

ESTUDO DO MONITORAMENTO TECNOLÓGICO DE BLENDA POLIMÉRICAS CONSTITUÍDAS POR POLIÉSTERES AROMÁTICOS ALIFÁTICOS E AMIDO

Mariana Tibo Magalhães¹; Cleidiane Souza de Miranda¹; Nádia Mamede José¹

¹Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, Brasil. (mariana-gbi@hotmail.com)

Rec.: 06.07.2014 Ace.: 08.03.2015

RESUMO

Diversas alternativas têm sido buscadas para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais. Uma importante alternativa é o uso de polímeros biodegradáveis, no entanto, devido o seu alto custo quando comparados com polímeros convencionais, emerge a necessidade de desenvolvimento de misturas poliméricas biodegradáveis utilizando aditivos naturais degradáveis tais como o amido. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo do monitoramento tecnológico de blendas poliméricas constituídas por poliésteres aromáticos alifáticos e amido usando patentes como fontes de informações, englobando documentos depositados desde o ano de 1973 até o momento por cada país depositante. Verificou-se um aumento acentuado de patentes em 1989 em decorrência do aumento da consciência sustentável que o mundo passava em detrimento do Protocolo de Montreal. Existem 16 países detentores de patentes sobre o tema, sendo o que mais se destaca é o Japão com 48% dos documentos depositados.

Palavras chave: Patente. Amido. Poliésteres. Blendas.

ABSTRACT

Several possibilities have been considered to minimize the environmental impact caused by conventional polymers. An important alternative is the use of biodegradable polymers, however, because of its high cost as compared with conventional polymers, the need arises for the development of biodegradable polymer blends using degradable additives such as natural starch. The aim of this work was to study the technological monitoring of polymer blends consisting of aliphatic-aromatic polyesters and starch using patents as sources of information, encompassing deposited documents from the year 1973 to date by each applicant country. The remarked increase in patents from 1989 is probably due to the increase of sustainable practices related to the Montreal Protocol. There are 16 countries with patents on the subject, and one that stands out most is Japan with 48% of the deposited documents.

Key words: Patent. Starch. Polyesters. Blends.

Área tecnológica: Materiais

INTRODUÇÃO

A utilização de polímeros biodegradáveis tem mostrado ser alternativa complementar aos materiais utilizados – como, por exemplo, as poliolefinas – principalmente em embalagens, pelo fato de poderem ser compostados e biodegradados após o seu descarte (ROSA; PANTANO, 2003). O desenvolvimento de blendas poliméricas fabricadas com matrizes de polímeros biodegradáveis sintéticos e aditivos naturais, exemplo amido, é objeto de estudo recente e tem recebido boa aceitação, visto que são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente e que podem ser degradados pela ação de microorganismos, tais como bactérias, fungos ou algas (TEM et al., 2010; SANCHEZ-GARCIA; LAGARON, 2010; JONOBI et al., 2010; PAULA; MANO; PEREIRA, 2011).

O amido é uma matéria prima abundante que permite o desenvolvimento de produtos recicláveis. Quando biodegradado ou incinerado este material libera CO₂ para a atmosfera. Esta característica do amido tem despertado um interesse acentuado pelo mercado de polímeros convencionais através da sua incorporação em misturas poliméricas (AVEROUSA; BOQUILLON, 2004; TEIXEIRA et al., 2009, VIEIRA, 2010). É formado por dois tipos de polímeros de glicose: a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes. A amilose é um polímero linear com unidades de D-glicose ligadas por ligações α -(1→4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. A amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1→4) e as ramificações em α -(1→6). Variações nas proporções entre estes componentes e, em suas estruturas e propriedades, podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, que podem afetar as suas aplicações industriais. A aplicação do amido na confecção de biofilmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente, para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Poliésteres sintéticos como o Ecoflex®, ou seja, um copoliéster alifático-aromático é obtido a partir de dióis e de ácidos carboxílicos via polimerização por condensação. Eles são totalmente biodegradáveis em água e solo, mas são mais caros e exibem propriedades mecânicas inferiores quando comparados aos polímeros convencionais, como o polietileno (PE). Os poliésteres em geral podem oferecer uma grande variedade de propriedades, apresentando-se como plásticos rígidos altamente cristalinos e também como polímeros dúcteis. As propriedades terapêuticas descobertas em certos poliésteres estimularam sua produção em escala industrial, principalmente na forma de fios para suturas e cápsulas de comprimidos (VIEIRA, 2010).

