

UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS NATURAIS NO BIODIESEL PARA O MELHORAMENTO DA SUA ESTABILIDADE OXIDATIVA

Djalma Batista Oliveira Filho^{1*}; Fernanda Rocha Morais França¹; Mikele Cândida Sousa Sant'Anna¹; Maristela de Fátima Simplício de Santana²; Nadjma Souza Leite¹; Gabriel Francisco da Silva¹

¹ *Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil (djalmaoliveira@r7.com)*

² *Instituto Nacional do Semiárido, PE, Brasil*

RESUMO

O biodiesel é um combustível biodegradável, renovável e que apresenta características similares ao diesel, porém não apresenta uma boa estabilidade oxidativa. Diante dessa situação, o presente estudo objetivou avaliar os avanços tecnológicos na área de desenvolvimento de aditivos naturais utilizados no melhoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel. Para a realização da busca de patentes utilizou-se a base da World Intellectual Property Organization (WIPO) e do *European Patent Office* (Espacenet). Avaliando o cenário mundial podemos caracterizar a prospecção quanto ao uso de aditivos de origem natural, já que no mercado a utilização de aditivos artificiais já se encontra muito utilizada. Os dados demonstram que a área é promissora no cenário internacional, tendo em vista o número relativamente baixo de pedidos de depósitos dessas tecnologias, além de que os custos de produção são mais baixos em relação aos artificiais.

Palavras Chave: biodiesel; aditivos; prospecção tecnológica.

ABSTRACT

Biodiesel is a biodegradable fuel, renewable and has characteristics similar to diesel, although its oxidative stability is lower. The present study aims to evaluate the technological advances in the field of natural additives to improve the oxidative stability of biodiesel. The search used the data basis of the World Intellectual Property Organization (WIPO) and the European Patent Office (Espacenet). It was possible to observe the global scenario for the use of these additives and infer that their market is already wide. The data demonstrated that the field is promising in the international level given the relatively low number of patent applications as well as the production costs are lower compared to artificial additives.

Key words: biodiesel; additive; technological forecasting.

Área tecnológica: Biocombustíveis

INTRODUÇÃO

A necessidade de novos investimentos no setor energético, devido ao aumento na demanda mundial de energia, tem conduzido o mundo à busca de novas alternativas. A crescente concentração de Dióxido de Carbono (CO₂) e outros gases na atmosfera que vem intensificando os problemas provocados pelo efeito estufa têm direcionado as pesquisas à procura de novas fontes, buscando priorizar as mais limpas (MENEGUELLO & CASTRO, 2007).

O biodiesel é menos poluente comparado ao diesel para o meio ambiente e também traz vantagens econômicas, pois sua produção e o cultivo de matérias-primas contribuirão para a criação de milhares de novos empregos na agricultura familiar, principalmente nas regiões mais pobres do Brasil.

Dentre os processos para a produção de biodiesel, o mais comum é a reação de transesterificação, que consiste na reação entre um álcool e um triglicerídeo, que é feita em modo de batelada empregando catalisadores homogêneos com caráter básico.

O perfil de ácidos graxos dos óleos e gorduras favorece o desenvolvimento da rancidez oxidativa devido à quantidade de ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos oléico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3)

Foram observadas por BONDIOLI, (2005) citado por CAVALCANTI et al., (2007) alterações de qualidade do biodiesel e misturas como elevação da sua acidez, da sua corrosividade e a formação de produtos indesejáveis (como polímeros e depósitos) ao longo do tempo de estocagem. A estabilidade à oxidação é, portanto um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel.

A susceptibilidade à oxidação é um aspecto relevante dentro do ciclo de existência do biodiesel uma vez que os triacilglicerídeos de ácidos graxos insaturados, tais como linoleico e linolênico, apresentam sítios reativos sensíveis à oxidação. Esses ésteres sob condições de calor, radiação UV, umidade, ar atmosférico e metais, mesmo que por pouco tempo, são induzidos sequencialmente a reações de formação de radicais livres, combinação desses radicais com oxigênio, formação e clivagem de peróxidos e posterior liberação de aldeídos, ácidos carboxílicos ou polímeros.

O estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel é de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento. Essa estabilidade é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente. O método padrão para a determinação dessa estabilidade utiliza equipamentos automáticos, sendo os mais conhecidos o método Rancimat, o PetroOXY e PDSC. O Rancimat é o método mais utilizado para a determinação da estabilidade do biodiesel na forma finalizada, sob condições aceleradas de oxidação, de acordo com a norma EN 14112. Com base no método PetroOXY o tempo de análise é registrado como o tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio à qual foi submetida no procedimento.

Existem aditivos que aumentam a vida útil do biodiesel. Eles são os antioxidantes, desenvolvidos especialmente para otimizar a estabilidade do mesmo. Os antioxidantes capturam os radicais livres à medida que são formados, interrompendo a reação em cadeia favorecendo assim a estabilidade do biocombustível. Os antioxidantes são adicionados aos lubrificantes, para aumentar sua durabilidade, manter suas propriedades e garantir o bom funcionamento do motor.

Pensando em verificar os problemas existentes neste contexto, aliado à ideia de minimizá-los e aprimorá-los, este artigo trata de pesquisar e estimar a quantidade de patentes relacionadas a utilização aditivos naturais para a estabilidade oxidativa do biodiesel.

METODOLOGIA

Para a realização da busca de patentes foi utilizada como base os pedidos depositados no *World Intellectual Property Organization (WIPO)*, disponível gratuitamente em www.wipo.int/; e no *European Patent Office (ESPACENET)*, disponível em www.worldwide.espacenet.com/. Na busca, as palavras utilizadas em inglês foram: “additive* and biodiesel”, refinando de “natural additive* and biodiesel”, seguido de “additive* and biofuel”, refinando “natural additive* and biofuel” e por último “additive* and moringa”. Os resultados foram expressos por frequência da classificação internacional de patentes (CIP), do país de origem de depósito e do ano de depósito. A pesquisa foi realizada no mês de setembro de 2012.

Na Tabela 1, estão expostas as classificações dos códigos internacionais de patentes que foram encontradas na pesquisa.

Tabela 1: Classificação dos códigos internacionais de patentes.

A01N	Conservação de corpos de seres humanos ou animais ou plantas ou partes dos mesmos.
A23D	Óleos ou gorduras comestíveis.
A23K	Produtos alimentícios especialmente adaptados para animais; métodos especialmente adaptados para a produção dos mesmos.
A61K	Preparações para finalidades médicas, odontológicas ou higiênicas.
B01J	Processos químicos ou físicos.
C04B	Cal; magnésia; escória; cimentos; suas composições.
C07C	Compostos acíclicos ou carbocíclicos.
C07J	Esteroides.
C07H	Açúcares; seus derivados; nucleosídeos; nucleotídeos; ácidos nucléicos.
C08F	Compostos macromoleculares obtidos por reações compreendendo apenas ligações insaturadas carbono-carbono.
C08L	Composições de compostos macromoleculares.
C09K	Materiais para aplicações diversas, não incluídas em outro local; aplicações de materiais não incluídos em outro local.
C10G	Craqueamento de óleos hidrocarbonetos; produção de misturas hidrocarbonetos líquidos, p. ex., por hidrogenação destrutiva, oligomerização, polimerização; recuperação de óleos hidrocarbonetos de óleo de xisto, areia oleaginosa ou gases; refino de misturas principalmente consistindo de hidrocarboneto; reforma de nafta; ceras minerais.

Tabela 1: Classificação dos códigos internacionais de patentes.

