
BIORREMEDIÇÃO MICROBIOLÓGICA DE ÁREAS IMPACTADAS COM PETRÓLEO
ATRAVÉS DO USO DE FUNGOS E SUBPRODUTOS DO BIODIESEL DE MAMONA:
MAPEAMENTO PATENTÁRIO

Odete Gonçalves* ; Gabriela Silva Cerqueira; Cristina M. Quintella

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Rua Barão de Geremoabo s/n, CEP 40.170-290 - Salvador, BA, Brasil (odetegoncalves7@hotmail.com)

RESUMO

Os fungos produzem enzimas extracelulares oxidativas com potencial de quebra de compostos de policíclicos aromáticos, de modo a produzir compostos assimiláveis por seu metabolismo. A busca de melhoras metabólicas pelo uso de subprodutos da mamona é hoje um desafio. Foram pesquisados os bancos de patentes da Espacenet e INPI do Brasil, utilizando as palavras chave petrol*, fung*, castor*, surfac*, fluoresce* e o Código C da ECLA. Verificou-se que o maior número de depósitos ocorreu entre 1954 e 1964 pelas empresas Shell Int Research (9 documentos), Standard Oil DE, e Du Pont. Na Classificação Europeia destacou-se Química Orgânica e Metalurgia. Concluiu-se que é uma técnica à primeira vista já madura, todavia documentos recentes indicam que está sendo revisitada com novas abordagens microbiológicas e com adição de surfactantes.

Palavras Chave: Petróleo; fungo; Mamona; Fluorescência

ABSTRACT

The fungi yield extracellular oxidative enzymes capable of breaking polycyclic aromatic compounds, in order to generate into compounds their metabolism may assimilate. The improvements in the metabolism due to addition of castor bean waste are an ongoing biotechnology quest. The patent applications were investigated in the patent databases of Espacenet and Brazilian INPI using the key words petrol*, fung *, castor*, surfac *, fluoresce*, as well as the IPC code C (organic chemistry and metallurgy). It was found that the highest rates of deposit took place from 1954 to 1964 by SHELL INT RESEARCH Britain, STANDARD OIL OF the United States of America, and Du Pont, with emphasis. Although at first sight it looks as a mature technology, new studies associating the use of sub products of other processes are generating emergent technologies.

Key words: Petrol; Fungi; Castor; Fluorescence

Área tecnológica: Recuperação de petróleo; tratamento de efluentes e áreas impactadas e água.

INTRODUÇÃO

A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA, 2012), estabelece como principais contaminantes do solo, em ordem crescente: cloroalifáticos, pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos, cloroaromáticos, aromáticos simples e outros. Muitos têm sua origem na industrialização do petróleo bruto, outros nas indústrias químicas e atividades agrícolas. No âmbito da biorremediação, os mais frequentes são os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), hidrocarbonetos halogenados, derivados nitrogenados do nitrotolueno e outros xenobióticos de grande persistência no solo.

A microbiologia de degradação de hidrocarbonetos constitui um campo de pesquisa em pleno desenvolvimento, especialmente no que tange à mitigação do impacto destes compostos no meio ambiente e sua crescente utilização em procedimentos microbiológicos de remediação de solos contaminados por derramamentos (BONAVENTURA, 1997).

Para Uña e García (1983), a transformação dos hidrocarbonetos pelos microrganismos pode ser facilitada pela produção de enzimas como catalisadores biológicos que controlam as reações bioquímicas, produzindo energia e material necessário para a proliferação de novas células microbianas.

Os fungos produzem enzimas extracelulares oxidativas capazes de quebrar compostos de HPAs de cadeia longa e transformá-los em compostos assimiláveis ao seu metabolismo. Estas enzimas hidrolisam ligações peptídicas, liberando peptídeos que são degradados a aminoácidos livres pelas peptidases (RODWELL, 2009). Estudos indicam ainda o aumento da biodisponibilidade de HPAs de cadeias menores, aumento da taxa de solubilização dos metais pesados e aumento de solubilização de naftalenos pelo uso de biossurfactantes (NITSCHKE, 2002).

