

TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS CONTENDO NANOCELULOSE

Jamerson C. Oliveira¹; Cleidiane de Souza Miranda¹; Janice I. Druzian¹; Nadia M. José¹

¹Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, Brasil. (jamersonoliveira1@hotmail.com)

Rec.: 06.07.2014. Ace.: 26.07.2014

RESUMO

A associação entre tecnologias avançadas, como a nanotecnologia, e rejeitos industriais ou da agricultura é de interesse crescente por parte das universidades e empresas. A diversidade das fontes de biomassa, bem como seu potencial energético, contribui para o vasto campo de aplicação e estimula a pesquisa com esses materiais. Apesar de ser um dos constituintes das fibras vegetais estruturalmente bem conhecido e com uma gama de aplicações industriais, a celulose tem ganhado mais espaço na área de nanocompósitos apenas em anos mais recentes. O presente trabalho objetiva prospectar as patentes de nanocompósitos de celulose, na base mundial e nacional, e dentro dos resultados obtidos verifica qual a tendência dos compósitos de nanocelulose utilizados como reforço de matrizes poliméricas.

Palavras chave: Nanocompósito; Celulose; Nanocelulose; Polímero.

ABSTRACT

The interest about advanced technology, as the nanotechnology, associated with industrial or agricultural waste, is growing among universities and companies. The diversity of biomass sources, as well as their energy potential, contributes to their vast application fields and stimulates research with these materials. Although cellulose is a constituent of plant fibers structurally well-known and with lots of industrial application, it has been studied in the nanocomposite area only in recent years. The present work prospects patents of cellulose nanocomposites, in the world and national bases, and within the results concludes a strong tendency of nanocellulose composites used as reinforcement in polymeric matrices.

Keywords: Nanocomposite; cellulose; nanocellulose; polymer.

Área Tecnológica: Produtos Naturais; Nanotecnologia.

INTRODUÇÃO

Existe um interesse crescente na substituição dos materiais convencionais por aqueles de menor impacto ambiental. Os obstáculos para o desenvolvimento dessa área encontram-se, geralmente, no alto custo e nas propriedades desses novos materiais. Na ciência dos polímeros e materiais compósitos a utilização de componentes em escala nanométrica revela uma eficiência bastante abrangente, permitindo sua aplicação em diversos campos, tais como: utilização como reforço mecânico, melhoria das propriedades de barreira, biossensores, entre outros (SONG; NI; KOKOT, 2013; OLKHOV; JURKOWSKI, 2007).

A grande disponibilidade, baixos peso e custo fazem das fibras naturais um material de considerável aplicabilidade para a utilização em compósitos (MIRANDA et al., 2012; PATRA et al., 2013). O fracionamento das fibras e a utilização dos seus constituintes tem se mostrado um importante campo para pesquisa. Dentro desse campo, a nanocelulose possui considerável potencial de utilização como reforço em polímeros, devido à obtenção de razões de aspecto comparáveis àquelas conseguidas com materiais sintéticos (GARCIA; LAGORAN, 2010; BRAUN; DORGAN; HOLLINGSWORTH, 2013).

Esta prospecção tem por objetivo levantar as patentes relacionadas à nanocelulose, e dentro delas realizar um filtro de quantas englobam a utilização desta em matrizes poliméricas.

Inicialmente, foi realizada uma busca genérica sobre o tema utilizando-se palavras-chave tais como: nanocompósito e nanopartícula. Como os resultados foram muitos e em sua maioria fora do eixo da pesquisa, foi feito o refinamento desta com palavras mais ligadas ao tema central, tais como celulose e nanocelulose, associando estas a palavras mais genéricas como compósito e nanocompósito.

A Tabela 1 mostra o resultado obtido, em número de patentes depositadas, para cada banco de dados pesquisado. Para realizar a pesquisa das patentes foram utilizados dois bancos de dados: Espacenet – European Patent Office – e INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial. As palavras foram utilizadas em inglês, tais como na Tabela 1, para o Espacenet e em português para a pesquisa no banco de dados do INPI.

