



**AValiação DO POTENCIAL DO USO DE TERRAS-RARAS EM BIOMATERIAIS ATRAVÉS DA
ANÁLISE DE PATENTES**

**EVALUATION OF THE USE POTENTIAL OF RARE EARTH ELEMENTS IN BIOMATERIALS
THROUGH PATENT ANALYSIS**

Ellen Cristine Giese¹

Submetido em: 13/07/2021

e27590

Aprovado em: 22/08/2021

<https://doi.org/10.47820/recima21.v2i7.590>

RESUMO

Os biomateriais consistem em produtos que atuam nos sistemas biológicos, os quais compreendem materiais diversos como metais ou ligas metálicas, cerâmicas e polímeros variados, que sejam biocompatíveis e bioativos. O desenvolvimento de biomateriais contendo terras-raras tem apresentado considerável destaque nos últimos anos principalmente devido às características luminescentes destes elementos que garantem seu emprego em exames de imagem. O objetivo deste trabalho foi analisar as inovações tecnológicas depositadas na base de dados da Organização Mundial de Propriedade Intelectual (OMPI). Desde 2010, apenas 6 patentes foram publicadas na temática estudada, sendo as mesmas provenientes da China, Japão e Rússia. As aplicações dos biomateriais concentraram-se na área de nanotecnologia, com ênfase para compostos intermetálicos e cerâmicas avançadas, buscando o emprego dos mesmos em medicina diagnóstica e despoluição ambiental.

PALAVRAS-CHAVE: Biomateriais. Terras Raras. Patentes

ABSTRACT

Biomaterials consist in products that act on biological systems, consisting in diverse materials such as metal alloys, ceramics and varied polymers, which are biocompatible and bioactive. The development of rare earth-containing biomaterials has a considerable aspect in the last years based in its luminescent characteristics that guarantee its use in imaging examinations. The objective of this paper was analyzed the technical innovations deposited in the database of the World Intellectual Property Organization (WIPO). Since 2010, only 6 patents have been published in the subject studied, being the same from China, Japan and Russia. The applications of the biomaterials focused on the area of nanotechnology, including metal alloys and advanced ceramics, for application in diagnostic medicine and environmental depollution.

KEYWORDS: Biomaterials. Rare-earth elements. Patents

INTRODUÇÃO

Os biomateriais constituem compostos químicos, de origem sintética ou natural, utilizados na área de saúde tais como tubos de circulação sanguínea, implantes e órgãos artificiais, entre outros. Os biomateriais são geralmente sintetizados a partir de uma necessidade de aplicação, seja no tratamento de uma doença ou para uso cosmético, de maneira a garantir as características químicas

¹ Doutora em Engenharia e Ciências de Alimentos pela UNESP-IBILCE, Mestre em Biotecnologia, Especialista em Bioquímica Aplicada e Graduada em Química pela Universidade de Londrina. Pesquisadora no Centro de Tecnologia Mineral.



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO USO DE TERRAS-RARAS EM BIOMATERIAIS
ATRAVÉS DA ANÁLISE DE PATENTES
Ellen Cristine Giese

e estruturais, assim como as propriedades mecânicas que garantam sua bioestabilidade (PIRES et al., 2015).

Os metais vêm sendo utilizados como matérias-primas na fabricação de biomateriais por apresentarem alta resistência e excelente desempenho mecânico (LUO et al., 2014). Além dos grupos de aços inoxidáveis e ligas de titânio, por exemplo, o uso de metais nobres como o ouro e a prata em implantes ortodônticos (CARVALHO et al., 2010) também têm sido avaliados; assim como a utilização de elementos de terras-raras em compostos intermetálicos ou cerâmicas com fins bioativos (ZHAO et al., 2014; ZAKO et al., 2015).

As terras-raras, também representadas pelo símbolo Ln, correspondem aos elementos do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71), entre os quais se incluem o ítrio (Y, Z = 39) e o escândio (Sc, Z = 21), e apresentam propriedades físico-químicas particulares (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). A demanda pelas TRs vem se intensificando devido ao crescimento da demanda dos metais e óxidos de grande pureza para investimentos em alta tecnologia. As terras-raras correspondem a apenas 0,01% da produção mundial de metais, porém o seu potencial para aplicações em diferentes áreas, como catálise automotiva, craqueamento de petróleo, vidros, polimentos, baterias e ímãs permanentes, entre outros, torna as mesmas de grande valor comercial e de grande importância para o desenvolvimento tecnológico e econômico de um país (SOUZA FILHO; SERRA, 2014; SOUZA et al., 2019). Algumas aplicações das terras-raras encontram-se ilustradas de forma resumida na Figura 1.



