

## PROSPECÇÃO PARA AVALIAÇÃO DE SUPERFÍCIES ALTERNATIVAS PARA A PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO A SECO DO BIODIESEL

Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira<sup>1</sup>; Leila Maria Santos da Silva<sup>1</sup>; Helmara Diniz Costa<sup>1</sup>; Maria Gloria Almeida Bandeira<sup>1</sup>; Gilvanda Silva Nunes<sup>1</sup>; Cicero Wellington Brito Bezerra<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Maranhão, UFMA, São Luís, MA, Brasil. (lucyrose@ig.com.br)

Rec.: 22.07.2014. Ace.: 02.06.2015

### RESUMO

A produção de biodiesel é baseada comumente na transesterificação catalítica de óleos vegetais ou de gorduras. Os catalisadores heterogêneos usuais conduzem a um rendimento reacional inferior ao dos homogêneos, porém, evitam problemas de corrosão. Este trabalho versa sobre o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos baseados em óxidos estruturados para produção de biodiesel em processo contínuo, em substituição à catálise alcalina. Dados apurados no decorrer deste ensaio demonstra de forma objetiva o crescente avanço nas pesquisas, bem como, de muitas patentes sobre este tema, embora o número de patentes relacionadas com a produção de biodiesel em sua maioria encontra-se vinculo a China, Estados Unidos, o Brasil ocupa quatro lugar no ranking mundial. Evidencia-se, ainda, o aumento nos últimos anos no desenvolvimento de produção científica e patentes relacionados com o biodiesel, sendo uma alternativa real, no entanto outras rotas vêm sendo propostas, como a catálise heterogênea. Dentro de aspecto biosustentável de âmbito mundial.

Palavras chave: Biodiesel. Óxidos. Catálise Heterogênea.

### ABSTRACT

The production of biodiesel is typically based on the catalytic transesterification of vegetable oils or fats. Despite leading to a lower reaction yield, the heterogeneous catalysts avoid a series of future problems such as corrosion, glycerin quality and generated waste. This paper discusses the development of new oxide-based catalyst systems structured to produce biodiesel in a continuous process, replacing the alkaline catalysis. Gathered data objectively show the increasingly advance in researches and in the amount of patents related to biodiesel production; even though the leading countries regarding this matter are China and the U.S.A., Brazil occupies the fifth world position. Moreover, it is shown that heterogeneous catalysis is an valuable alternative route regarding biodiesel production, considering the world's bio sustainable paradigm.

Keywords: Biodiesel. Oxides. Heterogeneous Catalysis.

Área tecnológica: Química

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, pode-se observar uma intensa atividade em nível mundial, pelo uso de energias renováveis, em virtude dos graves problemas associados à emissão de gases poluentes que resultam no aquecimento global. Neste contexto, a obtenção de biocombustíveis (etanol, biodiesel, etc.) se apresenta como uma alternativa muito atrativa em substituição aos combustíveis fósseis. Esse interesse se justifica pelo fato dos biocombustíveis serem uma alternativa menos agressiva ao ambiente, serem economicamente competitivos, além de serem biodegradáveis e derivados de matérias-primas renováveis de ocorrência natural (FELIZARDO, 2003; FERRARI et al., 2005).

A tecnologia mundialmente estabelecida para a produção industrial de biodiesel baseia-se na transformação química (alcóólise) de óleos vegetais com um álcool (geralmente o metanol), usando catalisadores ácidos ou básicos que atuam na quebra de moléculas de triglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres de ácidos graxa denominada biodiesel (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

Apesar do bom rendimento proporcionado por essa via, o uso de catalisadores químicos gera problemas ambientais e dificuldades de recuperação e purificação do produto final (FERRARI et al., 2005).

Estas dificuldades justificam o grande número de pesquisas em busca de vias alternativas, como a substituição do metanol (obtido do petróleo) por etanol e o uso de catalisadores enzimáticos (biocatalisadores) que possuem alta seletividade e formam um produto final com maior grau de pureza.

Neste contexto, tem-se pesquisado a utilização de catalisadores biológicos imobilizados em suportes diversos. Estes apresentam como principais vantagens a facilidade de separação e a reutilização tornando sua utilização bastante promissora. Muitas pesquisas têm sido realizadas com relação aos tipos de materiais utilizados como suporte e aos diferentes métodos de imobilização de enzimas e células que podem ser utilizados (LAGOA; RODRIGUES, 2009; WANG et al., 2005).

