

## MONITORAMENTO TECNOLÓGICO COM BASE EM PATENTES: CATALISADORES PARA A OXIDAÇÃO DE GLICEROL

Eid Cavalcante da Silva<sup>1</sup>; Laís Henrique Pacheco<sup>1</sup>; Sílvia Beatriz Beger Uchôa<sup>1</sup>; Mário Roberto Meneghetti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, AL, Brasil. (eidsilva@gmail.com)

Rec.: 08.07.2014. Ace.: 02.06.2015

### RESUMO

Em resposta a alguns problemas ambientais, a sociedade apresenta um novo comportamento, como a busca de fontes de energias renováveis e menos agressiva a natureza. O uso do biodiesel é uma alternativa para combater os efeitos poluentes proporcionados pelo uso de combustíveis fósseis. Com a produção de biodiesel, aumenta a quantidade de glicerol disponível para o mercado, visto que este é um coproduto do processo de obtenção de biodiesel. O glicerol possui diversas aplicações no mercado, mas com a produção de biodiesel, a tendência é que o mercado fique saturado. Visando o mapeamento de patentes relacionadas a catalisadores utilizados na reação de oxidação de glicerol, foi realizado um monitoramento tecnológico, em bancos de patentes (INPI, Derwent Innovations Index e WIPO), buscando analisar as tendências tecnológicas relativas a esta área.

Palavras chave: Glicerol. Álcool. Oxidação. Ouro.

### ABSTRACT

In answer to some environmental problems, the society presents a new behavior, such as the search for renewable and less aggressive to nature energy sources. The use of biodiesel is an alternative to combat the polluting effects provided by the use of fossil fuels. With the biodiesel production increases the amount of glycerol available to the market, since it is a coproduct of biodiesel production process. Glycerol has several applications in the market, but with the production of biodiesel the tendency is that the market becomes saturated. Aimed at the mapping of patents relating to catalysts used in the oxidation reaction of glycerol, a technological monitoring was conducted on banks of patents (INPI, Derwent Innovations Index and WIPO), seeking to analyze technology trends relating to this area.

Keywords: Glycerol. Alcohol. Oxidation. Gold.

Área tecnológica: Processos químicos e/ou físicos, catalisadores.

## INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma das propostas de combustível renovável menos poluente que pode substituir uma parcela de combustíveis fósseis, e assim minimizar os efeitos proporcionados por esse tipo de combustível (ALMEIDA; FAVARO; QUIRINO, 2012). Entretanto, a produção de biodiesel está aumentando a quantidade de glicerol disponível para o mercado, visto que este é um subproduto do processo de obtenção de biodiesel, diminuindo o seu preço consideravelmente e transformando-o em resíduo (ZHU et al., 2013).

Mesmo com o glicerol possuindo diversas aplicações, o mercado tende a ficar saturado com a grande produção de biodiesel, logo surge a necessidade da busca de outras rotas de consumo para o glicerol, novas aplicações (LIEBMINGER, 2009).

Na literatura são apresentadas diversas reações que envolvem a transformação do glicerol em insumos para a química fina e outros destinos (ZHU et al., 2013). A oxidação é uma das vias estudadas para converter o glicerol em outros produtos que podem ser absorvidos pelo mercado. No caso da oxidação desse substrato, podem-se obter compostos como gliceraldeído, diidroxiacetona, ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido hidroxipirúvico, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido mesoxálico e ácido glioxílico (DIMITRATOS; PORTA; PRATI, 2005).

Destacando o número de compostos possíveis para a reação de oxidação, torna-se necessário um trabalho com ênfase tanto para conversão quanto para a seletividade. Nesse sentido são usados catalisadores. Entre os mais citados em literatura estão os catalisadores baseados nos metais paládio, platina e ouro, destacando-se o uso desses metais em catalisadores heterogêneos, sejam impregnados ou suportados em óxidos, nanotubos, carvão ativado ou outros tipos de matrizes (DIMITRATOS; PORTA; PRATI, 2005).

O presente trabalho apresenta um monitoramento de patentes relacionados aos catalisadores aplicados na transformação do glicerol em outros compostos, através da reação de oxidação, com intuito de avaliar o panorama do estágio atual e identificar as tendências tecnológicas de desenvolvimento científico e tecnológico. A partir do mapeamento das patentes, são avaliadas as tendências dos catalisadores aplicados na reação em discussão, a importância econômica para indústria e a necessidade do processo de inovação.

## DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

O processo de oxidação de glicerol é uma reação que promove a modificação do tri-álcool, 1,2,3-propanotriol (IUPA), em compostos de funções cetona, aldeído e ácido carboxílico. A estrutura multifuncional desse triol, de cadeia pequena e com duas hidroxilas primárias e uma hidroxila secundária, proporciona uma dificuldade na seletividade para a oxidação (LIEBMINGER, 2009).

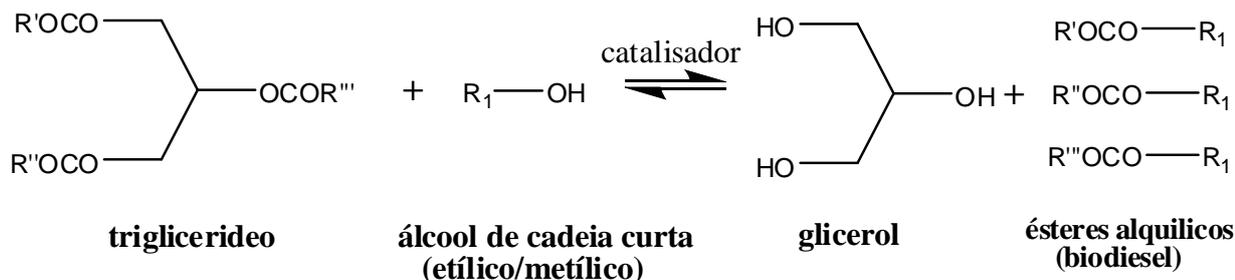
Na Figura 1 é apresentada uma das rotas usadas para produzir biodiesel a partir da reação de transesterificação (YUSUP; KHAN, 2010).

Durante o processo de oxidação do poliálcool, ocorrem simultaneamente oxidações em pontos distintos na molécula (LIEBMINGER, 2009), gerando diversos compostos, conforme a Figura 2, portanto os cuidados com as condições do processo são de grande relevância para a obtenção do resultado esperado.

Em geral, as reações descritas na literatura apresentam a reação com o uso de gás oxigênio ou peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes, onde o processo pode sofrer variações em suas condições de temperatura, pressão e a utilização de catalisadores auxiliares para que os resultados apresentem melhores taxas de conversão e seletividade (VILLA et al, 2010; BIANCHI, et al, 2005;

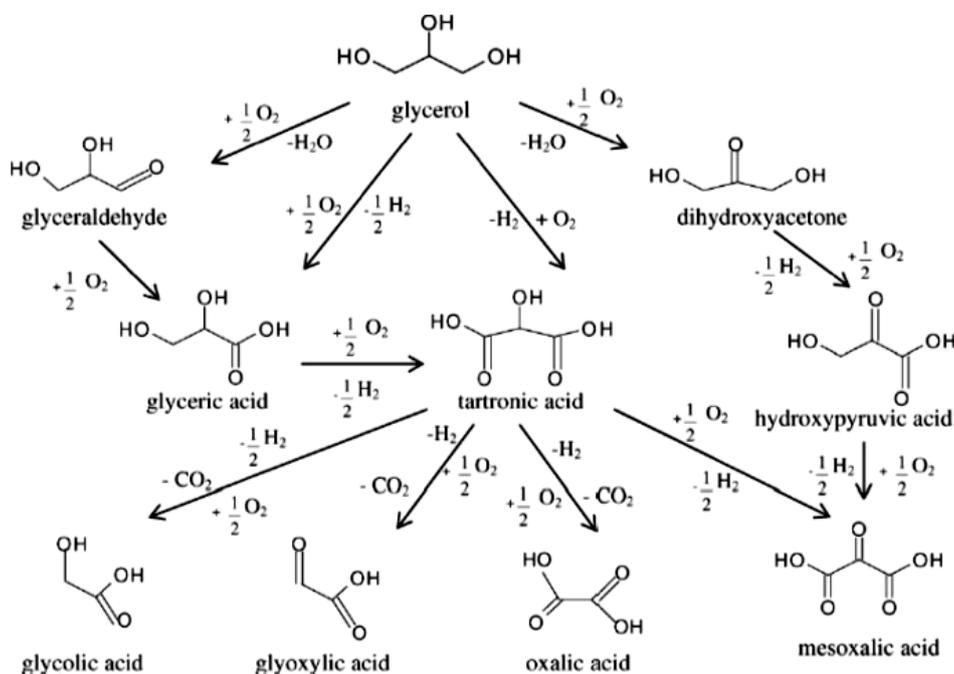
DEMIREL-GÜLEN; LUCAS; CLAUS, 2005). As novidades para esse processo podem ser resultantes, principalmente do uso de novos catalisadores e outros agentes auxiliares.