Contaminações com hidrocarbonetos do petróleo são distúrbios que modificam o ambiente natural e sua capacidade de auto-renovação. Neste sentido, vê-se que o benefício maior da aplicação da biorremediação é a aceleração do processo de biodegradação através de mineralização, obtendo-se como produtos finais CO_2 e H_2O (via aeróbica), e formação de biomassa, (CUNHA, 1996; QUINTELLA et al., 2009).

DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

O uso de fungos associado a resíduos do biodiesel de mamona para remediação de derrames de petróleo foi proposto recentemente (QUINTELLA, 2010) tendo sido monitorado através de análises de fluorescência, cromatografia, entre outros. Os estudos em escala demonstração foram realizados em Madre de Deus, no Recôncavo Baiano do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia. Os resultados foram processados por análise covariante de dados tendo sido encontrados padrões extremamente promissores.

METODOLOGIA OU ESCOPO

Foram buscadas tecnologias que possibilitem intervenções em derrames de petróleo e áreas impactadas, utilizando fungos e produtos vegetais, coprodutos do biodiesel, glicerina e torta de mamona.

A metodologia consiste da busca de patentes no banco de dados da Espacenet com documentos de patentes, a nível mundial, e no INPI do Brasil, a nível nacional, e subsequente processamento dos seus resumos em relação a palavras chave, e de seus códigos de indexação.

Foram selecionados os dados utilizando combinação com as palavras chave petrol*, fung*, castor*, surfac*, fluoresce* nos títulos e nos resumos e o código C (Química Orgânica e Metalurgia). Foram identificados 256 documentos, que, ao retirar as duplicatas e famílias de patentes, se restringiram a 176 (Tabela 1).

Tabela 1: Total de documentos de patentes obtidos nas buscas no banco de dados Espacenet.

Petrol*	Fung*	Castor*	Surfac*	Fluoresce*	Código C	Espacenet	Worldwide database
X	X		X				88
X	X		X		X		47
X	X	X					29
X				X	X		50
X	X	X			X		14
		X	X	X			11
	X		X	X	X		9
X	X	X	X		X		7
		X	X	X	X		1

Fonte: Autoria própria, 2012.

Observou-se (Tabela 2) a presença das classificações dos documentos nas subseções C07, C08, C09, C10 indústria de petróleo, C11 gorduras e óleos animais e vegetais e C12. Foram também encontrados diversos documentos classificados nas subseções A01, A61, e nas seções B, D, F e G.

Tabela 2: Total de documentos de patentes obtidos nas buscas da Tabela 1 e sua distribuição por código de Classificação Europeia.

A01	A61	B	C02	C03	C05	C07	C08	C09	C10	C11	C12	D	F	G
25	8	17	8	1	1	32	16	18	18	7	4	5	2	3

Fonte: Autoria própria, 2012.

No banco de dados nacional do INPI do Brasil (Tabela 3), com a palavra-chave "mamona" obtiveram-se 119 documentos. Entretanto, cruzando as palavras "petróleo" e "mamona" obtiveram-se apenas 15 documentos.

Tabela 3: Palavras chave em bancos de dados INPI.

petróleo	fungo	mamona	surfactante	fluorescência	INPI
		X			119
X			X		2
	X		X		1
X		X			15
X				X	3
	X		X		1
		X	X		1

Fonte: Autoria própria, 2012.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as empresas que depositaram 4 patentes ou mais envolvendo processos de recuperação de petróleo por fungos, conforme escopos das Tabelas 1 e 2. A empresa que mais se destacou, foi a Shell Int Research com 9 patentes, acompanhada por Standard Oil Dev Co com 7 e Du Pont com 6. Destacam-se ainda as empresas Phillips Petroleum Co, IG Farbenindustrie AG e ICI Ltda, todas com 5 patentes cada. Com um total de 4 patentes depositadas foram encontradas as empresas Monsanto Chemicals, Dow Chemical Co, Colgate Palmolive Co e Bataafsche Petróleo. Diversas outras empresas depositaram 3 e 2 patentes, no entanto a maioria tem apenas 1 depósito de patente.