O Espacenet oferece a possibilidade de pesquisa por classificação de área. O tema de interesse da pesquisa encontra-se sob o código B82Y30. Esse código refere-se a: Nanotechnology for materials or surface science, eg. nanocomposites (Nanotecnologia para materiais ou ciência de superfície, ex. nanocompósitos). Esse código foi utilizado de forma conjunta com a palavra celulose (cellulose) para a pesquisa das patentes para a base de dados EPO. Os dados do INPI foram tratados analisando-se a soma dos resultados das combinações de palavras: nanocelulose, celulose e nanocompósito, e nanofibra e celulose.

Tabela 1 - Pesquisa de patentes por palavras-chave.

Palavras chave	EP	INPI
Nanoparticle	12944	40
Nanocomposite	5061	53
Cellulose B82Y30	62	-
Cellulose nanocomposite	44	3
Nanocellulose	39	4

Tabela 1 - Pesquisa de patentes por palavras-chave.

Palavras chave	EP	INPI
Nanocellulose composite	9	0
Nanowhisker*	20	1
Nanowhisker composite	1	0
Total	18180	101

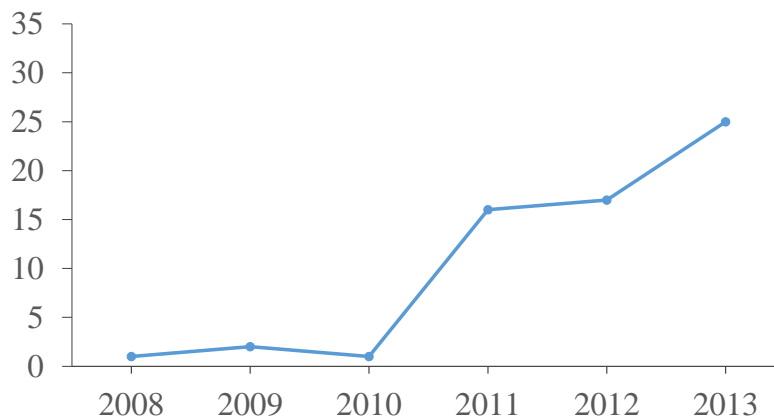
*Em português foi utilizado: nanofibra e celulose.

Fonte: Autoria própria, 2014.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi feita a análise com o resultado obtido para a pesquisa com o código B82Y30 e celulose, pois este obteve um número mais significativo de patentes (62), para a base de dados da EPO. Através desta análise foi perceptível que o interesse pela produção de nanocompósitos de celulose tem crescido substancialmente nos últimos anos, o que pode ser verificado através da Figura 1.

Figura 1 - Evolução anual de patentes depositadas

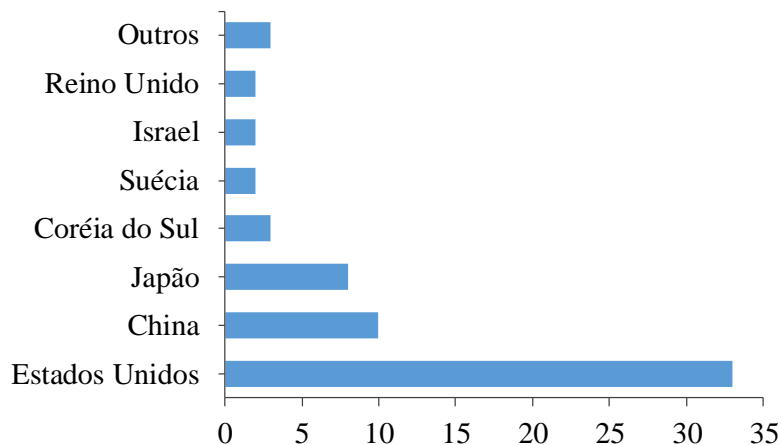


Fonte: Autoria própria, 2014.

Pode também ser observado que o interesse pela proteção industrial do tema é relativamente recente, pois a patente mais antiga é do ano de 2008 e apenas a partir de 2010 que houve um crescimento significativo do número de depósitos.

Com relação à distribuição dos países detentores dessas patentes os Estados Unidos destacam-se de forma significativa, possuindo mais da metade do total (33), a China (10) e o Japão (7) ocupam o segundo e terceiro lugar, respectivamente. A Figura 2 mostra a distribuição das patentes por países. A categoria outros refere-se a: Canadá (1), Finlândia (1) e França (1).