C10L	Combustíveis não incluídos em outro local; gás natural; gás natural de sintético obtido por processos não abrangidos pelas subclasses c10g ou c10k; gás liquefeito de petróleo; uso de aditivos em combustíveis ou ao fogo; acendedores de fogo.
C10M	Composições lubrificantes; uso de substâncias químicas quer isolada, quer como ingredientes lubrificantes em uma composição lubrificante
C10N	Esquema de indexação associado à subclasse c10m, relacionado a metais
C11B	Produção, por ex., por compressão de matérias-primas ou por extração a partir de substâncias de rejeitos, refinação ou preservação de óleos, substâncias graxas
C11C	Ácidos graxos derivados de gorduras, óleos ou ceras; velas; gorduras, óleos ou ácidos graxos resultantes da modificação química de gorduras, óleos, ou ácidos graxos obtidos dos mesmos
C12N	Micro-organismos ou enzimas; suas composições (biocidas, repelentes ou atrativos de pestes, ou reguladores do crescimento de plantas contendo micro-organismos, vírus, fungos microbianos, enzimas, fermentados, ou substâncias produzidas por, ou extraídas de, micro-organismos ou material animal a01n 63/00 ; preparado medicinais a61k ; fertilizantes c05f); propagação, conservação, ou manutenção de micro-organismos; engenharia genética ou de mutações; meios de cultura (meios de ensaio microbiológico c12q 1/00).
C12P	Processos de fermentação ou processos que utilizem enzimas para sintetizar uma composição ou composto químico desejado ou para separar isômeros ópticos de uma mistura racêmica.

Fonte: Autoria própria, 2012.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iniciando a pesquisa pelo banco de dados da WIPO e utilizando as palavras *additive* and biodiesel* no campo *front page*, foram encontrados 130 documentos de pedidos de depósito de patentes, todos sendo distribuídos entre 2002 e 2012. Na Figura 1, podemos perceber que o ano de maior número de pedidos foi 2008 com 28 documentos, seguido de 2007 e 2009 com 25 e 17 documentos, respectivamente.

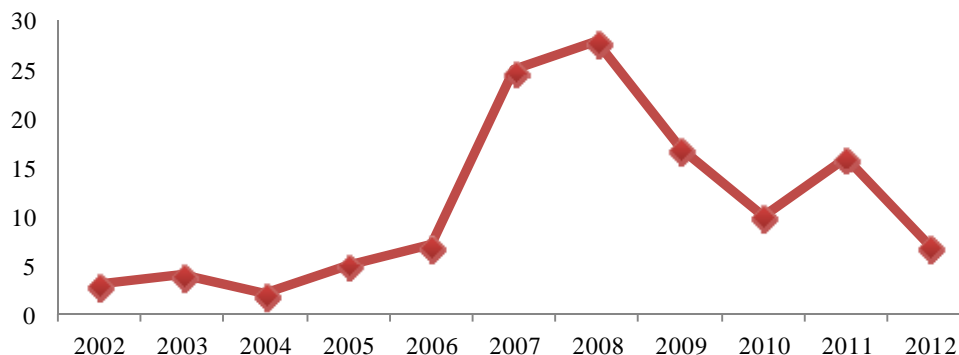


Figura 1: Número de documentos analisados na WIPO por ano de depósito para as palavras *additive* and biodiesel*. Fonte: Autoria própria, 2012.

Em relação à CIP, Figura 2, a classificação predominante em relação às outras foi C10L (combustíveis não incluídos em outro local; gás natural; gás natural de sintético obtido por processos não abrangidos pelas subclasses C10G ou C10K; gás liquefeito de petróleo; uso de aditivos em combustíveis ou ao fogo; acendedores de fogo.), com 72 documentos.