Figura 1 - Campos de aplicações dos elementos Terras Raras, em ordem alfabética. Fonte: Autoria própria.



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

AValiação DO POTENCIAL DO USO DE TERRAS-RARAS EM BIOMATERIAIS
ATRAVÉS DA ANÁLISE DE PATENTES
Ellen Cristine Giese

Devido às proeminentes propriedades ópticas, magnéticas e de atenuação de raios-X dos elementos terras-raras, bem como à radioatividade de seus isótopos, os biomateriais contendo terras-raras estão se tornando cada vez mais populares no campo biológico (LEI; FENG; ZANG, 2020). Atualmente, as terras-raras vêm sendo estudadas quanto ao seu emprego em traçadores biológicos devido às suas características luminescentes, como por exemplo no acompanhamento do caminho percorrido por medicamentos nos organismos, em imunoenaios e também como agentes de contraste (MARTINS; ISOLANI, 2005; YANG, 2011; GIESE, 2019).

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi realizar uma prospecção tecnológica das patentes em biomateriais contendo elementos terras-raras com o intuito de caracterizar o perfil das patentes depositadas em bases internacionais, além de fornecer uma visão geral e abrangente dos desenvolvimentos recentes de materiais contendo terras-raras em bioimagem, terapia e biossensores originados das propriedades intrínsecas dos elementos de terras-raras.

METODOLOGIA

O mapeamento das patentes publicadas relacionadas aos biomateriais baseados em terras-raras consistiu na busca das palavras-chave "*rare earth*" e "*biomaterial*" na base de dados *PatentScope* (<https://patentscope.wipo.int/search/pt/search.jsf>) da Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI) e foi atualizada pela última vez na data de 09/03/2021. As patentes foram tratadas seguindo-se de inserção de seus dados em planilhas em Excel 2010.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A busca de patentes é um importante instrumento de apoio à pesquisa, pois o conteúdo dos processos de proteção à inovação traz informações relevantes das tecnologias referentes ao assunto pesquisado aplicadas ao setor industrial. Estes documentos apresentam inovações e melhorias dos processos já utilizados e auxiliam no desenvolvimento da pesquisa básica que busca explicar os fenômenos já existentes assim como melhorar os processos em andamento através de novas descobertas (OLIVEIRA et al., 2005; FERREIRA et al., 2009).

A busca realizada com as palavras-chave "rare earth" e "biomaterial", simultaneamente, rastreou 7 documentos patenteados no período entre 2010 e 2020 de acordo com a Figura 2.



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

AValiação DO POTENCIAL DO USO DE TERRAS-RARAS EM BIOMATERIAIS
ATRAVÉS DA ANÁLISE DE PATENTES
Ellen Cristine Giese

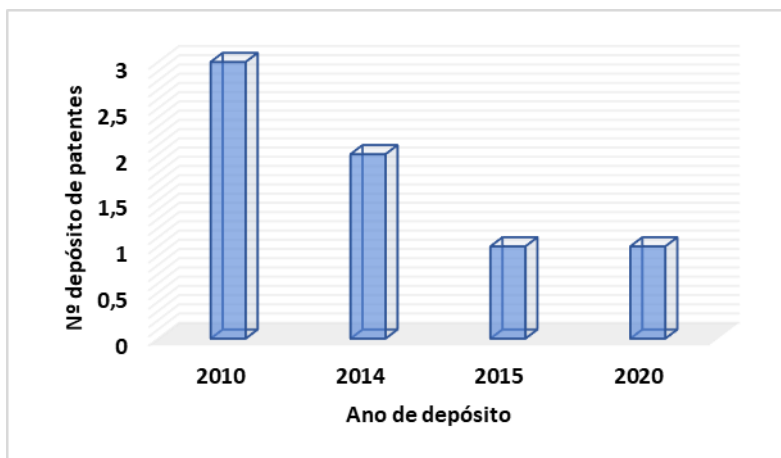


Figura 2 - Distribuição cronológica dos depósitos de patentes sobre a temática biomateriais contendo terras-raras. Fonte: Autoria própria a partir de dados coletados na base *Patentscope*.

