

POTENCIAL TECNOLÓGICO DO USO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS ATRAVÉS DA PROSPECÇÃO EM DOCUMENTOS DE PATENTE

POTENTIAL TECHNOLOGICAL OF THE USE OF CELLULOSE NANOCRYSTALS IN POLYMERS COMPOSITES THROUGH THE PROSPECTION IN PATENT DOCUMENTS

Paulo Leonardo Lima Ribeiro¹; Janice Izabel Druzian¹

¹Universidade Federal da Bahia – UFBA – Salvador/BA – Brasil

paulo.leonardo@ufba.br; druzian@ufba.br

Resumo

Os nanocristais de celulose (NCCs) têm sido avaliados e empregados de maneira crescente no desenvolvimento de compósitos poliméricos com sustentabilidade econômica, social e ambiental, em virtude das propriedades potenciais destes materiais. O presente artigo analisa a evolução temporal e o interesse das empresas e instituições em tecnologias associados aos NCCs, a partir de informações e indicadores extraídos de documentos de patentes no período de 1991 a 2014. Foi verificado o crescente patenteamento associado aos NCCs, com um expressivo aumento do número de empresas e instituições titulares das patentes, principalmente a partir da década de 2012, o que reflete a possível desconcentração do mercado nesse crescimento do interesse pelas tecnologias associadas aos NCCs. O Brasil, apesar da sua proeminência na produção de fibras naturais, possui pequena presença no patenteamento mundial. Também foi verificada a importância da análise de patentes para o acompanhamento da evolução das tecnologias e interesses, pela disponibilidade de informações públicas que podem ser transformadas em indicadores úteis para análise de tecnologia e mercado associados ao sisal ou a outras áreas tecnológicas.

Palavras-chave: *nanowhiskers, cristalitos, nanocompósito, bancos de dados de patentes.*

Abstract

The cellulose nanocrystals (CNCs) have been evaluated and employed increasingly in the development of polymer composites with economic, social and environmental sustainability, because of the potential properties of these materials. This article analyzes the evolution and the interest of companies and institutions in technology associated with the CNCs, from information and extracted indicators of patent documents from 1991 to 2014. It was found growing patenting associated with CNCs, with a significant increasing the number of companies and institutions holders of patents, mainly from the decade of 2012, reflecting the possible decentralization of the market in the growing interest in technologies associated with the CNCs. Brazil, despite its prominence in the production of natural fibers, has little presence in the global patenting. The

importance of patent analysis for the monitoring of evolving technologies and interests, the availability of public information that can be turned into useful indicators for technology analysis and market associated with sisal or other technology areas also has been verified.

Key-words: *nanowhiskers*, crystallites, nanocomposite, patent databases.

1. Introdução

Nas últimas três décadas, o uso de nanocristais de celulose (NCCs) como substitutos de partículas e fibras sintéticas em compósitos vem recebendo considerável atenção e investimentos em pesquisa, desenvolvimento e inovação (Scopel et al., 2013). Estas partículas têm despertado a atenção de indústrias de diferentes ramos como a de embalagens, agricultura, alimentícia, automobilística, aeronáutica, entre outras. Para essas destacam-se as aplicações que envolvem a utilização para embalagens flexíveis ou rígidas. Essas aplicações devem gerar num futuro próximo um grande interesse econômico nessas nanopartículas, que podem inclusive ser desenvolvidas a partir de resíduos provenientes da agroindústria como bagaço de cana, casca de arroz, polpa de eucalipto e palha de milho (Silva et al., 2009; Mesquita et al., 2011).

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo e contribui com grande parcela do total dos milhares de toneladas de biomassa lignocelulósicas que são produzidas de diferentes fontes, destacando-se como um grande produtor e exportador de celulose. Assim sendo, a pesquisa envolvendo o uso dos NCCs na preparação de nanocompósitos com polímeros biodegradáveis ajusta-se perfeitamente a um cenário onde é cada vez mais urgente a utilização sustentável de recursos naturais, abundantes no Brasil, de forma a desenvolver novos produtos provenientes de fontes renováveis e de baixo custo, agregando valor e gerando riquezas (Pereira et al., 2014).

