

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA EM PATENTES RELACIONADAS À PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Marilena Meira¹; Josafat Ribeiro Leal Filho¹; Cliciane Lago Silva¹

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, IFBA, Simões Filho, BA, Brasil. (marilenameira@gmail.com)

Rec.: 30.06.2014. Ace.: 30.08.2014

RESUMO

O Brasil é o segundo país produtor de biodiesel e a demanda por este biocombustível deve aumentar nos próximos anos. Considerando a importância do biodiesel para a matriz energética do Brasil e do mundo, este trabalho teve como objetivo fazer um levantamento do estado da técnica de produção do biodiesel levando-se em conta os depósitos de patentes. A China é o país com maior número de depósitos de patentes seguida pelos Estados Unidos e Alemanha. A reação de transesterificação através da catálise alcalina homogênea é a tecnologia mais comum de produção de biodiesel. No entanto, em função de suas desvantagens como a difícil purificação do biodiesel e a geração de efluentes, outras rotas vem sendo propostas, como a catálise heterogênea e o uso do álcool supercrítico.

Palavras chave: Produção de Biodiesel. Processos. Patentes.

ABSTRACT

Brazil is the second producer of biodiesel and the use of this biofuel should increase in coming years. Considering the relevance of biodiesel for the energy matrix of Brazil and of the world, this study aimed to survey the state of the art of biodiesel production taking into account the patent applications. China is the country with the highest number of patent applications followed by the United States and Germany. The transesterification reaction by homogeneous alkaline catalysis is the most common technology for producing biodiesel. However, due to its disadvantages like difficult purification of biodiesel and effluent generation, other routes have been proposed, such as heterogeneous catalysis and the use of supercritical alcohol.

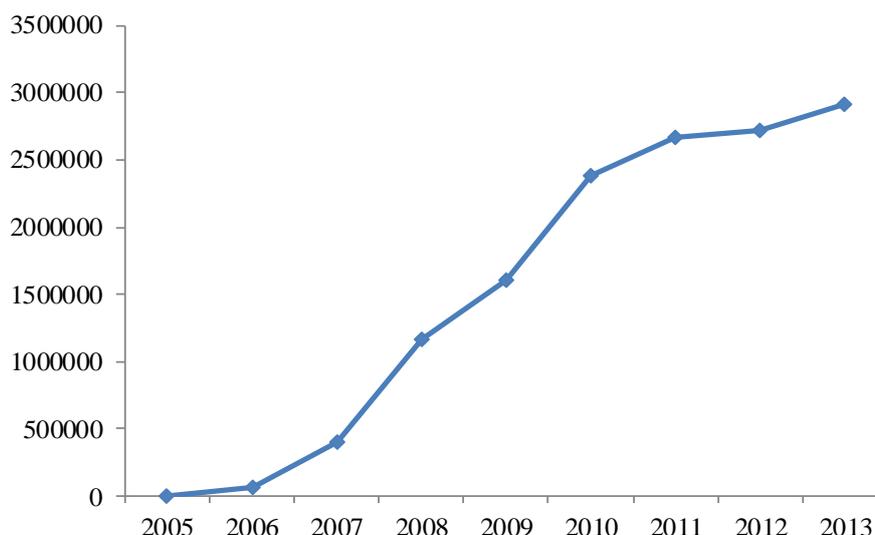
Key words: Production of Biodiesel. Process. Patents.

Área tecnológica: Biocombustíveis, Energia.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é cada vez mais importante na matriz energética e sua demanda no mercado mundial deverá aumentar significativamente no futuro próximo. No Brasil a produção de biodiesel passou de apenas 736 m³ em 2005 para 2,9 milhões de m³ em 2013 (Figura 1). O nosso país é o segundo maior produtor deste biocombustível atualmente sendo superado apenas pelos Estados Unidos (MARKET PUBLISHERS, 2014).

Figura 1 - Evolução da produção anual de biodiesel no Brasil



Fonte: ANP, 2013.