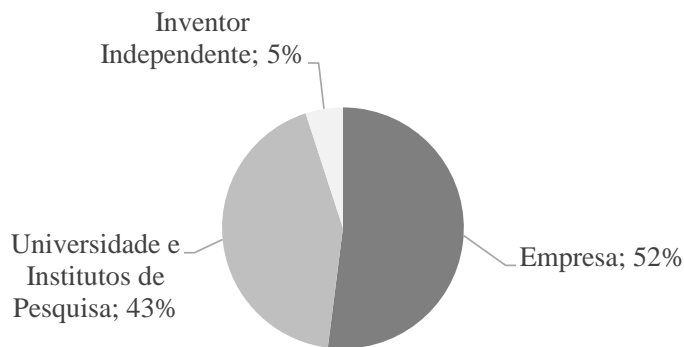
Figura 2 - Patentes depositadas por país



Fonte: Autoria própria, 2014.

Com relação ao tipo de inventor realizou-se a classificação em três categorias: Empresas, inventor independente e Universidades e Institutos de pesquisa. A categoria de empresas refere-se às companhias de razão jurídica de direito privado que buscam desenvolver produtos/técnicas com objetivos comerciais mais diretos e rápidos. Universidades e Institutos são geralmente órgãos governamentais. Os inventores independentes são pessoas físicas que, geralmente, participaram do processo de invenção e depositaram a patente de forma completamente independente. A Figura 3 resume os resultados obtidos.

Figura 3 - Classificação das patentes por tipo de depositante

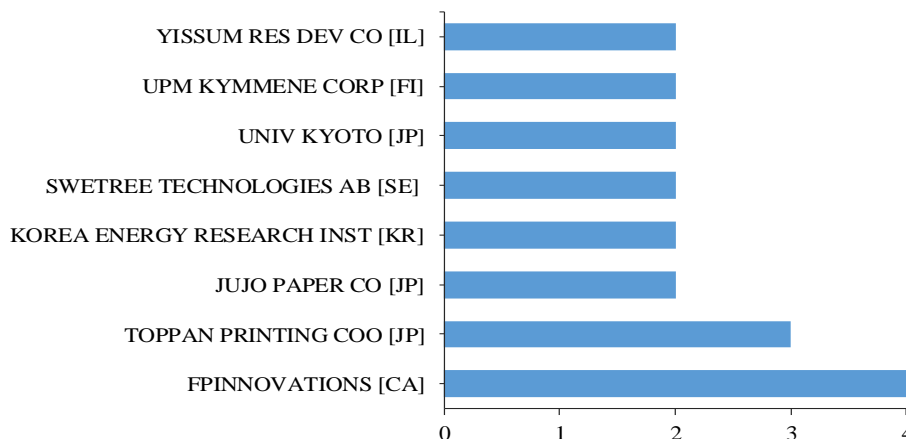


Fonte: Autoria própria, 2014.

Pela Figura 3 conclui-se que mais da metade das patentes prospectadas pertencem às empresas. Esse cenário é justificável pelo fato da preocupação que existe das grandes companhias em garantir a proteção de seus processos e possíveis novos produtos. Como os materiais de fontes renováveis e abundantes, como é o caso da celulose e conseqüentemente da nanocelulose, são vistos como possíveis substituintes da tecnologia atual o esforço da pesquisa de várias multinacionais tem sido voltado a esse

tipo de material. Dentro dessa prospecção foi possível verificar com clareza esses argumentos visto que não somente empresas voltadas ao processamento de celulose e/ou suas fontes, mas também outras de maior nicho de mercado, tais como DOW, BASF, PIONEER e SAMSUNG, também depositaram patentes relacionadas ao tema. A participação da academia e institutos também é muito relevante. Como as tecnologias relacionadas à nanocelulose estão em fase inicial, esses órgãos ainda podem contribuir bastante para a maturação dessa e pela Figura 3 pode-se perceber que essa importância não tem sido desmerecida. Portanto, é perceptível que os nanocompósitos de celulose margeiam tanto os interesses da academia quando das empresas, mostrando um percentual bem próximo entre as duas categorias. Esse argumento é confirmado ao analisar a Figura 4, que mostra os depositantes que possuem mais de uma patente.

Figura 4 - Maiores depositantes de patentes



Fonte: Autoria própria, 2014.