NCCs, também reportados na literatura como *whiskers*, nanofibras, cristalitos ou cristais de celulose, são os domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados por meio de hidrólise ácida, e são assim denominados devido a suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento (Sousa Lima e Borsali, 2004; Habibi et al., 2010). Os NCCs apresentam natureza altamente cristalina, renovável e atóxica, e assemelham-se, morfológicamente à minúsculas agulhas, com pelo menos uma dimensão igual ou inferior a 100 nm (Flauzino Neto et al., 2013; Kaboorani e Riedl, 2015). Segundo Azzam et al. (2010) e Habibi et al. (2010), os NCCs, quando isolados, têm sido avaliados como material de reforço em matrizes poliméricas pelo seu potencial em melhorar as propriedades mecânicas, ópticas, dielétricas, dentre outras, dessas matrizes. Entretanto, a natureza hidrofílica dos NCCs limita a sua aplicação em polímeros hidrofóbicos. Deste modo, a modificação de superfície, ou funcionalização dos materiais celulósicos é fundamental para a compatibilização com os polímeros estruturalmente apolares (Kaboorani et al., 2012).

As pesquisas sobre NCCs em matrizes poliméricas de compósitos desenvolvidas recentemente incluem, por exemplo, o uso de NCCs de eucalipto em quitosana (Mesquita et al.,

2012), a preparação de nanocompósitos à base de amido de milho plastificado com glicerol e reforçado com NCCs (Angles e Dufresne, 2000), a incorporação de NCCs modificados com isocianato de *n*-octadecila em PCL (Hassan et al., 2012), dentre outros.

Para o desenvolvimento de novos compósitos que utilizam NCCs na composição e seus processos, é importante conhecer os casos existentes e o desempenho de produtos e rotas de processamentos. Dado o crescente volume de informações e conhecimentos e a maior facilidade de acesso aos mesmos, torna-se cada vez mais necessário o uso de procedimentos e fontes de informações e conhecimentos que auxiliem a tomada de decisão, por exemplo, mediante técnicas de prospecção tecnológica (Antunes et al., 2000). Dentre as técnicas prospectivas, a análise de patentes é particularmente importante pela disponibilidade de bases de dados eletrônicas públicas de abrangência mundial, pela grande retrospectiva temporal, e pelas patentes conterem detalhes sobre as invenções e sobre as tecnologias descritas nas mesmas, sendo que na maioria dos casos (aproximadamente 70%) as informações contidas não são encontradas em nenhuma outra fonte de informação (Scopel et al., 2013)

O objetivo do estudo é entender a dinâmica do patenteamento relacionado ao uso de NCCs em compósitos, incluindo os interesses das empresas e instituições, a partir das patentes e suas classificações. Pretende-se também identificar os principais países e instituições detentores de documentos de patentes, os principais assuntos tecnológicos baseados em classificações e a evolução temporal do sistema de patentes que envolve NCCs.

2. Metodologia

A prospecção foi realizada no Banco Europeu de Patentes, o Espacenet® em abril de 2015. A princípio, mapeou-se a aplicação de NCCs em compósitos pelo território mundial a partir da seleção dos quatro principais códigos que se referem à celulose, NCCs e suas aplicações (Tabela 1). A base de dados escolhida foi a *International Patent Classification* (IPC) que é uma base mundial de acesso livre usualmente selecionada para prospecções tecnológicas.

Ao analisar os resultados, observou-se que os documentos de depósitos de NCCs estão mais concentrados no código C08L1/00, que consiste principalmente na produção, processamento e composição de celulose. O subcódigo selecionado está inserido no código C08 na área de Química que, por sua vez, se refere aos compostos orgânicos macromoleculares, sua preparação, fabricação e/ou tratamento de fios artificiais, fibras, cerdas ou fitas.