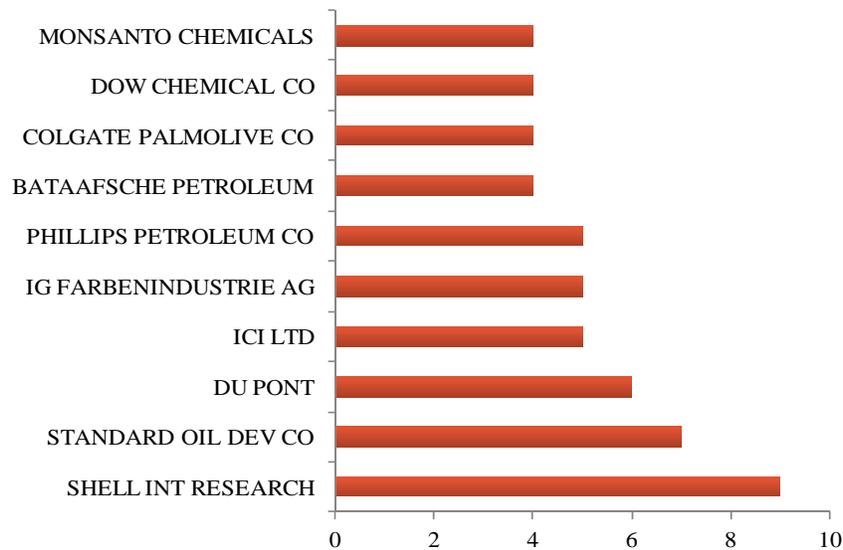


Figura 1: Empresas requerentes com valores de 4 a 9 patentes. Fonte: Autoria própria, 2012.

Na evolução anual de depósitos (Figura 2) ocorreu uma concentração nos anos 50 e 60. Os depósitos de patentes iniciaram-se em 1954 com 6 patentes, tendo seus máximos nos anos 1957, 1959 e 1964 com 8 patentes. Após este período ocorreu um declínio no patenteamento permanecendo por 4 décadas no mesmo nível com uma média de 2 depósitos por ano.

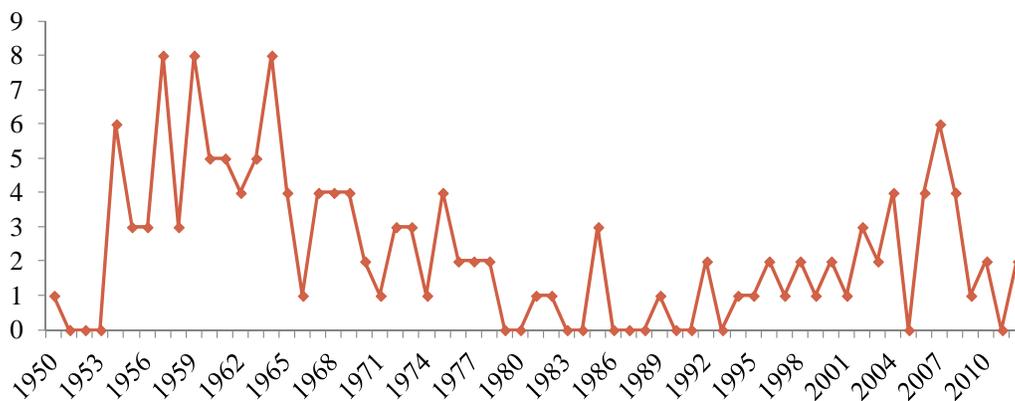


Figura 2: Evolução anual das patentes depositadas. Fonte: Autoria própria, 2012.

A partir de 2004 é retomado o interesse por processos biológicos, aumentando o número de depósitos entre 2004 e 2008. Nos anos mais recentes ainda não se pode afirmar com certeza dado o período de sigilo e sua variabilidade anual.

Foram identificadas basicamente duas ondas tecnológicas.

Na onda inicial são utilizados processos tradicionais entre o fim da 2ª guerra mundial e o final dos anos setenta. A forma da distribuição de patentes mostra claramente que essa tecnologia assumiu seu apogeu entre os anos cinquenta e sessenta e depois parece ter se tornado pós-madura e ter sido descontinuada.

A partir dos anos noventa, com os novos processos de procedimentos biotecnológicos e com o esforço da humanidade utilizar os resíduos e; ou subprodutos de processos industriais já existentes, aumentando seu valor agregado e transformando-os em coprodutos, aparece uma nova onda tecnológica focada novamente em fungos.