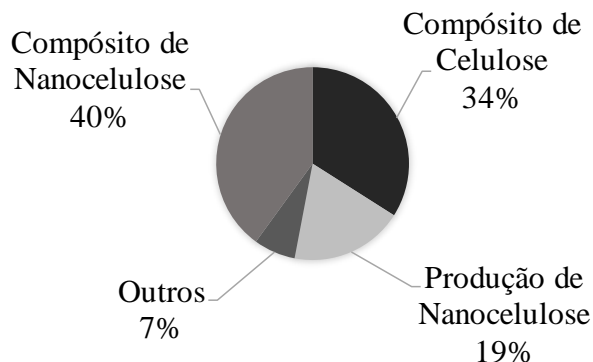
Pela análise da Figura 4 é perceptível que as empresas que mais possuem patentes são de território canadense ou japonês. Existe apenas uma patente depositada no Canadá, apesar desse possuir o maior número de depósitos, isso ocorre porque as patentes da empresa FPINNOVATIONS estão depositadas em território americano.

A afirmação de que o interesse pelos nanocompósitos de celulose é compartilhado entre empresas e universidades torna-se evidente com a amostra dos maiores depositantes, pois três deles são universidades/institutos enquanto seis são empresas.

Entretanto, nem todas as patentes pertencentes ao código B82Y30 (com a palavra *celulose*) realmente estão relacionadas a compósitos com nanocelulose.

Com o filtro executado dessa forma, os nanocompósitos de celulose (acetato de celulose e nanocarbono, por exemplo) ou métodos de produção da nanocelulose também estão sendo contabilizados. Através de uma divisão por abordagem podemos identificar os principais objetos de estudo dessas patentes e filtrar os resultados para encontrar as patentes de nanocelulose incorporada a matrizes poliméricas, as quais o presente trabalho se propõe prospectar.

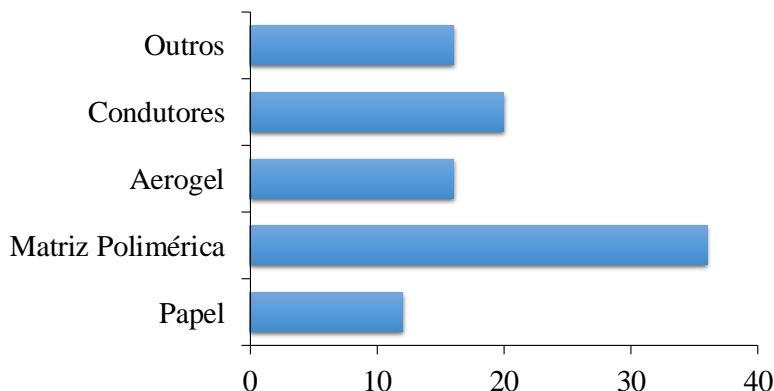
Figura 5 - Tipo de abordagem das patentes depositadas



Fonte: Autoria própria, 2014.

Pela Figura 5 é possível perceber que a maioria das patentes prospectadas está relacionada aos compósitos de nanocelulose (25). Para os compósitos de celulose a maior parte das patentes é referente ao uso de celulose modificada ou microcristalina como suporte para nanometais. Dentro do universo de interesse dos compósitos de nanocelulose pode ser realizada uma divisão segundo a aplicação dada a esses materiais (Figura 6).

Figura 6 - Categorias de aplicação



Fonte: Autoria própria, 2014.

Pela análise da Figura 6 percebe-se que existe uma distribuição significativa das aplicações dadas à nanocelulose. Vinte por cento das patentes pesquisadas dizem respeito à nanocelulose utilizada como estrutura de reforço e/ou matriz para materiais condutores. Dezesesseis por cento estão relacionadas à aplicação de nanocelulose como aerogéis, sintetizadas geralmente através de freeze-drying (HEATH; THIELEMANS, 2012). Doze por cento dizem respeito à utilização de nanocelulose em folhas de papel. Outras aplicações da nanocelulose incluem: deposição em superfície (1), suporte catalítico (1), fluido refrigerante (1) e filtros para cigarro (1).

Ainda observando a Figura 6 percebe-se que a maioria das patentes pesquisadas diz respeito aos compósitos de nanocelulose com matrizes poliméricas, com um total de nove patentes. Diferentes

matrizes poliméricas são utilizadas, como por exemplo: PLA, PHEMA, resina poliolefínica, entre outras.