Foram encontrados 38664 registros de documentos relevantes referente ao código C08L1/00 selecionado (Tabela 1), os quais, após a eliminação das duplicidades, patentes depositadas neste

escritório converteu-se em 35123. No entanto, é importante inferir que o programa Espacenet® disponibiliza, apenas, as 500 últimas patentes relacionadas ao estudo de pesquisa, deste modo estes documentos serviram de base para a confecção de um banco de dados, construído para possibilitar a análise das patentes e a determinação das tendências tecnológicas no setor de NCCs.

A fim de levantar o conjunto de informações sobre as tecnologias patenteadas, cada um dos documentos foi analisado e deles extraídas as informações mais relevantes que descrevem o invento, o que gerou um número de dados capaz de diagnosticar, com boa confiabilidade, os países e instituições detentores da tecnologia, a evolução anual por ano de depósitos de documentos, os principais detentores por país e as principais aplicações de NCCs mundialmente patenteadas.

Tabela 1 - Especificação dos códigos da Classificação Internacional de Patentes.

CÓDIGOS	ESPECIFICAÇÃO
C08B15/02	Oxigelulose, hidrogelulose, hidratorgelulose e gelulose microcristalina
C08L1/00	Composição e modificação de gelulose e derivados
C08L1/02	Gelulose, gelulose modificada
C08L1/04	Oxigelulose, hidrogelulose e gelulose microcristalina

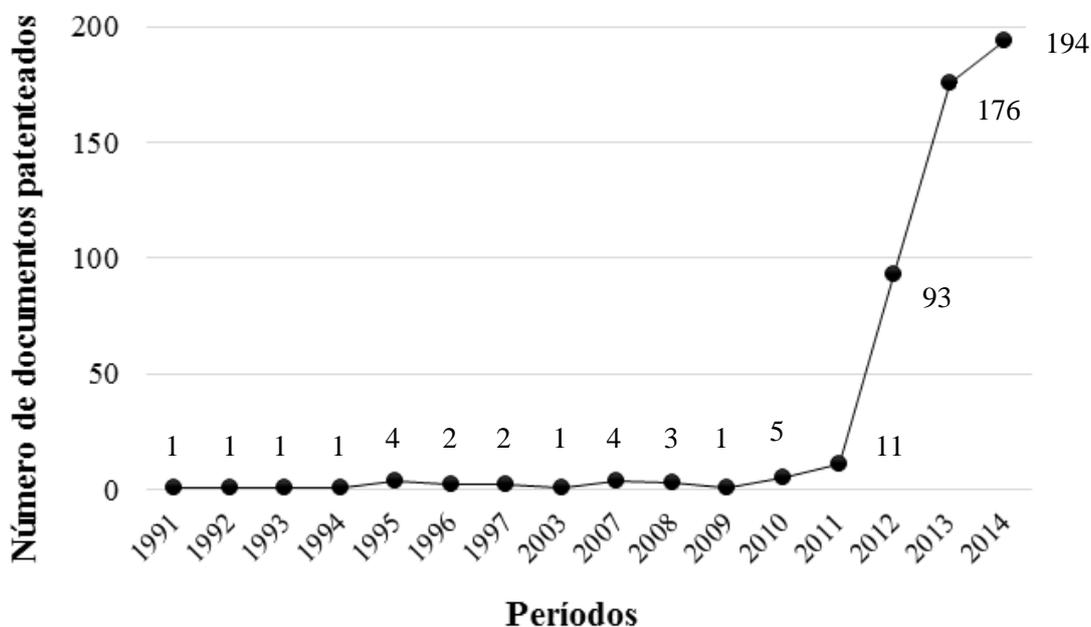
Fonte: Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (2013).

3. Resultados e discussão

Os depósitos dos quinhentos últimos e mais recentes documentos de patentes relacionados aos NCCs no período de 1991 (primeiro registro) até o ano de 2014 são indicados na Figura 1. Pode-se verificar que nas duas décadas posteriores ao primeiro registro, ou seja, de 1991 a 2011, depositou-se um valor máximo de 11 patentes, no que concerne ao tema de estudo. Contudo, a partir da década de 2012 nota-se uma tendência potencial ao crescimento, com um registro máximo de 194 patentes em 2014, o quê denota a emergência da tecnologia de NCCs envolvida no setor industrial.