O biodiesel tem várias vantagens em relação ao diesel, como, biodegradabilidade, lubricidade superior, renovabilidade, não-toxicidade e mínimo teor de enxofre (MEIRA et al., 2011; YUSUF et al., 2011).

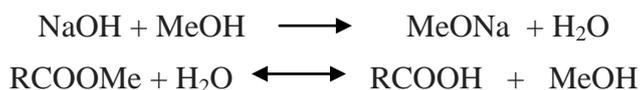
Além disso, o biodiesel é ecologicamente correto, pois contribui menos para o efeito estufa e sua manipulação é mais segura porque o seu ponto de fulgor é superior a 110°C. A reação de transesterificação é a tecnologia mais comum de produção de biodiesel, que prossegue com o catalisador ou sem qualquer catalisador, utilizando álcoois alifáticos de cadeia curta (YUSUF et al., 2011).

As condições operacionais mais importantes que influenciam o processo de transesterificação são a temperatura de reação, tempo de reação, pressão, proporção de álcool para óleo, concentração e tipo de catalisador, a intensidade da mistura e o tipo de matéria-prima. O tipo de catálise da transesterificação pode ser homogênea, se o catalisador permanece na mesma fase dos reagentes, ou heterogênea se o catalisador permanece em fase diferente (sólido, líquido ou gasoso) (ABBASZAADEH et al., 2012).

A catalise pode ainda ser ácida ou básica, sendo ambas reações reversíveis. Em geral, a transesterificação alcalina por ser mais rápida que a ácida tem sido preferida industrialmente.

No entanto, se a matéria prima possui elevado teor de ácidos graxos livres haverá a formação de sabão diminuindo o rendimento em biodiesel. Não se recomenda a catálise básica quando o teor de ácidos graxos livres na matéria prima for superior a 5%.

Na catálise alcalina homogênea para que ocorra o deslocamento da reação em favor dos ésteres deve-se empregar um excesso de álcool que posteriormente deve ser separado por destilação. Em geral são empregadas as bases NaOH e KOH que por reação com o álcool forma o alcóxido correspondente. No entanto, além do alcóxido nesta reação forma também água que pode hidrolisar o biodiesel formando ácidos graxos livres e estes ao reagirem com o hidróxido formarão sabão. Por exemplo, a reação entre NaOH e MeOH é:



Consequentemente a catálise alcalina homogênea tem como desvantagem a necessidade de se purificar o biodiesel produzido dos resíduos de catalisador, sabão, álcool, etc.

Além disso, a glicerina obtida possui baixo valor de mercado em função de se obter contaminada pelo catalisador e resíduo de sabão.

O uso direto do alcóxido como catalisador tem a vantagem de que não ocorre a formação de água no meio reacional. No entanto, seu uso é limitado em função do seu custo elevado. Outro aspecto negativo da catálise alcalina homogênea é que o catalisador não é reutilizável.

O uso de metanol supercrítico é um método que está em uso em algumas fábricas da Europa (HUBER et al., 2006).

Tem como grande vantagem a velocidade da reação que se completa em menos de 5 minutos e não há necessidade do catalisador, consequentemente o passo da separação do biodiesel fica bem mais fácil. No entanto, exige temperaturas mais elevadas (350-400°C) e pressões da ordem de 100-250 Bar (WO2008120964, 2008).

Diversas patentes sugerem o uso da catálise heterogênea devido à simplicidade do processo de produção desde quando se elimina a etapa da lavagem do produto com água, os produtos são mais puros, além de ser um processo amigável com o meio ambiente em função de minimizar a geração de efluentes e do catalisador ser re-utilizável. No entanto, as condições reacionais (temperatura e pressão) são mais severas em virtude de que a reação procede em um sistema trifásico (catalisador, óleo e álcool) (WO2008120964, 2008).

A catálise enzimática em comparação com a catálise alcalina tem as vantagens de não conduzir à reação colateral de saponificação, maior facilidade da separação do catalisador e do glicerol, obtenção de produtos com maior pureza, menor temperatura de reação e melhores rendimentos. As desvantagens são o custo das enzimas e o longo tempo de reação (GAMBA, 2009).