Como foram poucas as patentes resultantes da pesquisa na base de dados do INPI (8 patentes), esses resultados vão ser mostrados em forma de Tabela com as informações mais relevantes, Tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2 - Resultados da prospecção no INPI para as palavras-chave: nanocompósito e celulose

Patente	Ano	Depositante	Tema
PI 1101640-0 A2	2011	Inventores independentes	Compósito de celulose
BR 11 2012 020514 5	2011	FPINNOVATIONS [CA]	Compósito de nanocelulose
BR 11 2012 0197703	2011	FPINNOVATIONS [CA]	Compósito de nanocelulose

Fonte: Autoria própria, 2014.

Tabela 3 - Resultados da prospecção no INPI para as palavra chave: nanocelulose.

Patente	Ano	Depositante	Tema
BR 11 2012 0091417	2010	BASF SE [DE]	Compósito de nanocelulose
PI 1006335-8 A2	2010	UNICAMP	Produção de nanocelulose
PI 0906117-7 A2	2009	Inventores independentes	Produção de nanocelulose
PI 0911507-2	2009	INNVENTIA AB [SE]	Produção de nanocelulose

Fonte: Autoria própria, 2014.

Tabela 4 - Resultados da prospecção no INPI para as palavras-chave: nanofibra e celulose.

Patente	Ano	Depositante	Tema
BR 11 2013 010377 9	2011	UPM-KYMMENE CORP. [FI]	Produção de nanocelulose

Fonte: Autoria própria, 2014.

Também através da base de dados do INPI o tema em pesquisa mostrou-se bastante recente com as patentes depositadas no período entre 2009 e 2011 com uma tendência crescente no número de depósitos por ano. O Brasil possui três patentes depositadas, mas todas elas relacionadas à produção de nanocelulose ou a nanocompósitos de celulose, nenhuma delas dentro do objetivo específico desse trabalho. É interessante observar que todas as patentes de empresas são estrangeiras e que todas elas foram contabilizadas durante a pesquisa na base de dados da EPO. A empresa com maior número de depósitos de patentes no Brasil também é a FPINNOVATIONS (2), confirmando o resultado obtido para a pesquisa em escala mundial.

CONCLUSÃO

Como observado, compósitos de nanocelulose é um tema extremamente recente. O campo de exploração ainda é bastante amplo e o Brasil ainda não domina a tecnologia. Compósitos de nanocelulose com matrizes poliméricas ainda podem ser largamente estudados e as possíveis combinações entre as fontes de obtenção de nanocelulose e características da matriz torna bastante amplo o universo de possibilidades de desenvolvimento dessa tecnologia.

REFERÊNCIAS

BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; HOLLINGSWORTH, L. Supra-Molecular EcoBioNanocomposites Based on Polylactide and Cellulosic Nanowhiskers: Synthesis and Properties. **Biomacromolecules**, v. 13, p. 2013-2019, 2013.

GARCIA, M. D.; LAGORAN, J. M. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. **Cellulose**, v. 17, p. 987-1004, 2010.

HEATH, L.; THIELEMANS, W. Cellulose nanowhisker aerogels. **Green Chemistry**, v. 12, p. 1448–1453, 2012.

MIRANDA, C. S.; FIUZA, R. P.; OLIVEIRA, J.; CARVALHO, R. F.; GUIMARÃES, D. H.; JOSÉ, N. M. Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Composites Developed from Glycerol and Dicarboxylic Acids Reinforced with Piassava Fiber. **Macromolecular Symposia**, v. 319, p. 74-82, 2012.

OLKHOV, Y. A.; JURKOWSKI, B. Effect of fullerenes on the structure and properties of linear and crosslinked polyesterurethane ureas. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 1431-1442, 2007.

PATRA, A.; BISOYI, D. K.; MANDA, P. K.; SINGH, A. K. Electrical and mechanical properties of the potassium permanganate treated short sisal fiber reinforced epoxy composite in correlation to the macromolecular structure of the reinforced fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, p. 1011-1019, 2013.

SONG, H.; NI, Y.; KOKOT, S. A novel electrochemical biosensor based on the hemin-graphene nano-sheets and gold nano-particles hybrid film for the analysis of hydrogen peroxide. **Analytica Chimica Acta**, v. 788, p. 24-31, 2013.