**Figura 1** - Uma das formas para a produção de biodiesel, reação de transesterificação, com formação de glicerol



Fonte: Adaptado de Demirbas, 2008.

**Figura 2** - Glicerol e produtos possíveis através da reação de oxidação



Fonte: Adaptado de Demirbas, 2008.

Nesse trabalho buscam-se os processos que utilizam catalisadores cuja composição contenha ouro e sílica, sendo o óxido de silício o suporte para o metal. A síntese desses catalisadores está baseada no método sol-gel via coassemblagem, em que a incorporação do metal acontece no mesmo momento

da formação do suporte. Dessa forma, a pesquisa procura identificar a utilização de catalisadores baseados nesses materiais para realizar a oxidação do glicerol.

## METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado adotando-se como fontes de pesquisa as bases: Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), Derwent Innovations Index e World Intellectual Property Organization (WIPO).

As pesquisas foram realizadas pelo método de busca combinada (avançada) na primeira página (front page) em todas as bases escolhidas, utilizando termos característicos ao material tecnológico e ao processo, aplicando operadores booleanos e de truncamento para alguns casos.

A busca realizada na base INPI foi realizada somente com palavras em português, para o monitoramento nas demais bases foram utilizados termos em português e/ou inglês. Os termos escolhidos como características essenciais foram: oxida\*, alco\*, glicer\* (glycer\*), ouro (gold) e catal\*. As pesquisas se limitaram as palavras contidas na primeira página de cada patente. Foram aproveitados alguns dos gráficos e tabelas disponíveis, envolvendo estatísticas obtidas das buscas nas bases de patentes.

As Tabelas 1, 2 e 3 mostram, respectivamente, os resultados obtidos através dos bancos de patentes do INPI, Derwent Innovations Index e WIPO. A coleta de dados foi realizada no período de maio a junho de 2014.

**Tabela 1** - Pesquisas por combinações de palavras-chave no site do INPI

Termo 1	Termo 2	Termo 3	Termo 4	Resultado
oxida*				4388
oxida*	alco*			254
oxida*	glicer*			27
oxida*	(alco* or glicer*)			273
oxida*	alco*	catal*		63
oxida*	alco*	meta*		66
oxida*	alco*	ouro		4
oxida*	glicer*	catal*		7
oxida*	glicer*	meta*		7
oxida*	glicer*	ouro		1
oxida*	(alco* or glicer*)	(ouro or meta*)	nano*	12

Fonte: Autoria própria, 2014.

**Tabela 2** - Pesquisas por combinações de palavras-chave no site do DERWENT

Termo 1	Termo 2	Termo 3	Termo 4	Resultado
oxida*				100 000
oxida*	(alco* or glycer* or glicer*)			28 571

**Tabela 2** - Pesquisas por combinações de palavras-chave no site do DERWENT

Termo 1	Termo 2	Termo 3	Termo 4	Resultado
oxida*	alco*			24 483
oxida*	(glicer* or glycer*)			6 995
oxida*	alco*	Catal*		7 648
oxida*	alco*	metal*		7 819
oxida*	alco*	(ouro ou gold )		752
oxida*	(glicer* or glycer*)	(catal* or metal*)		2 663
oxida*	(glicer* or glycer*)	( ouro or gold)		145
oxida*	(glicer* or glycer*)	Catal*		67

Fonte: Autoria própria, 2014.

**Tabela 3** - Pesquisas por combinações de palavras-chave no site do WIPO

Termo 1	Termo 2	Termo 3	Resultado
oxida*			215 899
oxida*	( alco* or glycer* or glicer*)		9700
oxida*	alco*		8 815
oxida*	(glicer* or glycer*)		1116
oxida*	alco*	catal*	2841
oxida*	alco*	metal*	1374
oxida*	alco*	(ouro ou gold )	96
oxida*	(glicer* or glycer*)	(catal* or metal*)	222
oxida*	(glicer* or glycer*)	(ouro or gold)	<b>5</b>