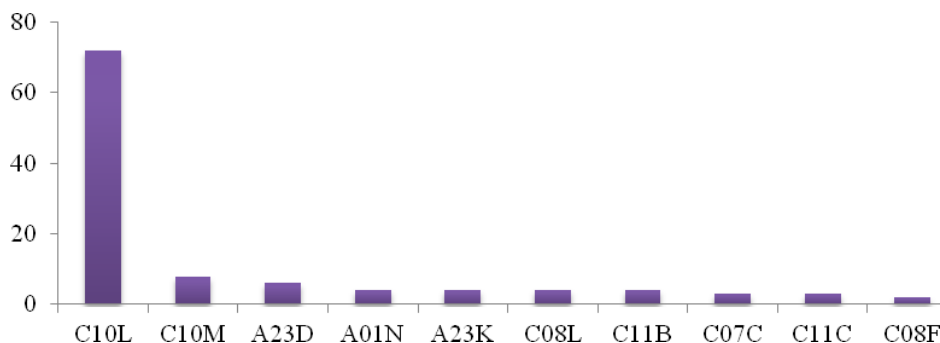


Figura 2: Número de documentos analisados na WIPO pela CIP. Análise por subclasses para as palavras *additive** and *biodiesel*. Fonte: Autoria própria, 2012.

E conforme a Figura 3, observamos que o país que possui maior número de pedidos de patentes é o PCT (Tratado de Cooperação de Patentes), com 51 documentos de pedidos de depósitos de patentes, seguido pelo EP com o seu respectivo número.

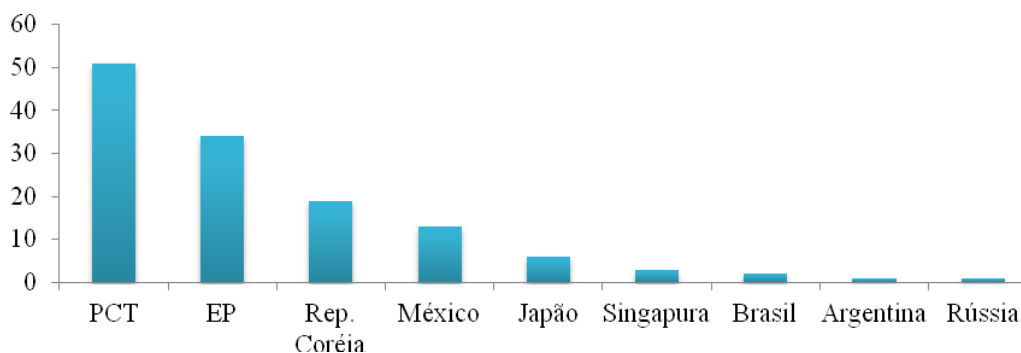


Figura 3: Número de documentos analisados na WIPO por país depositante para as palavras *additive** and *biodiesel*. Onde: WO = PCT = Tratado de Cooperação de Patentes; EP = Organização Européia de Patentes;. Fonte: Autoria própria, 2012.

Refinando-se a pesquisa, foram utilizadas as palavras *natural additive** and *biodiesel* e encontramos somente dois documentos sendo ambos de 2009. Em relação à CIP, os 2 pedidos de depósitos de patentes para as palavras citadas acima, foram A23K (produtos alimentícios

especialmente adaptados para animais; métodos especialmente adaptados para a produção) e C10L (combustíveis não incluídos em outro local; gás natural; gás liquefeito de petróleo; uso de aditivos em combustíveis ou ao fogo; acendedores de fogo.). As patentes foram depositadas pelo PCT e na EPO (European Patent Office).

Prosseguindo a pesquisa pelo banco de dados do ESPACENET e utilizando as palavras *additive* and biodiesel* no campo *front page*, foram encontrados 138 documentos de pedidos de depósito de patentes, todos sendo distribuídos entre 2000 e 2011.

Na Figura 4, podemos perceber que o ano de maior número de pedidos foi 2008 com 29 documentos, seguido de 2009 e 2006 com 26 e 22 documentos, respectivamente.