Assim, parece ser ainda uma oportunidade com potencial para desenvolver novas invenções com aplicação no mercado internacional da tecnologia de remediação ambiental de derrames de petróleo bruto com uso de fungos e biosurfactantes.

Na Figura 3 observa-se que o país que mais detém depósitos de patentes é a Grã-Bretanha (125 documentos) na década de 50 e 60 com emprego de consórcio de culturas e processos microbiológicos em recuperação de petróleo e biorremediação. Seguem-se Estados Unidos da América com 26 patentes nos anos mais recentes, 2007 e 2008.

Mais recentemente a Rússia tem 8 depósitos, em recuperação avançada entre 2004 e 2012, o Japão tem 6 patentes, a China 5 patentes e a Alemanha 3 patentes. Os demais países têm apenas 1 depósito de patente.

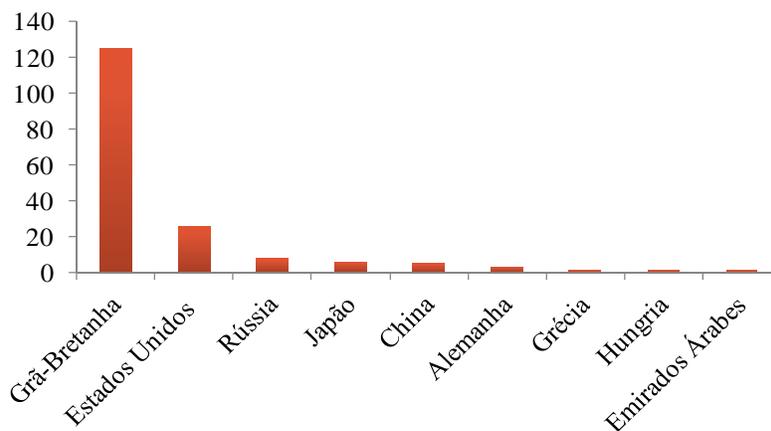


Figura 3: Depósito de patentes por países. Fonte: Autoria própria, 2012.

A Classificação Europeia por códigos na secção C (Figura 4) se concentra especialmente em C07 (Química Orgânica) com 32 documentos, seguida por C09 (corantes tintas, polidores e resinas naturais) e C10 (Indústria do Petróleo e gás), ambas com 18 documentos. C08 (compostos e processamentos químicos, macromoleculares orgânicos) tem 16 documentos. As demais secções são menos expressivas: C02 com 8, C11 com 7, C12 com 4 e as demais com 1 patente.

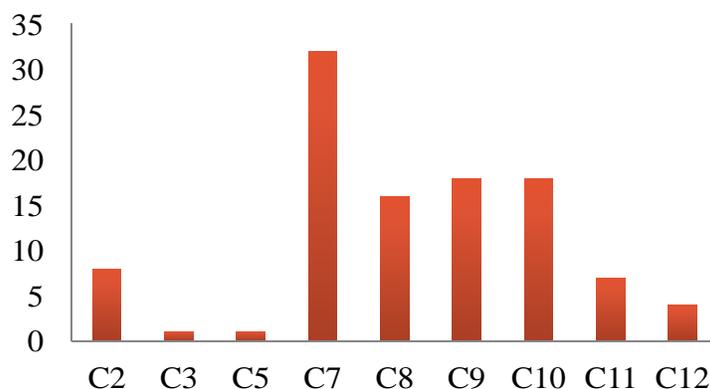


Figura 4: Classificação Europeia por Códigos seção C. Fonte: Autoria própria, 2012.

Além do código C destacou-se também a seção A01 (agricultura, silvicultura) com 25 documentos, B (Operações de Processamento, Transporte, Separação) com 17, A61 (necessidades humanas, agricultura) com 8, D (têxteis, papel) com 5, F (engenharia mecânica) com 2, e G (física) com 3. Elas referem tecnologias como transformações microbiológicas de petróleo, além de borrachas sintéticas e butílicas, resinas e epóxi, entre outras. Chama-se a atenção para a contribuição significativa de tecnologias envolvendo biossurfactantes.