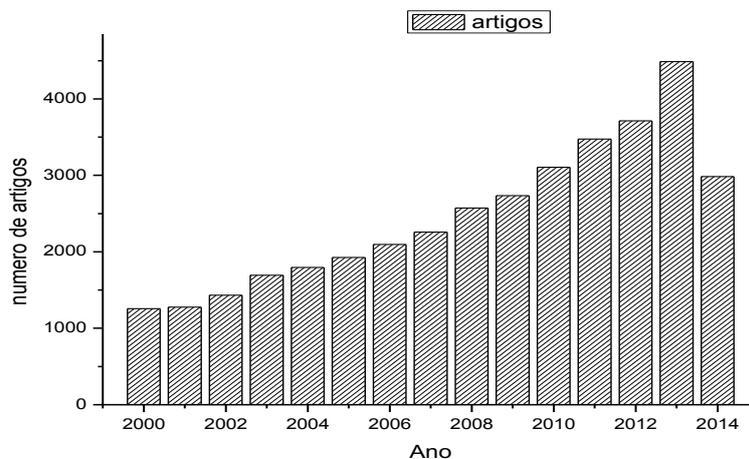
Fonte: Autoria própria, 2014.

Para auxiliar a compreensão dos dados do monitoramento realizou-se pesquisa sobre publicações referentes ao objeto de estudo através do buscador do Science direct com a expressão “oxidation of glycerol”, e construído um gráfico do número de artigos em função do tempo, no programa origin.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

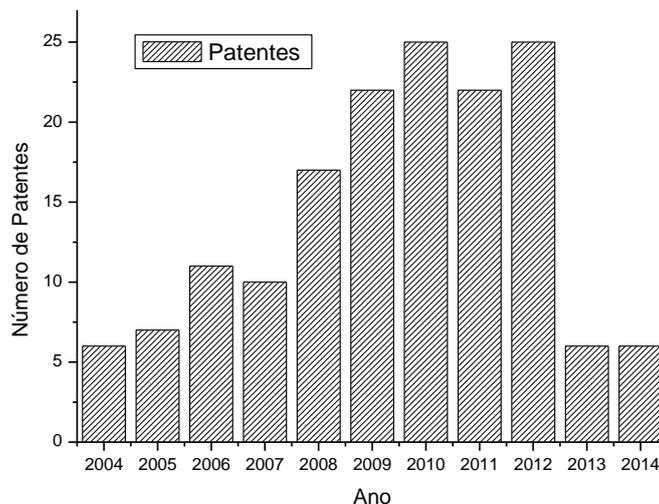
Através do buscador do Science direct, podemos observar que a publicação de artigos na área investigada é consideravelmente alta e possui uma tendência crescente, como pode-se ver na Figura 3, que mostra a quantidade de artigos publicados por ano, iniciando em 2000, o que difere bastante do número de depósitos de patentes, que pode ser visto na Figura 4, que mostra o gráfico obtido através da base de pesquisa da WIPO.

**Figura 3** - Número de artigos publicados entre os anos de 2000 a 2014



Fonte: Autoria própria, 2014.

**Figura 4** - Número de patentes depositadas entre os anos de 2004 a 2014



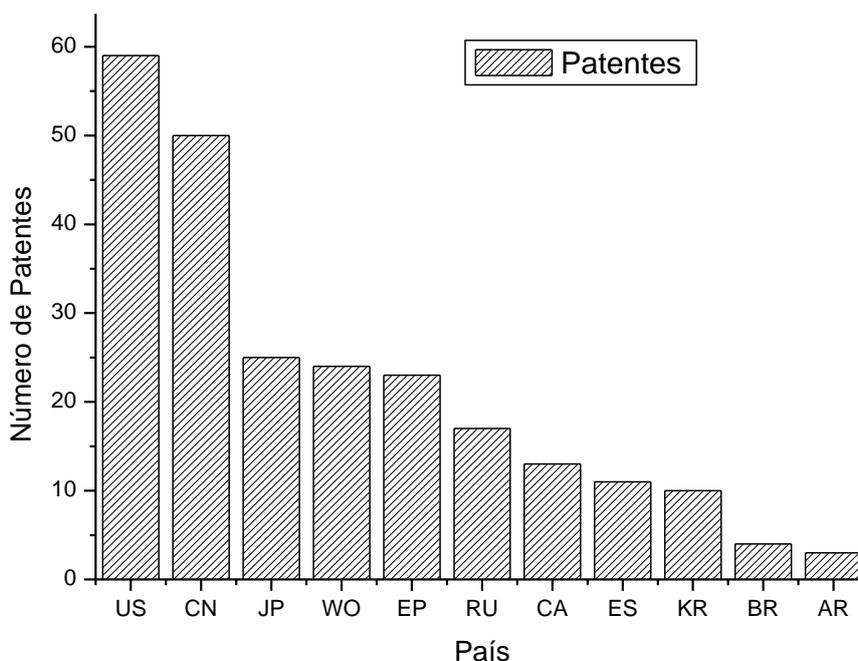
Fonte: Autoria própria, 2014.