A análise do banco de dados no que diz respeito aos países nos quais se originaram as tecnologias patenteadas, revelam que esta se encontra concentrada nos países mais desenvolvidos, sendo que o cenário é largamente dominado pela China, de onde provém cerca de 52% do total de documentos pesquisados. O Japão, Estados Unidos e a Coreia do Sul vem a seguir, com cerca de 16, 15 e 4%, respectivamente. Três países europeus apresentam uma quantidade significativa de patentes, a Finlândia, Alemanha e Grã-Bretanha, com cerca de 7% do total. Os demais países do mundo, 11 no total, somados atingem 5% das patentes; cabe ressaltar que mesmo dentro deste grupo, os documentos originários de países periféricos são minoria. O Brasil, por exemplo, está inserido com apenas dois documentos. A Figura 2 sumaria estes dados.

Figura 1 - Evolução do patenteamento associado aos NCCs na Base Européia.



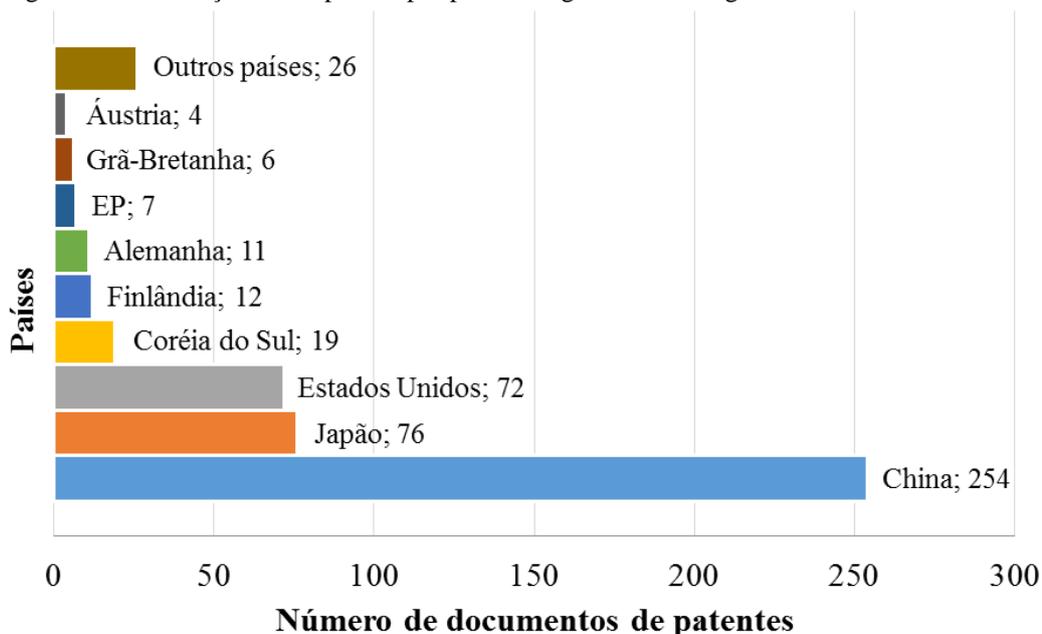
Fonte: Autoria própria (2015).

O resultado da análise dos detentores de tecnologia revela que estes estão divididos em empresas, universidades, pessoas físicas e institutos de pesquisa como indicado na Figura 3. Verifica-se um total de 440 titulares depositantes, dentre os quais os 10 principais somam 12% dos documentos de patentes, indicando desconcentração do patenteamento em termos de titularidade. Neste contexto, nota-se que o cenário é largamente dominado por seis maiores detentoras, a FPInnovations, com 8; a UPM Kymmene com 7; a Dainipon, com 6; a Mitsubishi Chemical, a Chemiedaser e a Covidien, com 5 cada, detendo deste modo 48% de toda a tecnologia da indústria de celulose e NCCs. As patentes depositadas pela empresa canadense FPInnovations, por exemplo, concentram-se fortemente na área de fabrico e tratamento de filmes e nanoestruturas de celulose, de

códigos C08J e B82Y, respectivamente. Já a multinacional UPM Kymmene está voltada para o desenvolvimento de fibras, micro e nanocristalitos de celulose para fins de reforço de matrizes poliméricas sintéticas e naturais biocompatíveis.