Considerando a importância do biodiesel para a matriz energética do Brasil e do mundo, este trabalho teve como objetivo fazer um levantamento do estado da técnica de produção do biodiesel levando-se em conta os depósitos de patentes.

A busca de patentes foi feita na base de dados do Espacenet inicialmente associando as palavras chave *biodie** em title or abstract com o código C07C67 que significa produção de ésteres carboxílico. A busca foi feita utilizando a Classificação Internacional de Patentes (CIP), que classifica as patentes conforme sua aplicação.

Visando determinar o número de patentes relacionados aos processos principais de produção de biodiesel foram feitas buscas utilizando combinação de palavras chave e código conforme mostrado na Tabela 1.

Na base de dados Scopus foi feita a busca de artigos utilizando palavras chave visando selecionar os artigos de processos conforme mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 - Metodologia usada na busca de patentes de processos na base de dados do Espacenet

Objeto da patente	Palavras chave utilizadas em title	Palavras chave utilizadas em title or abstract	Código utilizado em IPC
Processo de transesterificação		biodie* transester*	C07C67
Processo de esterificação		biodie* esterificat*	C07C67
Processo por catálise heterogênea	biodie*	cat* hetero*	
Processo por catálise enzimática		biodie* enz*	C07C67
Processo por meio de micro-onda		microwave* biodie*	C07C67
Processo por meio do álcool supercrítico		biodie* supercritical* alco*	

Fonte: Autoria própria, 2014.

Tabela 2 - Metodologia usada na base de dados Scopus para busca de artigos e patentes

Objeto do artigo	Palavras chave utilizadas em title, abstract ou keywords
Processo de transesterificação	biodie* transester* process*
Processo de esterificação	Biodie* esterif* process*
Processo por catálise heterogênea	biodie* cat* hetero*
Processo por catálise enzimática	biodie* Transester* enz*
Processo por meio de micro-onda	biodie* microwave* process
Processo por meio do álcool supercrítico	biodie* alco* supercritical*

Fonte: Autoria própria, 2014.

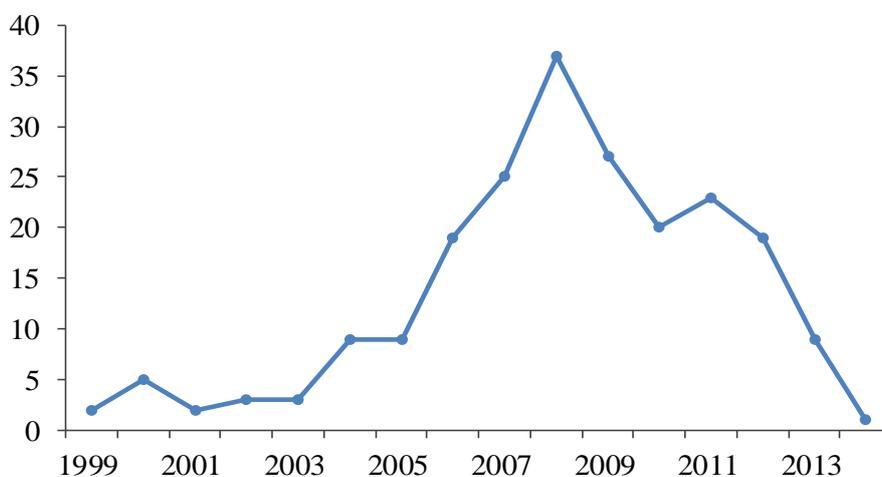
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na base de dados do Espacenet são encontradas 4480 patentes utilizando a palavra-chave *biodie** em title or abstract. No entanto, muitas patentes não são relacionadas à produção de biodiesel. São por exemplo, métodos de análise, equipamentos analíticos, métodos para melhorar a qualidade do produto, etc. Visando focar na produção de biodiesel associou-se a palavra-chave *biodie** em title or abstract com o código C07C67 que se refere à preparação de ésteres. Seguindo a metodologia proposta foram encontradas 308 documentos de patentes, que após retirada das repetidas resultaram em 213 documentos. Considerando os critérios da busca o primeiro depósito ocorreu em 1999, que

refere-se à produção contínua de biodiesel em um mesmo reator. A Figura 2 mostra o gráfico da evolução anual de patentes, mostrando que houve um pico em 2008 com 37 patentes e de lá para cá houve uma diminuição progressiva nos depósitos de patente.