Produzir materiais completamente biodegradáveis em um curto espaço de tempo é uma meta a ser buscada com afinco. No Brasil, o Ecobras foi eleito uma das dez maiores inovações brasileiras da última década, de acordo com a pesquisa “O Brasil que inova”, realizada pela Revista Exame e pela consultoria Monitor. O Ecobras é o primeiro polímero da BASF, desenvolvido na América do Sul, com mais de 50% de matéria-prima renovável, 100% biodegradável e compostável. Resultado de uma parceria de sucesso entre a BASF e a subsidiária brasileira da Corn Products International Inc., alia a experiência da primeira em plásticos e a competência da segunda no fornecimento de matérias-primas industriais de origem vegetal, como milho, mandioca e outras fontes de amido, para diversos segmentos industriais. Ecobras® é o nome comercial de uma blenda de copoliéster alifático aromático, Ecoflex® e amido de milho modificado com plastificante, que pode ser utilizado na produção de sacolas plásticas, tampas de caneta, fraldas, etc. (POVEDA, 2008; VIEIRA, 2010).

As patentes são consideradas instrumentos de inovação e sua prospecção permite levantar o estado da arte tecnológico para competitividade, considerando que 80% da tecnologia atual estão protegidas na forma de patentes. O objetivo deste trabalho foi levantar um estudo do monitoramento tecnológico de blendas poliméricas constituídas por poliésteres aromáticos alifáticos e amido usando patentes como fontes de informações, englobando documentos depositados desde o ano de 1973 até o momento por cada país depositante.

METODOLOGIA

Para a elaboração da prospecção foram realizadas buscas no banco de dados europeu de patentes, Espacenet, em maio de 2014. A prospecção se iniciou com a palavra-chave Starch, gerando uma resposta de 77.400 patentes, a palavra-chave PBAT gerou 78 patentes, a combinação gerou 13 patentes. Em decorrência do número de patentes gerou a necessidade de especificação do tema proposto. Escolhendo a combinação de códigos C08L3/00* e C08L67/00*, gerando 2.183 patentes. Códigos referentes às blendas com amido e polímero sintético biodegradável, conforme a Tabela 1.

Após a eliminação de duplicidade, patentes depositadas neste escritório converteram-se em 191 patentes que serviram de base para confecção de um banco de dados, que possibilitaram análises para tendência tecnológica do setor.

Tabela 1 - Especificações dos códigos de Classificação Europeia de Patentes

Palavra chave		Códigos		Espacenet	
Starch	PBAT	Ecoflex	C08L3	C08L67	Resultado
x					77.400
	x				78
x	x				13
		x			5
			x		9.124
				x	46.549
			x	x	2.183 (191)

Fonte: Autoria própria, 2014.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 está apresentada a distribuição anual de depósito de patentes referente aos códigos C08L3/00* e C08L67/00*.