A partir dos arquivos prospectados, nota-se a importante presença de universidades e institutos como titulares, que em conjunto totalizam 114 documentos de patentes (inferior ao das empresas isoladamente), 60% dos quais ainda estão no período de vigência. O patenteamento acadêmico no que concerne aos NCCs é bastante recente, com início em 2012, envolvendo principalmente universidades e institutos da China (Universidade de Tecnologia do Sul da China e Instituto de Tecnologia Harbin) e da Coréia do Sul (Universidade Nacional de Kyungpook), como mostrado na Figura 3. O Brasil insere-se no cenário tecnológico de patentes envolvendo NCCs perante somente duas instituições, a Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), sendo um documento patenteado em cada uma destas.

Figura 2 - Distribuição dos depósitos por país de origem da tecnologia de NCCs.

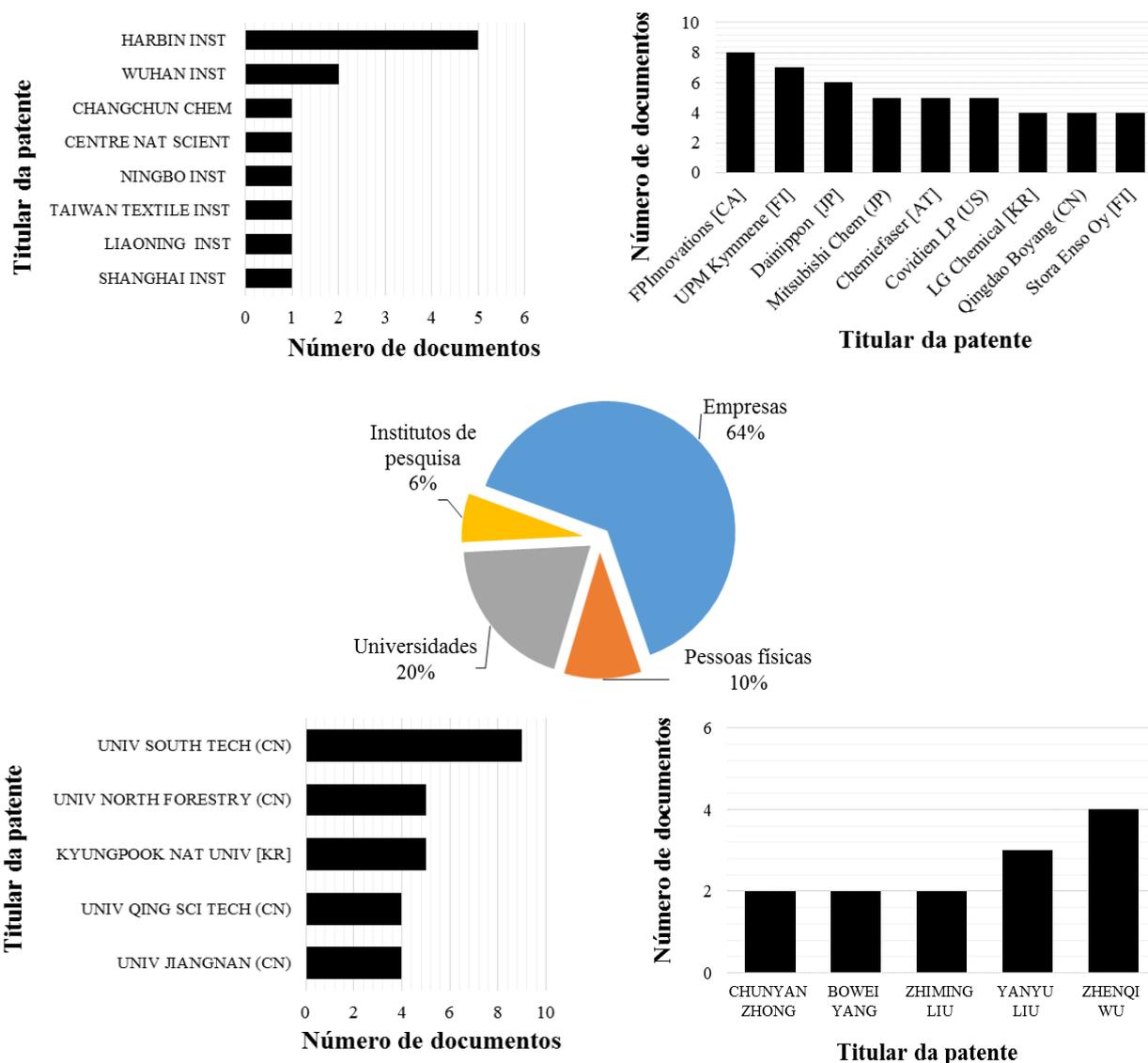


Fonte: Autoria própria (2015).

Entre os inventores que mais detém patentes na área de produção, processamento e modificação de NCCs estão os originários da China, Japão, Estados Unidos e Grã-Bretanha, com produção de 44 documentos (Figura 3). Entre estes, os chineses Zhenqi Wu e Yanyu Liu destacam-se no processo de registro de patentes relacionadas aos métodos de preparação, modificação e caracterização de nanopartículas, e a aplicação destas em matrizes poliméricas quimicamente compatíveis.

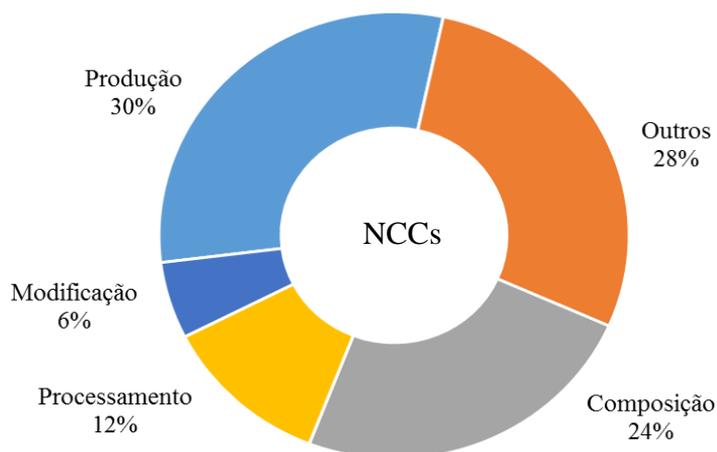