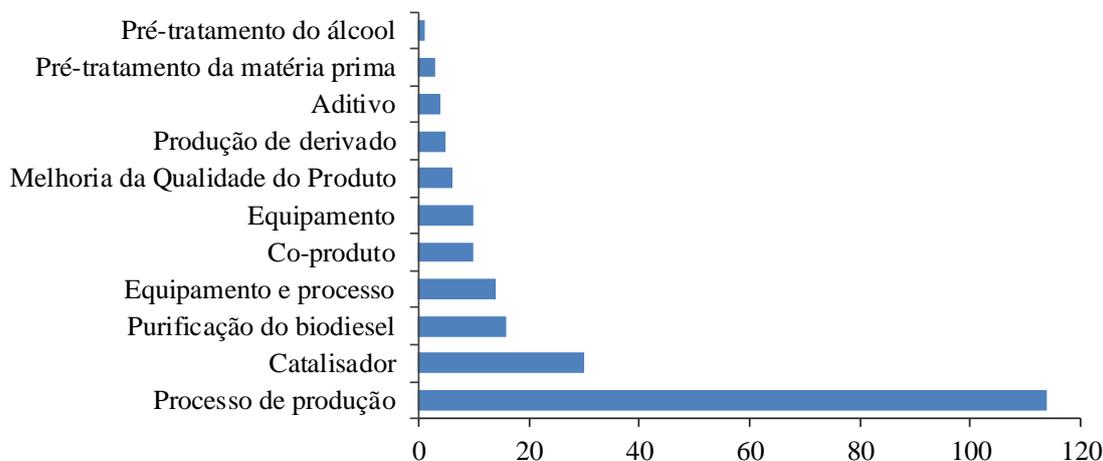
Os resumos das patentes foram lidos visando a classificação de cada patente conforme seu objeto. Figura 3 mostra o gráfico relacionando os objetos das patentes com o número de patentes classificadas. Verifica-se que a grande maioria das patentes (114) se referem a melhorias no processo de produção do biodiesel seguido por desenvolvimento de catalisador (30) e métodos de purificação do biodiesel (16).

Figura 2 - Evolução anual de patentes relacionadas à produção de biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2014.

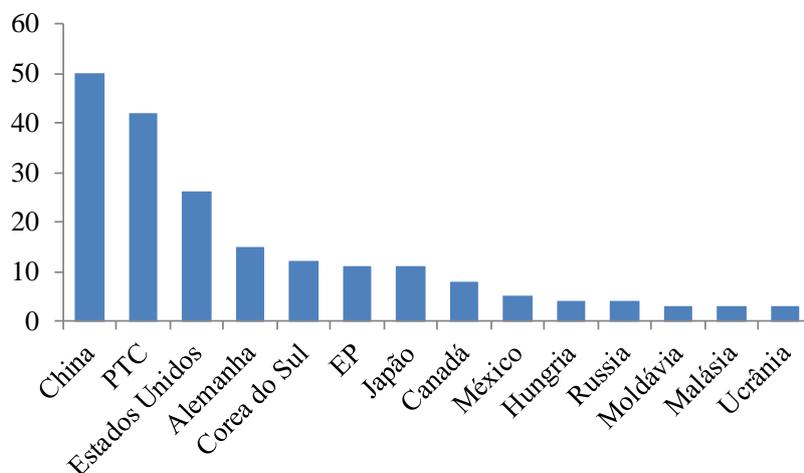
Figura 3 - Objeto das patentes pesquisadas



Fonte: Autoria própria, 2014.