Os depósitos de patentes foram realizados em 3 países, como apresentado na Figura 3. Foram depositadas 4 patentes na China, 1 patente na Rússia e 1 patente no Japão. A China detém as maiores reservas desses elementos, e atualmente é responsável por 90% da produção mundial de terras-raras, possuindo também, desde 2002, o maior número de publicações indexadas em assuntos relacionados (LAPIDO-LOUREIRO, 2013; BINNEMANS et al., 2013). Atualmente, a China é responsável pela produção de 90% das matérias-primas que contêm os elementos TRs e 85% dos óxidos de TRs (OTRs), o que equivaleu à produção de 132 mil toneladas de OTRs em 2019.

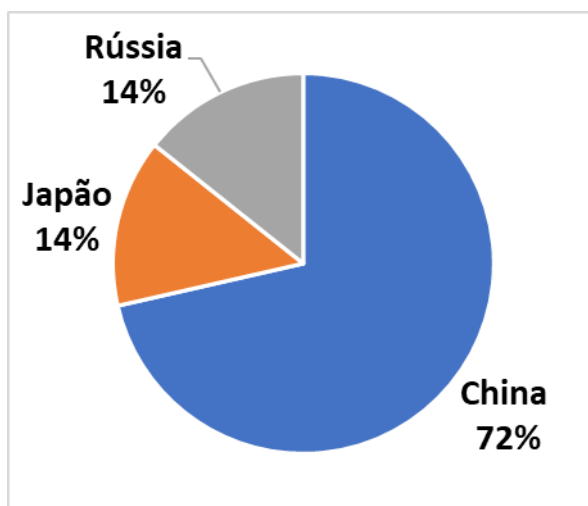


Figura 3 - Distribuição geográfica dos depósitos de patentes relacionados aos biomateriais contendo terras-raras. Fonte: Autoria própria a partir de dados coletados na base *Patentscope*.

A Rússia é o 3º maior produtor mundial de terras-raras, com 3 mil toneladas produzidas em 2016. Porém, em um cenário global, o potencial mundial de produção de terras-raras ainda está longe de ser amplamente conhecido, pois muitas reservas ainda não foram exploradas. Já o Japão



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO USO DE TERRAS-RARAS EM BIOMATERIAIS
 ATRAVÉS DA ANÁLISE DE PATENTES
 Ellen Cristine Giese

não possui reservas de terras-raras e necessitam importar os elementos para o desenvolvimento de tecnologias de ponta. Uma das estratégias atuais do país está na reciclagem de ímãs de carros híbridos e de discos rígidos de computadores (MANCHERI; MARUKAWA, 2016).

Dentre as seis patentes prospectadas, os principais requerentes foram a Universidade Politécnica de Guangzhou, o Colégio Vocacional de Guangzhou, a Universidade de Ciências de Tóquio, a Universidade de Ningbo, a Universidade Nacional de Tsukuba e a companhia chinesa de materiais de construção Qingdao DEGU Building material Co. Ltd.

Os códigos de classificação internacional (CIP) presentes nos documentos de patentes publicadas na temática biomateriais baseados em terras-raras e tecnologias correlatas foram B01, B82, C01, C04, C09, C10, C22 e G01, os quais correspondem às áreas apresentadas na Figura 4. As inovações estão descritas nos grupos de operações de processamento (B), química e metalurgia (C) e física (G).