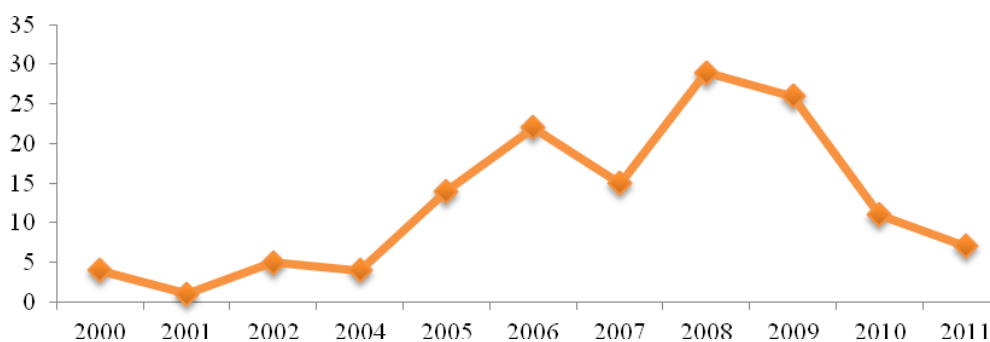


Figura 4: Número de documentos analisados na ESPACENET por ano de depósito para a palavras *additive* and biodiesel*. Fonte: Autoria própria, 2012.

Em relação à CIP, Figura 5, a classificação predominante encontrada em relação às outras continua sendo a C10L (combustíveis não incluídos em outro local; gás natural; gás natural de sintético obtido por processos não abrangidos pelas subclasses c10g ou c10k; gás liquefeito de petróleo; uso de aditivos em combustíveis ou ao fogo; acendedores de fogo), com 91 documentos.

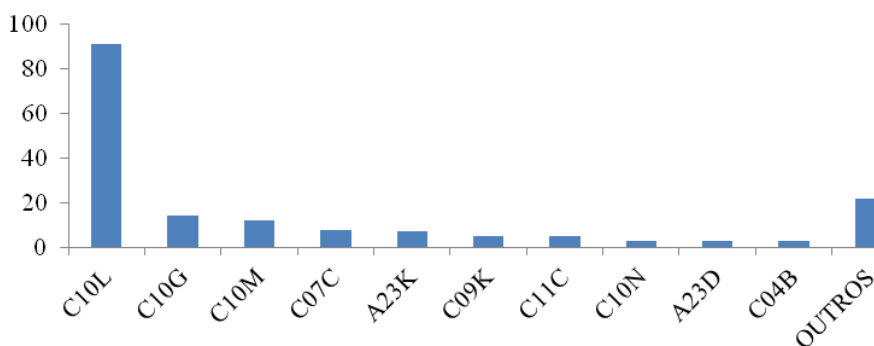


Figura 5: Número de documentos analisados na ESPACENET pela CIP. Análise por subclasses para a palavras *additive* and biodiesel*. Fonte: Autoria própria, 2012.

E conforme a Figura 6, observamos que o país que possui maior número pedidos de patentes é a CN (China), com 45 documentos, seguidos de US (Estados Unidos) com 34 documentos e Wo (= PCT = Tratado de Cooperação de Patentes) com 17 documentos.

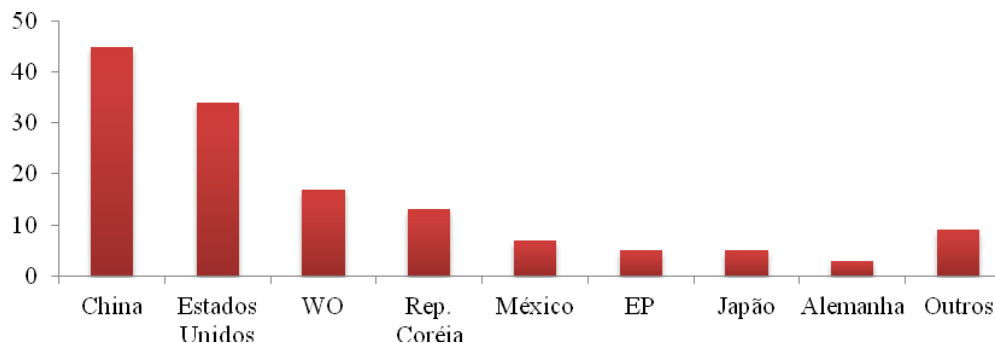


Figura 6: Número de documentos analisados na ESPACENET por país depositante para as palavras *additive** and *biodiesel*. Onde: WO = PCT = Tratado de Cooperação de Patentes. Fonte: Autoria própria, 2012.