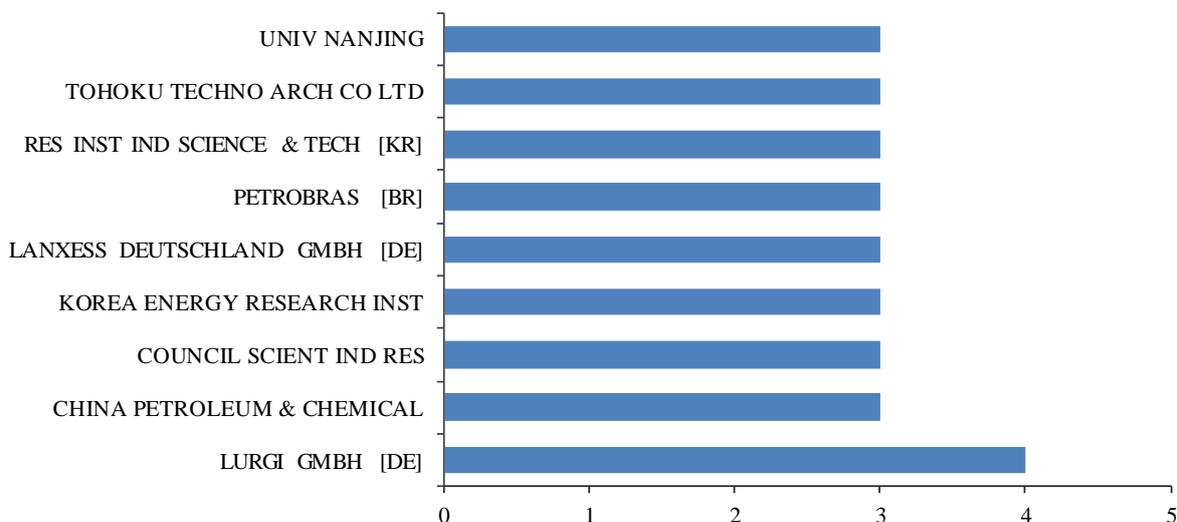
A Figura 4 mostra o número de depósitos de patentes por país ou através do Tratado de Cooperação entre Países (WO ou PCT) e do Escritório Europeu (EP) no período de 1999-2014. A China se destaca com 50 depósitos de patentes seguido de 42 patentes através do PTC e 26 patentes depositadas pelos Estados Unidos. Apenas 11 depósitos foram realizados pelo Escritório Europeu. O Brasil não aparece no gráfico dos maiores países depositantes, pois as 3 patentes depositadas pela Petrobras (Figura 5) foi através do PTC. Com relação ao gráfico dos maiores depositantes verifica-se que a empresa alemã LURGI GMBH está na liderança com 4 patentes depositadas, as demais, incluindo a Petrobras possui 3 patentes.

Figura 4 - Número de patentes depositadas por país, PTC ou EP relacionadas à produção de biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2014.

Figura 5 - Maiores depositantes relacionadas à produção de biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2014.

A Figura 6 mostra o número de patentes encontradas em cada processo para produção de biodiesel. Verifica-se que a rota através da transesterificação teve o maior número de patentes seguida por esterificação. No entanto, o processo da esterificação precede o da transesterificação na produção de biodiesel. Logo, as patentes encontradas relacionadas à esterificação podem estar incluídas nas de transesterificação.

O maior número de patentes de esterificação evidencia a tendência de se usar matéria-prima mais baratas com teor de ácidos graxos livres superior ao exigido para a transesterificação alcalina direta (5%) com o objetivo de se reduzir o custo do biodiesel. Outra possibilidade da esterificação é a produção *in situ* de biodiesel, isto é, diretamente da oleaginosa sem necessidade de extrair o óleo.

A catálise heterogênea, a catálise enzimática e o uso do álcool supercrítico são tecnologias que vem despontando.

O interesse na catálise heterogênea pode ser atribuído à vantagem de não geração de efluentes e à maior facilidade de separação do biodiesel quando comparado ao processo tradicional da catálise homogênea.