Em relação aos países que mais depositam patentes relacionadas ao tema estudado, podemos observar que os maiores depositantes são os Estados Unidos, seguidos por China, Japão e via PCT, como mostra a Figura 5, obtida da WIPO. No Brasil, o número de patentes ainda é pequeno, necessitando de exploração tecnológica na área.

Dos cinco resultados obtidos através da pesquisa na base da WIPO com a seguinte busca: oxida\* and (glicer\* or glycer\*) and (ouro or gold), apenas dois estão realmente relacionados à pesquisa proposta, uma das patentes resultantes da busca, que foi depositada no Brasil, possui apenas o suporte diferente do proposto, utilizando carvão ativado para suportar as nanopartículas de ouro. A

outra patente trata de métodos para obtenção de catalisadores destinados à oxidação seletiva de glicerol, utilizando, além do ouro, outros metais, como a platina.

**Figura 5** - Depósitos de patentes por país e via PCT



Fonte: Autoria própria, 2014.

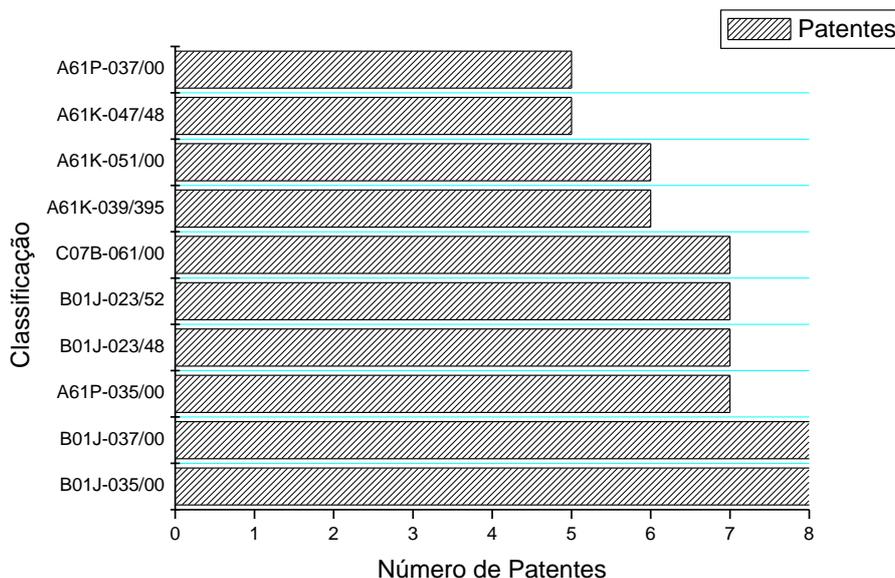
US = Estados Unidos; CN = China; JP = Japão; WO = PCT; EP = European Patent Office; RU = Rússia; CA = Canadá; ES = Espanha; KR = Coreia; BR = Brasil; AR = Argentina.

De acordo com os resultados obtidos no banco de patentes da Derwent, através da pesquisa com a seguinte busca: *oxida\** and (*glicer\** or *glycer\**) and *catal\** and (*ouro* or *gold*), podemos observar na Figura 6 que a maior parte das patentes estão classificadas pelo código B01J, que significa processos químicos ou físicos, p. Ex., catálise, química coloidal, incluindo as subclasses B01J-035/00 e B01J-037/00, que estão relacionadas a catalisadores em geral e processos para preparação de catalisadores, respectivamente. Em seguida o maior número está com a classificação A61K, que está relacionado a preparações para finalidades médicas, odontológicas ou higiênicas.

Ainda de acordo com a Derwent, as maiores contribuições de patentes são das áreas de química e engenharia.