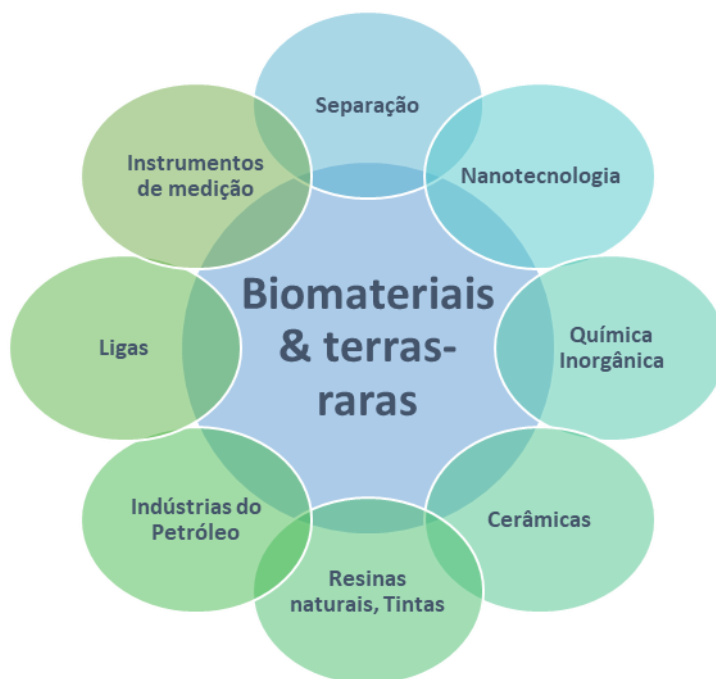


Figura 4 – Subgrupos da classificação internacional de patentes utilizados nos depósitos de patentes relacionados aos biomateriais contendo terras-raras. Fonte: Autoria própria a partir de dados coletados na base *Patentscope*.

Através da análise das patentes publicadas, pode-se observar que os depósitos estão baseados principalmente no uso das terras-raras como catalisadores, materiais luminescentes, compostos intermetálicos e cerâmicas avançada. As inovações contidas nas patentes rastreadas estão descritas a seguir:

CATALISADORES PARA DESPOLUIÇÃO AMBIENTAL



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO USO DE TERRAS-RARAS EM BIOMATERIAIS
ATRAVÉS DA ANÁLISE DE PATENTES
Ellen Cristine Giese

O desenvolvimento de catalisadores ambientais tem evoluído continuamente ao longo das duas últimas décadas devido à necessidade de se obter soluções para problemas de poluição ambiental. Alguns óxidos de terras-raras, como a manganita de lantânio (LnMnO_3) e cério (CeO_2), têm sido descritos por apresentarem alta estabilidade térmica e mobilidade de oxigênio e terem sua eficiência comprovada na oxidação catalítica de diversos na oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV) (MARTINS et al., 2007). No processo catalítico, o óxido de lantanídeo encontra-se geralmente dopado com metais de transição e é responsável por fornecer, transportar e ativar o oxigênio durante o processo de oxidação (GUO et al., 2015).

A patente da Qingdao DEGU Building material Co. Ltd (YAO et al., 2011) descreve a metodologia de obtenção de um material termo-isolante ecológico, capaz de absorver substâncias tóxicas presentes no ambiente, baseado em perlita (vidro vulcânico hidratado) e pó de ostra contendo um biomaterial orgânico composto de terras-raras como aditivo. Recentemente, uma membrana nanofibrosa de um composto misto de poliuretano e terras-raras foi desenvolvida visando a remoção de compostos orgânicos voláteis como estireno, xileno, tolueno, benzeno e clorofórmio do ar (GE; CHOI, 2017).

Enfim, um método para purificação de ar eco-friendly baseado em terras-raras foi proposto por LEI et al. (2009). A patente é baseada na remoção de compostos químicos com o uso de plantas cujas folhas seriam revestidas com TiO_2 nano-dopado com terras-raras. O vaso de plantas poderia ser colocado no ambiente que precisa de purificação do ar resultando em economia de energia.

CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO

O processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) do petróleo é utilizado para transformar as frações pesadas dos resíduos de destilação da indústria petroquímica em produtos de menor peso molecular. O FCC utiliza catalisadores zeolíticos para promover as reações de quebra molecular, principalmente as do tipo Y, as quais apresentam estrutura cristalina e poros bem definidos (MARTINS; ISOLANI, 2005). Uma das patentes prospectadas no presente trabalho descreve um método de craqueamento de materiais biorenováveis com o uso de compósitos de zeólitas Y contendo ao menos 1% de óxidos de terras-raras (VORMSBEHER et al., 2009). Este catalisador pode proporcionar uma melhor seletividade a coque de processos contendo ao menos uma fração de alimentação com matérias-primas biorenováveis.