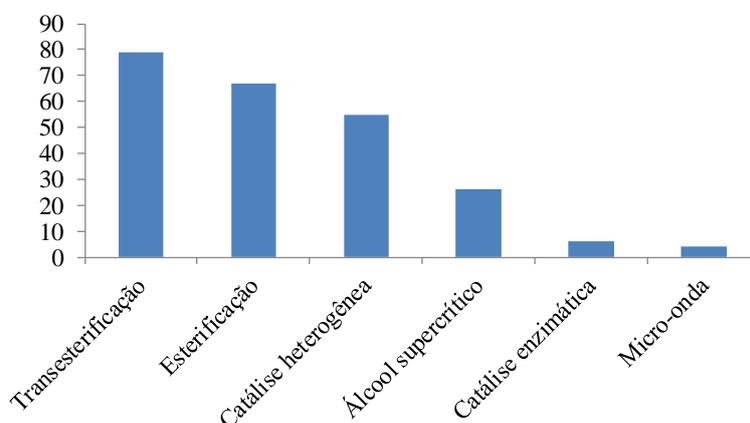
Algumas inovações vem sendo propostas na rota enzimática para diminuir o custo da produção, como por exemplo, a tecnologia da imobilização da enzima que torna possível o reaproveitamento da enzima e a utilização de lipases microbianas que são mais acessíveis.

O uso do álcool supercrítico na reação de transesterificação é uma tecnologia com grandes possibilidades de ter maior uso industrial tendo em vista suas vantagens relacionadas à maior velocidade de reação e não utilização do catalisador.

Quando se compara o número de patentes depositadas em cada processo usando base de dados diferentes verifica-se que na base de dados Scopus são encontrados números superiores aos do Espacenet (Figuras 6 e 7). Isto pode ser atribuído às repetições de patentes na primeira base de dados e à especificidade da busca associando código, no caso da base do Espacenet.

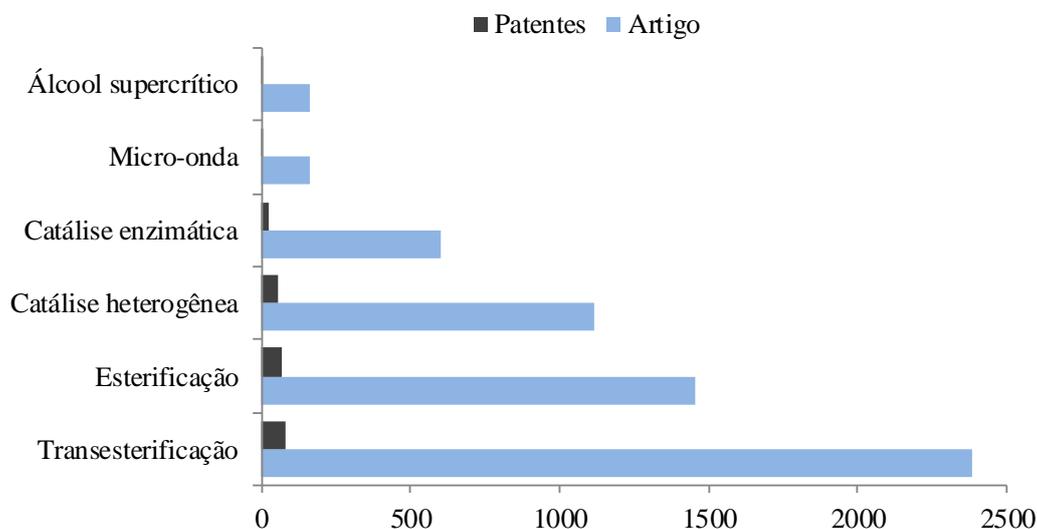
Quando se compara na Figura 7 número de artigos e patentes encontradas na mesma base de dados (Scopus) e usando-se a mesma metodologia (Tabela 2) verifica-se que o número de artigos é bem superior ao número de patentes depositadas, o que não é de surpreender, pois, para cada patente publicada os resultados são divulgados na forma de artigos científicos e revisões pelos pesquisadores de diversos países.