Vários grupos de pesquisa no Brasil e no mundo têm trabalhado intensamente em atividades de pesquisa para o desenvolvimento de biocatalisadores a partir de enzimas ou células imobilizadas em matrizes de diferentes origens para utilização em diversos processos fermentativos e em reações de esterificação para produção de biodiesel.

O produto resultante (biodiesel) é definido como ésteres alquílicos de ácidos graxos, obtidos na reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo (óleo e gorduras vegetais ou animais) com álcool de cadeia curta (PINTO et al., 2005). Apresenta propriedades físicas similares ao óleo diesel de petróleo, além de maior lubrificidade (COSTA NETO et al., 2000).

## DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

O presente trabalho propõe a utilização de emprego de óxidos estruturados como sistema catalítico na produção de biodiesel etílico de soja em batelada em processos contínuos fixo.

A partir dos métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel, podem-se obter informações importantes a respeito da seleção da matéria prima, do processo fabril e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões.

A importância do controle de qualidade do biodiesel tem levado à necessidade do desenvolvimento de procedimentos analíticos adequados e sensíveis para o monitoramento da qualidade do biodiesel no que se refere aos parâmetros analíticos oficiais.

## ESCOPO

Para a pesquisa nos bancos de patente nacionais INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) e internacionais ESPACENET e USPTO foram utilizadas palavras-chave, bem como o agrupamento dessas palavras: biodiesel, produção de biodiesel, biodiesel etílico, síntese de biodiesel, óxidos. Para a pesquisa de teses e dissertações, utilizou-se o banco nacional de Teses da CAPES (periódicos Capes) e para artigos científicos utilizaram-se bancos Internacionais de dados (*Science Direct, Web of Science e SCOPUS*) as pesquisas foram realizadas em julho de 2014.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 1, 2, 3 apresentam o numero de patentes nacionais depositadas INPI e internacionais ESPACENET e USPTO, teses e dissertações (Periódicos Capes) e Artigos científicos depositados (*Science Direct, Web of Science e SCOPUS*).

**Tabela 1** - Pesquisa de patentes por palavras chave e agrupamento das palavras

Palavras chave	INPI	USPTO	ESPECENET
Biodiesel	206	3112	169
Production and biodiesel	88	615	2
Adding or biodiesel	0	25	500
Biodiesel and Ethyl	2	0	5
Synthesis and biodiesel	3	54	18
Oxides and Metal	0	027	0
Alkoxides	15	210	457
Hydrotalcite	8	182	935
Catalysis or heterogeneous	142	161	167
Catalysis and heterogeneous and Biodiesel	1	2	1
Catalysis or homogeneous	77	1408	35
Catalysis and homogeneous and Biodiesel	0	0	0
Transesterification and biodiesel	12	184	068
Transesterification of glycerides	0	44	2
Transesterification or glycerides	0	0	183
Total	554	6.024	2.542

Fonte: Autoria própria, 2014.

**Tabela 2** - Recuperados nos bancos de dados da CAPES de Teses e Dissertações por palavras-chave

Palavra chave	Teses e Dissertações
Biodiesel	845
Produção biodiesel	653
Adição biodiesel	124

**Tabela 2** - Recuperados nos bancos de dados da CAPES de Teses e Dissertações por palavras-chave

Palavra chave	Teses e Dissertações
Biodiesel Etílico	41
Síntese biodiesel	147
Óxidos Metálicos	96
Alcóxidos	5
Hidrotalcita	14
Catálise heterogênea	82
Catalise homogenia	0
Transesterificação	244
Transesterificação de glicerídeos	6
Total	2.254

Fonte: Autoria própria, 2014.

**Tabela 3** - Artigos científicos por palavras-chave e agrupamento das palavras

Palavra chave	Science Direct	Web of Science	SCOPUS
Biodiesel	19.259	18.783	18.778
Production biodiesel	17.332	9.974	9.849
Addition biodiesel	13.956	1.031	1.996
Ethyl biodiesel	3.915	71	755
Synthesis biodiesel	8.538	1.625	1.786
Synthesis and biodiesel	8.538	1.644	1.786
Metal Oxides	594.775	50.377	39.046
Alkoxides	15.810	9.653	6.250
Hydrotalcite	6.812	8.451	4.036
Heterogeneous catalysis	79.363	14.751	16.096
Heterogeneous catalysis and Biodiesel	2.399	274	414
Homogeneous catalysis and Biodiesel	2.167	111	203
transesterification	24.469	17.890	13.047
Transesterification of glycerides	2.105	418	183
Total	772.864	135.053	114.225

Fonte: Autoria própria, 2014.