Os itens verificados em cada um dos documentos de patentes permitem gerar as tendências de patenteamento que se aplicam aos NCCs como reforço de compostos poliméricos, sendo representativos as etapas de produção, composição físico-química, processamento e modificação química (Figura 4). Os principais processos de produção de NCCs abrangidos no patenteamento estão relacionados à hidrólise ácida das estruturas lignocelulósicas de fibras vegetais como o eucalipto, algodão e sisal. No que concerne às modificações moleculares de nanopartículas, destaca-se a oxidação catalítica, mecânica e iônica, as quais estão aplicáveis ao processamento destes nanomateriais a partir do desenvolvimento por *casting* e/ou extrusão de compósitos termoplásticos e embalagens flexíveis, as quais são especialmente úteis em aplicações industriais alimentícias, farmacêutica e médicas.

Figura 3 - Principais empresas, universidades, institutos e pessoas físicas depositantes de documentos de patentes na área de NCCs.



Fonte: Autoria própria (2015).

Figura 4 - Principais tendências de patenteamento referentes aos NCCs.



Fonte: Autoria própria (2015).

4. Conclusões

A análise de patentes assc NCCs NCCs, realizada entre 1991-2014, permitiu verificar a importância crescente e emergente deste material na área de reforço de compósitos poliméricos, assim como o grande interesse dos países desenvolvidos como China, Japão e Estados Unidos como os maiores depositantes na área. Enquanto isso, o Brasil detém apenas a 16ª posição no patenteamento.