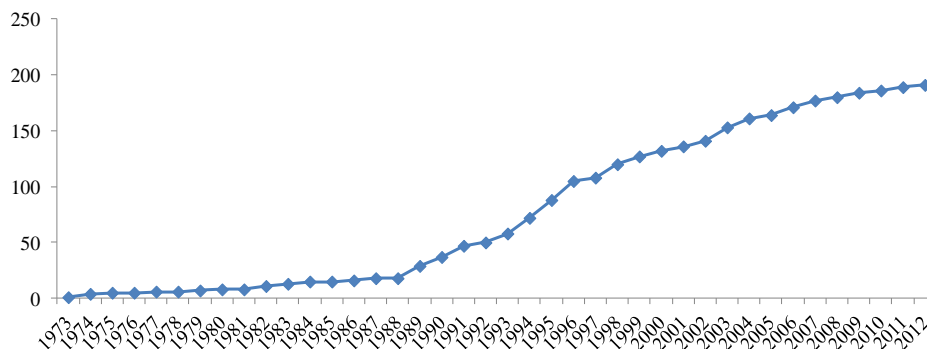
Na análise da Figura 1, desde o primeiro registro em 1973 até o ano de 2012, percebe-se um aumento acentuado de depósito de patentes no ano de 1989, ano que entrou em vigor o Protocolo de Montreal que tinha como objetivo fazer com que os países se comprometessem a substituir substâncias que contribuíssem para destruição da camada de ozônio, estimulando uma visão mais sustentável do mundo sob questões ecológicas. Os resultados encontrados corroboram a relação entre o avanço da conscientização de sustentabilidade e a incorporação da blenda com amido e polímero aromático alifático para obtenção de um material biodegradável.

A análise do banco de dados no que diz respeito aos países nos quais se originaram a tecnologia patenteada, revela que esta se encontra bastante concentrada nos países mais desenvolvidos, sendo

que o cenário é largamente dominado pelo Japão, de onde provém cerca de 48% do total de documentos pesquisados, em seguida os Estados Unidos com 21% e Alemanha 9%. No total são 16 países que apresentam registros no tema.

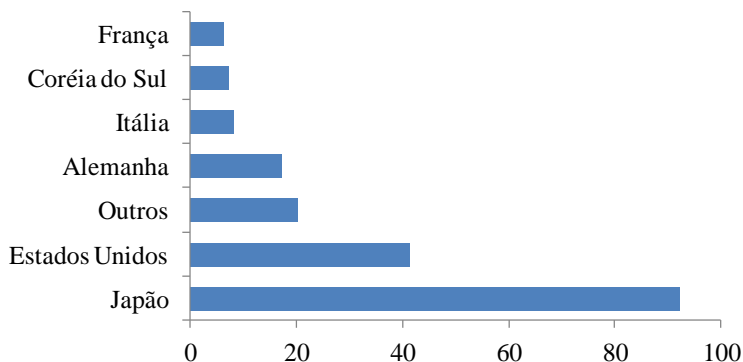
Na Figura 2 está apresentada a distribuição de depósitos por país de origem da tecnologia.

Figura 1 - Distribuição Anual de depósito de patentes referente aos códigos C08L3/00* e C08L67/00*



Fonte: Autoria própria, 2014.

Figura 2 - Distribuição de depósitos por país de origem da tecnologia



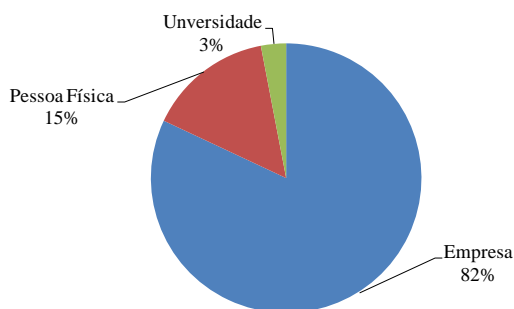
Fonte: Autoria própria, 2014.

Na Figura 3 observa-se 169 depositantes no tema, sendo 82% empresas, 15% pessoas física e 4% universidades. Verifica-se que o cenário é amplamente dominado pelas empresas, com 130 depositantes.

Entre os 6 mais depositantes que detém patentes na área de pesquisa foram empresas do Japão e do Estados Unidos, conforme o Figura 4. Entretanto, quem mais depositou patentes no tema foi a empresa DAICEL CHEN [JP] com 7 patentes, seguida da Warner Lambert [US] com 6 patentes. Importante ressaltar que as empresas dos Estados Unidos são detentoras de uma grande quantidade de patentes. Entre os 6 mais depositantes que detém patentes na área de pesquisa foram empresas do Japão e do Estados Unidos. Entretanto, quem mais depositou patentes no tema foi a empresa DAICEL CHEN [JP] com 7 patentes, seguida da Warner Lambert [US] com 6 patentes. Importante ressaltar que as empresas dos Estados Unidos são detentoras de uma grande quantidade de patentes.