LIGAS INTERMETÁLICAS

A patente de JIAN et al. (2014) descreve a metodologia de obtenção de uma liga biodegradável de magnésio e terras-raras composta por ítrio (0,5-2,0%), disprósio (0,1-0,5%), zinco (0,8-1,2%), zircônio (0,35-0,55%) e magnésio. Este material apresenta boas propriedades mecânicas que aumentam o desempenho de processamento, resistência à corrosão e menor toxicidade em comparação com outras ligas intermetálicas. Como a maioria das ligas de magnésio apresenta baixa



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

AValiação DO POTENCIAL DO USO DE TERRAS-RARAS EM BIOMATERIAIS
ATRAVÉS DA ANÁLISE DE PATENTES
Ellen Cristine Giese

resistência à deformação, novas ligas têm sido desenvolvidas baseadas na incorporação de metais alcalinos-terrosos e/ou terras-raras para que apresentem melhores propriedades mecânicas e possam ser aplicadas para peças que operem num ambiente de altas temperaturas (ROKHLIN, 1998).

MATERIAIS LUMINESCENTES

A patente de YUE et al. (2010) trata de um método de preparação de fósforo de tungstato de cálcio dopado com terras-raras para aplicação em lâmpadas fluorescentes e biomaterial luminescente. A grande maioria dos íons lantanídeos (Ln^{3+}) é paramagnética e seus compostos apresentam luminescência devido às transições f-f. Os íons Eu^{2+} e Ce^{3+} apresentam ainda transições f-d, as quais são mais intensas. Para tanto, utiliza-se um ligante que absorve luz e este transfere energia para o íon Ln^{3+} , que emite sua luminescência (MARTINS; ISOLANI, 2005).

As nanopartículas de terras-raras são promissoras para aplicações biológicas no diagnóstico de imagem por apresentarem boas propriedades ópticas e baixa citotoxicidade. Sua alta fotoestabilidade e longa vida permitem ainda diferentes aplicações na para detecção de biomoléculas e imagens in vitro, em células vivas ou em animais de pequeno porte (BOUZIGUES et al., 2011).

CERÂMICAS AVANÇADAS

A maioria das cerâmicas avançadas possui como um de seus componentes os óxidos de terras raras, os quais conferem maior dureza aos materiais. YUKIO et al. 2011 descreveram a obtenção de nanopartículas de cerâmicas contendo terras raras e polietilenoglicol. As biocerâmicas podem ser utilizadas como próteses no lugar de ossos e dentes. Neste sentido, as mesmas podem ser ainda classificadas como bioinertes ou bioativas, em referência ao material apresentar uma resposta interfacial mínima que não resulta na rejeição do tecido hospedeiro ou ser capaz de induzir uma atividade biológica específica, respectivamente (KAWACHI et al., 2010).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise de patentes é uma ferramenta que facilita a busca por novas tecnologias e auxilia no desenvolvimento das atividades de pesquisa e desenvolvimento, uma vez que torna possível o contato do pesquisador com a fronteira do conhecimento de uma área específica. Através dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se observar uma lacuna na busca pela proteção das inovações na área pesquisada. Os biomateriais contendo terras-raras são compostos com futuro promissor, principalmente pelos avanços na área de nanotecnologia e merecem destaque no uso em diagnósticos por imagem e em tecnologias alternativas para despoluição ambiental.



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO USO DE TERRAS-RARAS EM BIOMATERIAIS
ATRAVÉS DA ANÁLISE DE PATENTES
Ellen Cristine Giese