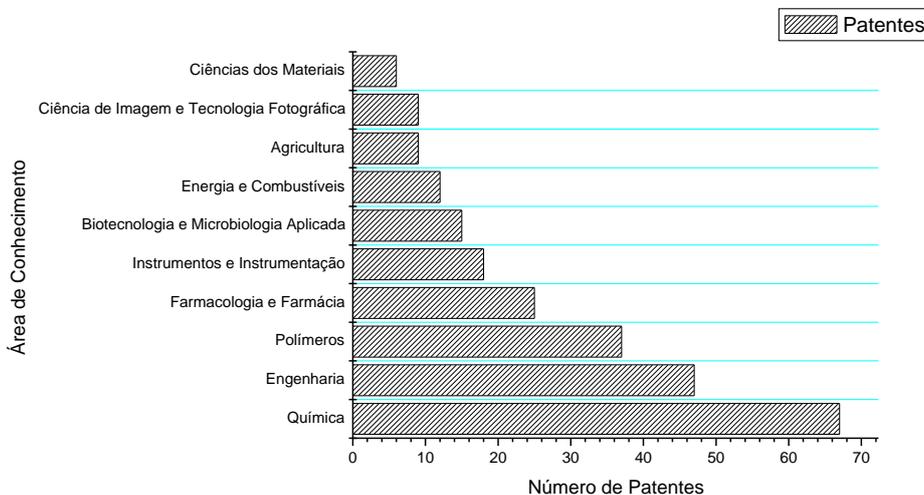
As buscas realizadas na base do INPI mostram um número ainda pequeno de patentes depositadas no Brasil, contudo há a possibilidade que os pesquisadores estejam publicando em artigos internacionais. O baixo número de patentes brasileiras indicam espaços para novas metodologias de oxidação de glicerol e o desenvolvimento de catalisadores alternativos.

**Figura 6** - Número de patentes depositadas de acordo com a classificação



Fonte: Autoria própria, 2014.

**Figura 7** - Número de patentes depositadas de acordo com a área de conhecimento



Fonte: Autoria própria, 2014.

## CONCLUSÕES

Entre as tecnologias encontradas, temos um catalisador a base de nanopartículas de ouro suportado em carvão ativado e outros metais, como a platina. O depósito de patentes no Brasil para o campo estudado (catalisadores para oxidação de glicerol) ainda apresenta números pequenos, mostrando que há espaços para aplicação de novas metodologias e o desenvolvimento de catalisadores alternativos.

As maiores concentrações de patentes são nos Estados Unidos, China, Japão e PCT, respectivamente conforme pesquisa na WIPO.

As patentes em relação ao ano (WIPO) apresenta um crescimento significativo, porém ainda discreto a partir de 2008/2009, o que pode sugerir um esforço de desenvolvimento de trabalhos para patentes.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J.R.; FAVARO, L.C.; QUIRINO, B. Biodiesel biorefinery: opportunities and challenges for microbial production of fuels and chemicals from glycerol waste. **Biotechnol. Biofuels**, v. 5, p. 48–73, 2012.

BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis Today**, v. 102–103, p. 203–212, 2005.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 125–130, 2008.

Derwent Innovations Index, (2014). Disponível em: <[http://apps.webofknowledge.com.ez9.periodicos.capes.gov.br/DIIDW\\_GeneralSearch\\_input.do?product=DIIDW&search\\_mode=GeneralSearch&SID=4EdXKA3e8w3K2KIucG&preferencesSaved=>](http://apps.webofknowledge.com.ez9.periodicos.capes.gov.br/DIIDW_GeneralSearch_input.do?product=DIIDW&search_mode=GeneralSearch&SID=4EdXKA3e8w3K2KIucG&preferencesSaved=>)>. Acesso em: 05 jul. 2014.

DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method Synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 291, p. 210–214, 2005.

INPI. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, (2014). Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/>>. Acesso em: 07 de julho de 2014.

LIEBMINGER, S. Bioresource Oxidation of glycerol by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO) in the presence of laccase. **Technology**, v. 100, p. 4541–4545, 2009.

DEMIREL-GÜLEN, S.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. **Catalysis Today**, v. 102–103, p. 166–172, 2005.

VILLA, A.; GAIASSI, A.; ROSSETT, I.; BIANCHI, C. L.; BENTHEM, K.; VEITH, G. M.; PRATI, L. Au on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels: The effect of support surface properties in glycerol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 275, p. 108–116, 2010.

WIPO. World Intellectual Property Organization, (2014). Disponível em: <<http://www.wipo.int/portal/en/index.html>>. Acesso em: 01 jul. 2014.

YUSUP, S.; KHAN, M. A. Base catalyzed transesterification of acid treated vegetable oil blend for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 1500-1504, 2010.

ZHU, H.; YI, X.; LIU, Y.; HU, H.; WOOD, T. K.; ZHANG, X. Production of acetol from glycerol using engineered Escherichia coli. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 238–243, 2013.