Seis grandes empresas estrangeiras, dentre as quais destacam-se as canadenses e japonesas, são os principais depositantes mundiais de patentes de NCCs, enquanto que nenhuma empresa de origem brasileira se encontra entre os 10 principais titulares mundiais. Há também uma importante presença de universidades e institutos de pesquisa no patenteamento mundial em sisal, principalmente da China e Japão, indicando oportunidade para cooperação universidade-empresa na pesquisa e desenvolvimento, o que já vem ocorrendo inclusive no Brasil na Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho e a Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo.

A metodologia de análise de patentes utilizada se mostrou uma importante ferramenta para a análise e acompanhamento da evolução de tecnologia e de interesses de mercado de empresas e instituições em relação aos NCCs. As informações presentes nas patentes e nos seus registros em bases de dados são públicas e podem ser transformadas em indicadores estratégicos para a análise concorrencial, das características de tecnologias, das oportunidades e ameaças, das organizações e pesquisadores relevantes e outros aspectos associados ao assunto tecnológico focalizado.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (Edital 04/2008, Rede NANOBIOTEC-Brasil), e REDE/FAPESB (2755/2013) (Edital 011/2013, intitulado "Formação e articulação da rede de investigação e inovação no estado da Bahia para desenvolver embalagem biodegradável" pelo apoio financeiro no desenvolvimento desta pesquisa.

Referências

ANGLES, M.N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. **Macromolecules**, v. 34, n. 9, p. 2921–2931, 2000.

ANTUNES, A.M.S.; GIANNINI, R.G.; BORSCHIVER, S. Tendências tecnológicas de polietilenos e polipropileno através da prospecção em documentos de patente nos Estados Unidos e Europa – 1990/1997. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 56–63, 2000.

AZZAM, F.; HEUX, L.; PUTAUX, J. L.; JEAN, B. Preparation by Grafting Onto, Characterisation and Properties of Thermally Responsive Polymer-Decorated Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 3652–3659, 2010.

de MESQUITA, J.P.; DONNICI, C.L.; TEIXEIRA, I.F.; PEREIRA, F.V. Bio-based nanocomposites obtained through covalent linkage between chitosan and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymer**, v. 90, p. 210–217, 2012.

FLAUZINO NETO, W.P.; SILVÉRIO, H.A.; DANTAS, N.O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480–488, 2013.

HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479–3500, 2010.

HASSAN, M.L.; BRAS, J.; HASSAN, E.A.; FADEL, S.M. DUFRESNE, A. Polycaprolactone/modified bagasse whisker nanocomposites with improved moisture-barrier and biodegradability properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 2, p. 10–19, 2012.

Instituto Nacional de Propriedade Industrial - INPI. Importância da Informação Tecnológica. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/menu-esquerdo/informacao/pasta_oque-new-version/index_html/impressao_view>. Acesso em: 20 abril de 2015.

KABOORANI, A. RIEDL, B. Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 45–55, 2015.

KABOORANI, A.; RIEDL, B.; BLANCHET, P.; FELLIN, M.; HOSSEINAEI, O.; WANG, S. Cellulose nanocrystal (CNC): a renewable nano-material for wood adhesives. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 1829–1837, 2012.

MESQUITA, J.P.; PATRICIO, P.S.; DONNICI, C.L.; PETRI, D.F.S.; OLIVEIRA, L.C.A.; PEREIRA, F.V. Hybrid layer-by-layer assembly based on animal and vegetable structural materials: multilayered films of collagen and cellulose nanowhiskers. **Soft Matter**, v. 7, p. 649–660, 2011.

PEREIRA, F.V.; PAULA, E.L.; MESQUITA, J.P.; LUCAS ALMEIDA, A.; MANO, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1209-1219, 2014.

SCOPEL, F.; GREGOLIN, J.A.R.; FARIA, L.I.L. Tendências tecnológicas do uso do sisal em compósitos a partir da prospecção em documentos de patentes. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 514–520, 2013.

SILVA R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661–667, 2009.

SOUZA LIMA, M.M.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, p. 771–787, 2004.

Recebido: 15/10/2015

Aprovado: 07/10/2016