas mais estudados e aplicados atualmente (ROGERS et al., 2002).

Figura 5 – Empresas depositantes



Fonte: EPO (2016)

4. Conclusão

As tecnologias de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica com líquidos iônicos para obtenção de celulose e derivados são recentes e estão em crescimento. O Brasil, mesmo tendo grande potencial quantitativo em biomassa lignocelulósica, necessita de melhor gestão e maiores investimentos em pesquisa com líquidos iônicos para figurar entre os países que se destacam no setor. Os códigos da Classificação Internacional de Patentes que possibilitaram maior recuperação de informação foram D01F2/02 e C08B1/00, embora o número de artigos publicados tenha sido muito superior ao de patentes. Nestes, as empresas foram as que mais depositaram. O cenário de crescimento do setor é positivo, direcionando a atenção aos depósitos efetuados por Estados Unidos, Alemanha, Holanda e Japão, potenciais polos produtores e/ou pesquisadores do tema, o que deve atrair os olhares da comunidade científica para a produção intelectual futura desses países. As empresas que mais se destacaram com patentes envolvendo o tema foram a AkzoNobel, Innovia

Films, Daicel Corp e Basf. Os indicadores mostram que para a maturação da tecnologia ser alcançada, serão necessárias parcerias entre as universidades e empresas, através de intercâmbio de capital econômico e intelectual, uma vez que há certo descompasso entre evolução das publicações e depósitos de patentes. Os principais desafios para o amadurecimento das tecnologias de obtenção de celulose e derivados usando líquidos iônicos, conforme Reddy (2015), envolvem diminuição do seu custo, viscosidade, toxicidade, tolerância à presença de água, teor de sólidos e capacidade de recuperação e reciclagem.

Referências

ARVELA, P. M.; ANUNGWOM, J.; VIRTANEN, P.; SJOHOLM, R.; MIKKOLA, J. P. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids – A review. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p. 175-201, 2010.

AKZONOBEL. **AkzoNobel Fact File**, 56 p., 2012. Disponível em: < https://www.akzonobel.com/cn/system/images/AkzoNobel_FactFile_2012_tcm9-75865_tcm59-75928.pdf> Acesso em 18 abr. 2016.

BADGUJAR, K. C.; BHANAGE, B. M. Factors governing dissolution process of lignocellulosic biomass in ionic liquid: Current status, overview and challenges. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 2–18, 2015.

CALEIRO, J. P. **15 países que mais investem em pesquisa (e o Brasil em 36º)**. Exame, São Paulo, 13 mar. 2014. Disponível em: < <http://exame.abril.com.br/> >. Acesso em: 15 jun. 2016.

ESPACENET [Base de dados – Internet]. **European Patent Office**; 2016. Disponível em: < <https://worldwide.espacenet.com/>> Acesso em 16 mar. 2016.

GERICKE, M; FARDIM, P.; HEINZE, T. Ionic Liquids — Promising but Challenging Solvents for Homogeneous Derivatization of Cellulose. **Molecules**, v. 17, p. 7458-7502, 2012.

JÚNIOR, S. V.; SOARES, I. P. Análise química da biomassa – Uma revisão das técnicas e aplicações. **Química Nova**, v. 37, p. 709-715, 2014.

LAN, W.; LIU, C. F.; SUN, R. C. Fractionation of Bagasse into Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin with Ionic Liquid Treatment Followed by Alkaline Extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 8691–8701, 2011.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. “Green Chemistry” - Os 12 princípios da Química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, p. 123-129, 2003.

LU, J. G.; GE, H.; CHEN, Y.; REN, R. T.; XU, Y.; ZHAO, Y. X.; ZHAO, X.; QIAN, H. CO₂ capture using a functional protic ionic liquid by membrane absorption. **Journal of the Energy Institute**, in press, 2016.

MAHROVA, M.; PAGANO, F.; PEJAKOVIC, V.; VALEA, A.; KALIN, M.; IGARTUA, A.; TOJO, E. Pyridinium based dicationic ionic liquids as base lubricants or lubricant additives. **Tribology International**, v. 98, p. 82-93, 2016.

MASCIA, M., VACCA, A.; MAIS, L.; PALMAS, S.; MUSU, E.; DELOGU, F. Electrochemical deposition of Cu and Nb from pyrrolidinium based ionic liquid. **Thin Solid Films**, v. 571, p. 325-331, 2014.

- PAL, A.; YADAV, A. Binding interactions of anesthetic drug with surface active ionic liquid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 471-479, 2016.
- PELETEIRO, S.; RIVAS, S.; ALONSO, J. L.; SANTOS, V.; PARAJÓ, J. C. Utilization of Ionic Liquids in Lignocellulose Biorefineries as Agents for Separation, Derivatization, Fractionation, or Pretreatment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 8093-8102, 2015.
- PREVIDELLI, A. **Os gastos do Brasil com educação em relação ao mundo**. Exame, São Paulo, 21 nov. 2012. Disponível em: < <http://exame.abril.com.br/> >. Acesso em: 15 jun. 2016.
- REDDY, P. A critical review of ionic liquids for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **South African Journal of Science**, v. 111, p. 1-9, 2015.
- QUIJADA-MALDONADO, E.; MEINDERSMA, G. W.; HAAN, A. B. Ionic liquid effects on mass transfer efficiency in extractive distillation of water–ethanol mixtures. **Computers & Chemical Engineering**, v. 71, p. 210-219, 2014.
- ROGRIGUES, F. **Espectroscopia Raman de Líquidos Iônicos Imidazólicos: Interações Interiônicas, Organização Estrutural e Efeitos de Micro-Ambiente**. 2010. 172 f. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R.; VOLKOV, S. Green Industrial Applications of Ionic Liquids. **NATO Science Series**, v. 92, 2002.
- SEOUD, O. A. E.; KOSCHELLA, A.; FIDALE, L. C.; DOM, S., HEINZE, T. Applications of ionic liquids in carbohydrate Chemistry: a window of opportunity. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2629-2647, 2007.
- SPEZIALLI, M. G.; SINISTERRA, R. D. Busca de informações tecnológicas com base em dados de patentes: estudo de caso dos líquidos iônicos no Brasil. **Química Nova**, v. 38, p. 1132-1138, 2015.
- WEB OF SCIENCE [Base de dados – Internet]. 2016. Disponível em: < <https://webofknowledge.com> >. Acesso em 16 mar. 2016.
- ZAMORA, P. P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DÚRAN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v.20, p. 186-190, 1997.

Recebido: 22/07/2017

Aprovado: 19/06/2018