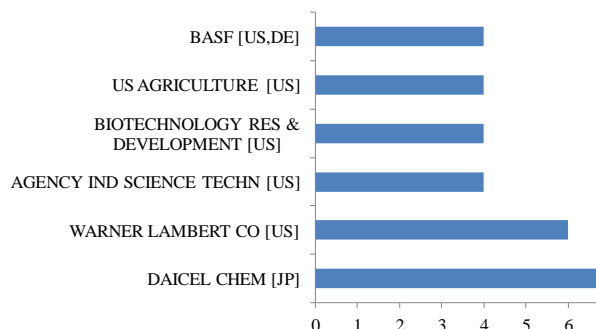
Com relação às universidades, Figura 5, observa-se que as universidades dos Estados Unidos são as que detêm maiores quantidades de patentes destacando-se a Universidade de MICHIGAN STATE com 3 patentes.

Figura 3 - Representação dos maiores detentores de patentes



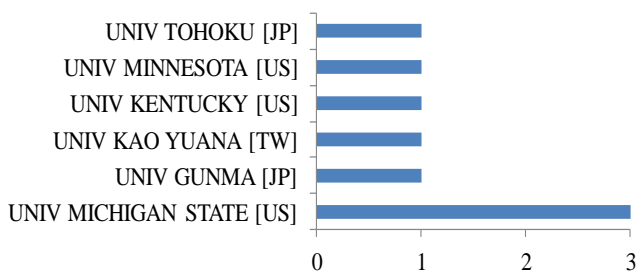
Fonte: Autoria própria, 2014.

Figura 4 - Depositantes com maior número de patentes



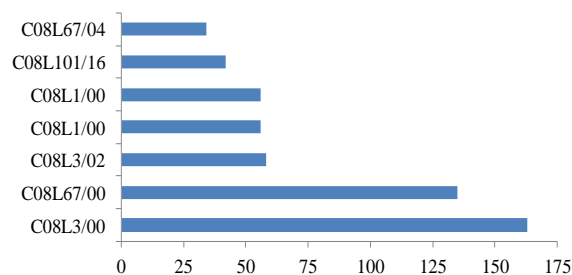
Fonte: Autoria própria, 2014.

Figura 5 - Quantidade de patentes das Universidades



Fonte: Autoria própria, 2014.

Figura 6 - Quantidade de patentes por código de classificação europeia



Fonte: Autoria própria, 2014.

Em relação aos códigos de Classificação Europeia, encontra-se 408 códigos diferentes, sendo que dentre eles foram selecionados os com o maior número de ocorrências. Ao analisar a Figura 6 verifica-se que o código C08L3/00 tem-se com maior frequência, definido como composições de amido, amilose ou amilopectina ou de seus derivados ou produtos de degradação, com 163 patentes. E em seguida o código C08L67/00, composições de poliésteres obtidos por reações de formação de uma ligação de éster carboxílico na cadeia principal, como 135 patentes.

Na Tabela 2 estão as especificações dos códigos de Classificação Europeia. Verifica-se que o código C08L3/00 tem-se com maior frequência, definido como composições de amido, amilose ou amilopectina ou de seus derivados ou produtos de degradação, com 163 patentes. E em seguida o código C08L67/00, composições de poliésteres obtidos por reações de formação de uma ligação de éster carboxílico na cadeia principal, como 135 patentes.