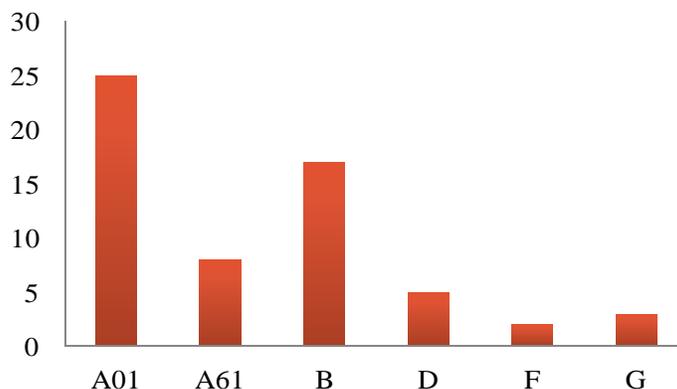


Figura 5: Classificação Europeia por Códigos seção A, B, D, F, G. Fonte: Autoria própria, 2012.

COMENTÁRIOS FINAIS

A Grã-Bretanha teve liderança na tecnologia de grande número de patentes nos anos de 1954 a 1964, mostrando ser o foco inicial da técnica microbiológica de recuperação de petróleo por consórcios de microorganismos, dentre eles fungos.

Nos anos subseqüentes esta tecnologia manteve-se estabilizada chegando a não ter grande interesse, com comportamento de tecnologia pós-madura. Foi retomada entre 2004 e 2008 tendo se destacado os Estados Unidos da América do Norte.

A maior parte das patentes está na Classificação Europeia C, consequência do escopo deste trabalho, especialmente nos processos obtidos nas transformações microbiológicas das áreas de química orgânica.

As empresas que mais depositam foram a inglesa Shell Int Research, a estadunidense Standard Oil Dev Co e a Du Pont na sua sede na Grã-Bertanha.

Nos aspectos de produção de produtos advindos de transformações bioquímicas e microbiológicas extraídas do petróleo como borrachas sintéticas e butílicas, resinas e epóxi, aplicados hoje na indústria, a tecnologia parece madura dentro do escopo do trabalho. Entretanto, estão sendo desenvolvidas novas tecnologias que poderão vir a contribuir ainda mais com o progresso tecnológico associado a processos microbiológicos com petróleo. Além disso, o uso de biossurfactantes em recuperação de contaminações petrolíferas mostrou ser ainda uma versão tecnológica em crescimentos.

PERSPECTIVAS.

O uso de coprodutos do biodiesel de mamona associado a fungos para biorremediação de áreas impactadas por derrames de petróleo é um processo ainda em desenvolvimento com potencial de ser apropriado, gerando bioprodutos como sais e polímeros (QUINTELLA et al., 2011; GONÇALVES et al., 2012), aumentando seu valor agregado. Tal estudo contribui para viabilizar possíveis soluções que venham a serem descobertas na criação de novas tecnologias utilizando processos microbiológicos.

REFERÊNCIAS

BONAVENTURA, C.; JOHNSON, F. M. Healthy environments for healthy people: Bioremediation today and tomorrow. **Environmental Health Perspectives**, v. 105, p. 5-20, 1997.

CUNHA, C. D. **Avaliação da biodegradação de gasolina em solo**. 1996. 162 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

EPA. Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov/indicators/bioremediation.roe/pdf.td.health.pdf>>. Acessado em: 00 abr. 2012.

GONÇALVES, O.; QUINTELLA, C. M.; TRIGUI, J. A. **Processo para obtenção de biossensores e biossensores**. BR n. 221109478199, 21 out. 2011.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Quím. Nova**, v. 25, n. 5, p. 772-776, 2002.

QUINTELLA, C. M. et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Quím. Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

QUINTELLA, C. M.; GONÇALVES, O. **Processo de obtenção de produto biodegradável para aplicação na remediação de solos, águas e ambientes impactados e método de funcionamento**. BR n. PI 1004444-2 A2, 03 mar. 2010.

QUINTELLA, C. M.; GONÇALVES, O. **Processo microbiológico para captura de voláteis e produção de biopolímero proteico**. BR PI011110000706, 21 out. 2011.

RODWELL, V. W. Catabolism of Proteins & Amino Acid Nitrogen. **Biomedical Importance**, n. 28, 2009.

UÑA, G. V.; GARCÍA, M. J. N. Biodegradation of non-ionic dispersants in sea water. **European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 18, n. 5, p. 315-319, 1983.