Figura 6 - Número de patentes por processo de produção de biodiesel na busca da base dados do Espacenet



Fonte: Autoria própria, 2014.

Figura 7 - Número de artigos e patentes por processo de produção de biodiesel utilizando a base de dados Scopus



Fonte: Autoria própria, 2014.

A seguir são citadas algumas inovações na produção de biodiesel descritas em documentos de patentes.

- WO2014082143 (A1) relata um processo para se obter biodiesel a partir da biomassa de microalga através da hidroesterificação. A biomassa úmida é submetida a hidrólise em uma coluna seguida por esterificação através da catálise heterogênea.
- CA2852036 (A1) descreve um processo contínuo de transesterificação usando uma coluna de leito fixo com catalisador heterogêneo de silicato, sódio e um composto ácido.
- As patentes MX2012006357 (A), US2013331587 (A1) WO2010112641 (A1), WO2006050925 (A1); WO2006050925 (A8) e outras se referem a processos de produção de biodiesel utilizando catalisadores sólidos.
- KR101285830 (B1) relata um processo de preparar biodiesel usando a catálise enzimática.
- WO2013114381 (A1) trata de um processo de produzir biodiesel usando a rota do cloreto de ácido.
- KR20130037516 (A) diz respeito a um processo não catalítico de produzir biodiesel a partir de oleaginosas sem precisar extrair o óleo. Consiste em transformar a biomassa em material poroso e subsequente reação com álcool na temperatura de 250-550°C e pressão de até 10 atm com tempo de residência de menos de 10 minutos.
- CN102527311 (A) se refere a um método de produzir biodiesel utilizando radiação por micro-onda.
- CA2752562 (A1) relata um processo de produzir biodiesel usando catalisador gasoso.
- CN102144035 (A) se refere a um processo de produzir biodiesel usando a catálise enzimática para hidrolisar os triglicerídeos seguido por um processo de esterificação enzimática e química.

- CA2526074 (C); CA2526074 (A1) relata um processo de produzir biodiesel usando alta pressão.

CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou que o número de depósitos de patentes relacionados à produção de biodiesel teve um pico em 2008 mas, vem diminuindo desde então. Entre as patentes relacionadas à produção de biodiesel aquelas referentes a processos são predominantes. A China é o país com maior número de depósitos de patentes seguida pelos Estados Unidos e Alemanha.

PERSPECTIVAS

A catálise heterogênea vem despontando como uma alternativa ao método convencional em função da maior facilidade de separação do biodiesel e a não geração de efluentes. Outro processo com grande possibilidade de aplicação industrial é o da rota com álcool no estado supercrítico que é vantajoso por não usar catalisador, não gerar efluente e ter alta velocidade de reação. No entanto exige alta temperatura e pressão.

REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R.; NAJAFI, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138–148, 2012.

BRASIL. Lei nº 10.973, de 2 de dezembro de 2004. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/lei/110.973.htm> Acesso em: 10 dez 2012.

GAMBA, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. 2009. 55f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2009.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering. **Chem. Rev.**, v. 106, p. 4044, 2006.

MARKET PUBLISHERS. Biodiesel: 2014 World Market Outlook and Forecast up to 2018. Jan, 2014, **Merchant Research & Consulting Ltda**, 2014.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; TANAJURA, A. S.; SILVA, H. R. G.; FERNANDO, J. E. S.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M.; SANTOS, M. A.; NASCIMENTO, L. L. Determination of the oxidation stability of biodiesel and by spectrofluorimetry and multivariate calibration. **Talanta**, v. 85, p. 430-434, 2011.

MEXICANO INST PETROL (Mexico). Valente Jaime Sanchez, Salinas Esteban Lopez, Cantu Manuel Sanchez. **Procedimiento de preparación de arcillas aniónicas multimetálicas y producto**. WO2008120964. 9 de outubro de 2008.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**;v. 52, p. 2741-2751, 2011.