As indústrias de alimentos são as maiores consumidoras de amido nos países desenvolvidos. As indústrias de alimentos empregam o amido para diversos fins, tais como espessantes em sopas, caldos e molhos de carne, formador de gel em balas, pudins, estabilizantes em molhos de saladas, entre outros. As indústrias têxteis utilizam a goma de amido para garantir maior resistência aos fios e as indústrias de papel empregam o amido como adesivo de fibras de celulose. Além dos usos já citados, o amido tem sido utilizado como matéria-prima na elaboração de compostos farmacêuticos, na produção de resinas naturais e na elaboração de materiais termoplásticos biodegradáveis. O amido também é muito empregado na produção de produtos expandidos, como por exemplo,

produtos de enchimento e utensílios alimentares descartáveis. Os filmes à base de amido e poliésteres termoplásticos formam produtos biodegradáveis e compatíveis. Estes filmes podem ser utilizados na fabricação de sacolas plásticas, embalagens de produtos de consumo (papel de seda, embalagem de revistas e filmes com bolhas), embalagens alimentares (sacos de frutas, hortaliças e produtos de panificação), artigos de higiene (fraldas, cotonetes e palitos de dentes) e sacos de lixo orgânico (VIEIRA, 2010).

Tabela 2 - Especificações dos códigos de classificação europeia

Códigos	Especificações
C08L3/00	As composições de amido, amilose ou amilopectina ou de seus derivados ou produtos de degradação.
C08L67/00	As composições de poliésteres obtidos por reações de formação de uma ligação de éster carboxílico na cadeia principal.
C08L3/02	Amido; Seus produtos de degradação, por exemplo dextrina.
C08L1/00	Composições de celulose, celulose modificada ou derivados de celulose.
C08L101/16	Os compostos macromoleculares ser biodegradável.
C08L67/04	Poliésteres derivados de ácidos hidroxicarboxílicos, por exemplo, lactonas (C08L67/06 tem prioridade)
C08J5/18	Fabricação de películas ou folhas; invólucros ou capas flexíveis, materiais de embalagem de tipo especial; moldar por estiramento, caracterizado por a escolha de materiais; produtos em camadas essencialmente compreendendo resina sintética.

Fonte: Autoria própria, 2014.

CONCLUSÃO

A partir da prospecção feita no Espacenet através da investigação dos códigos C08L3/00 e C08L67/00 verificou-se um aumento acentuado de patentes em 1989 em decorrência do aumento da consciência sustentável que o mundo passava em detrimento do Protocolo de Montreal.

Existem 16 países detentores de patentes sobre o tema, sendo aquele que se mais se destaca é o Japão com 48% dos documentos depositados. Sendo uma empresa japonesa a DAICEL CHEN [JP] a de posse da maior quantidade de patentes. Dos 169 depositantes verificou-se que o cenário amplamente dominado pelas empresas com 82%. Na questão das universidades que possuem patentes os Estados Unidos está como líder a UNIVERSIDADE DE MICHIGAN STATE com três patentes.

PERSPECTIVAS

Investir em pesquisas de novas tecnologias sustentáveis que possibilitem transformação da biomassa em materiais de alto desempenho. Desenvolvendo produtos de menor impactos ambientais para que a sociedade usufrua dos benefícios do desenvolvimento, de forma sustentável, atuando na transformação dos recursos naturais, gerenciando, minimizando e prevenindo os impactos de suas atividades. Consolidar a área de desenvolvimento e caracterização de biopolímeros com a detenção da tecnologia de processos inovadores;

REFERÊNCIAS

AVEROUSA, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56, 111–122, 2004.

JONOOBI, M.; HARUN, J.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 1742–1747, 2010.

PAULA, E. L.; MANO, V.; PEREIRA, F. V. Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(D,L-lactide). **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, N. 9, p. 1631-1638, 2011.

POVEDA, P. N. S. **Estudo do efeito da radiação por feixe de elétrons nas propriedades de filmes de copoliéster alifático aromático**. 2008. 61f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Iniversidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP, 2008.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. **Biodegradação**: um ensaio com polímeros. Moara Editora, Itatiba, São Paulo, 2003, 112p.

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

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, jan./mar, 2007.

TEIXEIRA, E. M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, out., 2009.

TEN, E.; TURTLE, J.; BAHR, D.; JIANG, L.; WOLCOTT, M. Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. **Polymer**, v. 51, n. 12, p. 2652-2660, mai., 2010.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais**. 2010, 162f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, SP, 2010.