REFERÊNCIAS

- BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; VAN GERVEN, T.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1-22, 2013.
- BOUZIGUES, C.; GACOIN, T.; ALEXANDROU, A. Biological applications of rare-earth based nanoparticles. **ACS Nano**, v. 5, p. 8488-8505, 2011.
- CARVALHO, P. S. P.; ROSA, A. L.; BASSI, A. P. F.; PEREIRA, L. A. V. D. Biomateriais aplicados a implantodontia. **Revista ImplantNews**, v. 7, p. 56-65, 2017.
- FERREIRA, A. A.; GUIMARÃES, E. R.; CONTADOR, J. C. Patente como instrumento competitivo e como fonte de informação tecnológica. **Revista Gestão & Produção**, v.16, p. 209-221, 2009.
- GE, J. C.; CHOI, N. J. Fabrication of functional polyurethane/rare earth nanocomposite membranes by electrospinning and its VOCs absorption capacity from air. **Nanomaterials**, v. 7, p. 60-71, 2017.
- GIESE, E. C. Functionalized nano diamonds: improving biomedical features using rare-earth elements. **Biomedical Journal of Scientific & Technical Research**, v. 22, p. 17035-17036, 2019.
- GUO, H.; XUE, B.; AND CHEN, M. Catalytic oxidation of VOCs over the structured bimetallic catalyst 0.1% Pt-0.75% CeO₂/SSWM. **Sustainable Environment Research**, v. 25, p. 167-170, 2015.
- JIAN, M.; ZHENG, T.; XIN, Q.; JUN, F.; YANGDE, L.; WEIRONG, L.; FANGFEI, L.; DONG, P.; LIJUAN, S. **One kind of biodegradable magnesium alloy medical biomaterials and preparation method**. Disponível em: <https://www.google.com.br/patents/CN104120320B?cl=en>. Acesso em: abr. 2021.
- KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23, p. 528-522, 2000.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM, 2013.
- LEI, N. **Method for purifying air pollution by plant nano composite material**. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=CN83818761>. Acesso em: abr. 2021.
- LEI, P.; FENG, J.; ZHANG, H. Emerging biomaterials: Taking full advantage of the intrinsic properties of rare earth elements. **Nano Today**, v. 35, 100952, 2020.
- LUO, L.; JIANG, Z.; WEI, D.; HE, X. Surface modification of titanium and its alloys for biomedical application. **Advanced Materials Research**, v. 887-888, p. 1115-1120, 2014.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, p. 2001-2006, 2007.
- OLIVEIRA, L. G.; SUSTER, R.; PINTO, A. C.; RIBEIRO, N. M.; SILVA, R. B. Informação de patentes: ferramenta indispensável para a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico. **Química Nova**, v. 28, p. S36-S40, 2005.
- PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, p. 957-971, 2015.
- ROKHLIN, L. L. Advanced magnesium alloys with rare-earth metal additions. **Advanced light alloys and composites. NATO ASI Series**, v. 59, p. 443-448, 1998.
- SOUZA, A. C. S. P.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E. C. Desafios para a extração sustentável de minérios portadores de terras raras. **HOLOS**, v. 1, p. 1-9, 2019.



RECIMA21 - REVISTA CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR ISSN 2675-6218

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO USO DE TERRAS-RARAS EM BIOMATERIAIS
 ATRAVÉS DA ANÁLISE DE PATENTES
 Ellen Cristine Giese

SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, p. 753-760, 2014.

YANG, H.; ZHUANG, Y.; SUN, Y.; DAI, A.; SHI, X.; WU, D.; LI, F.; HU, H.; YANG, S. Targeted dual-contrast T1- and T2-weighted magnetic resonance imaging of tumors using multifunctional gadolinium-labeled superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Biomaterials**, v. 32, p. 4584-4593, 2011.

YAO, C. **Environment-friendly heat-insulating material**. Disponível em: <https://www.google.com.br/patents/CN104556963A?cl=en&dq=Environment-friendly+heat-insulating+material&hl=ptBR&sa=X&ved=0ahUKewiK0O7ysKHTAhXCHJAKHW5mA6AQ6AEIHDA>. Acesso em: abr. 2021.

YUKIO, N.; KOHEI, S.; DAISUKE, M.; JIHSASHI, S.; AND MAO, K. **Rare earth-containing ceramics nanoparticle with modified surface**. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=JP24145288>. Acesso em: abr. 2021.

YUE, L.; XING, L.; DONGJIE, W.; LANPING, X. **Preparation method of rare earth-doped calcium tungstate phosphor**. Disponível em: <https://www.google.com.br/patents/CN101921590A?cl=en&dq=Preparation+method+of+rare+earth-doped+calcium+tungstate+phosphor&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKewiFgsfzy-fSAhUBHZAKHUxBBiAQ6AEIGjAA>. Acesso em: abr. 2021.

VORMSBEHER, R.; SYUTOVICH, K.; VORMSBEKHER, R.; SJUTOVICH, K. **Method of cracking biomaterial using catalyst with ratio of zeolite surface area to matrix surface area**. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2010068255>. Acesso em: abr. 2021.

ZHAO, N.; WORKMAN, B.; ZHU, D. Endothelialization of novel magnesium-rare earth alloys with fluoride and collagen coating. **International Journal of Molecular Science**, v. 15, p. 5263-5276, 2014.

ZAKO, T.; YOSHIMOTO, M.; HYODO, H.; KISHIMOTO, H.; ITO, M.; KANEKO, K.; SOGA, K.; MAEDA, M. Cancer-targeted near infrared imaging using rare earth ion-doped ceramic nanoparticles. **Biomaterials Science**, v. 3, p. 59-64, 2015.