Refinando-se a pesquisa utilizando as palavras *natural additive** and *biodiesel*, encontraram-se somente três documentos. Os 3 documentos foram depositados em 2007, 2008 e 2009.

Em relação à CIP, o número de pedido de depósitos para as palavras descritas anteriormente, a classe C07C (compostos acíclicos ou carbocíclicos) foi que obteve maior número em relação às outras classificações, demonstrado na Figura 7. As três patentes foram depositadas em European Patent Office, Alemanha e Estados Unidos da América do Norte.

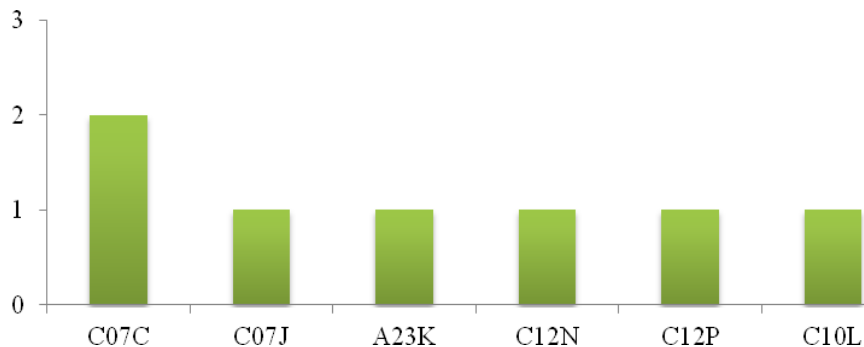


Figura 7: Número de documentos analisados na ESPACENET por CIP para as palavras *natural additive** and *biodiesel*. Fonte: Autoria própria (2012).

CONCLUSÃO

A sustentabilidade nos últimos anos ganhou muita importância no cenário econômico mundial, principalmente devido a intenção de diminuir problemas ambientais que tem sido causados com o uso de combustíveis fósseis, que ocasionam diretamente o efeito estufa. Assim a pesquisa com interesse no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis cresceu bastante, o biodiesel surgiu como uma opção de substituição de combustíveis de origem fóssil. E como forma de melhorar mais ainda a qualidade deste biocombustível, aditivos para o mesmo começaram a ser desenvolvidos nos últimos anos, porém pôde ser confirmado que que é uma ótima área para se desenvolver patentes, devido a esse pequeno número de patentes relacionadas ao assunto, provavelmente por ser uma área de pesquisa ainda nova, que é o melhoramento da qualidade da estabilidade oxidativa a partir de aditivos naturais.

Porém como foi perceptível, patentes relacionadas a aditivos naturais ainda não possuem muitos registros, provavelmente por ser uma área nova em desenvolvimento laboratorial. A utilização de aditivos naturais são muito mais sustentáveis e rentáveis por não utilizarem em suas fabricações, matérias-primas sintéticas, além de serem muito mais baratos os seus custos de produção.

REFERÊNCIAS

- BONDIOLI, P.; BELLA, L. D. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **Eur. J. Lipid Sci. Technol., Weinheim**, v. 107, n. 3, p. 153-157, 2005.
- CAVALCANTI, E.; TOMACHUK, C. R.; ARAÚJO, F. del VALLE L. *et al.* “Controle da estabilidade oxidativa de biodiesel de soja através de mistura de aditivos antioxidantes” In: **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, 2007.
- MENEGUELLO, L. A.; CASTRO, M. C. A. A. O protocolo de Kyoto e a geração de energia elétrica pela biomassa da cana-de-açúcar como Mecanismo de desenvolvimento Limpo. Interações (Campo Grande). **Revista Internacional de Desenvolvimento Local**, v. 8, p. 33-45, 2007.