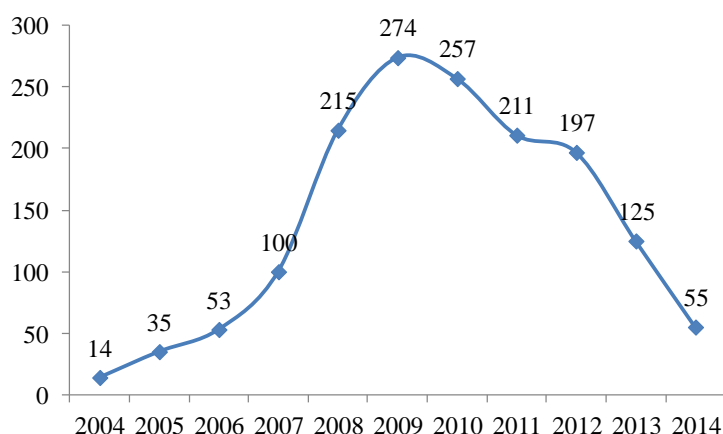
As patentes encontradas tiveram seus depósitos em anos variados, como mostra a Figura 1.

É possível observar na que houve maior numero depósitos de patentes no período correspondente entre os anos 2007 e 2010, sendo que em 2009 foi o ano que teve maior numero de patente com (274), havendo um retrocesso por volta de 2011 até 2014, até julho de 2014 tinha sido depositado

apenas (55) patentes, que demonstra a necessidade de maior desenvolvimento de trabalho para resolver esse problema.

Na busca de novos processos químicos, teve-se 18 meses de baixa publicação de patentes devidos as novas metodologias de caráter de baixo custo estar sendo desenvolvida no mercado, com isso houve uma nova busca por materiais mais barato e eficaz. Verifica-se que a grande maioria das patentes se referem a melhorias no processo de produção do biodiesel seguido por desenvolvimento de catalisador e métodos de purificação do biodiesel.

**Figura 1-** Evolução anual do depósito de patentes



Fonte: Autoria própria, 2014.

Na Figura 2, tem-se a classificação de patentes pesquisadas, na base do site do INPI, a Seção C está classificada para química e metalurgia. Divide o conhecimento tecnológico em oito grandes áreas (Seções), sendo:

Seção A - Necessidades Humanas.

Seção B - Operações de Processamento; Transporte.

Seção C - Química e Metalurgia.

Seção D - Têxteis e Papel.

Seção E - Construções Fixas.

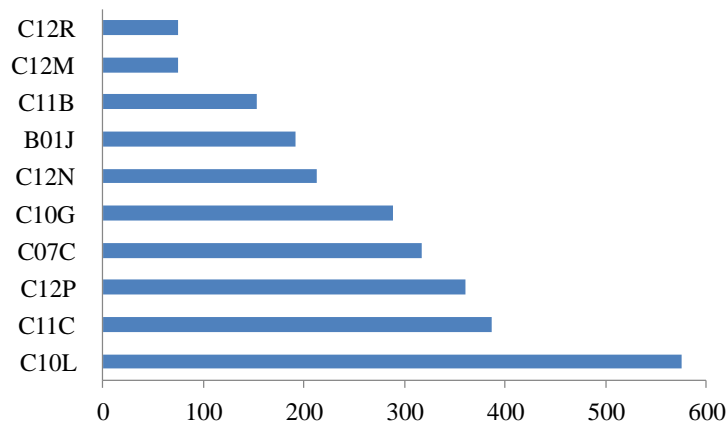
Seção F - Eng. Mecânica; Iluminação; Aquecimento; Armas; Explosão.

Seção G – Física.

Seção H – Eletricidade.

Ao se utilizar a Classificação Internacional de Patentes (IPC), é necessário saber que a matéria técnica de uma invenção não tem limites estabelecidos e que um invento pode receber mais de uma classificação ou tantas quanto forem necessárias. Não havendo local específico para tal invento previsto na IPC, é utilizado o que for mais apropriado (INPI, 2015).

**Figura 2** - Código de classificação de patentes



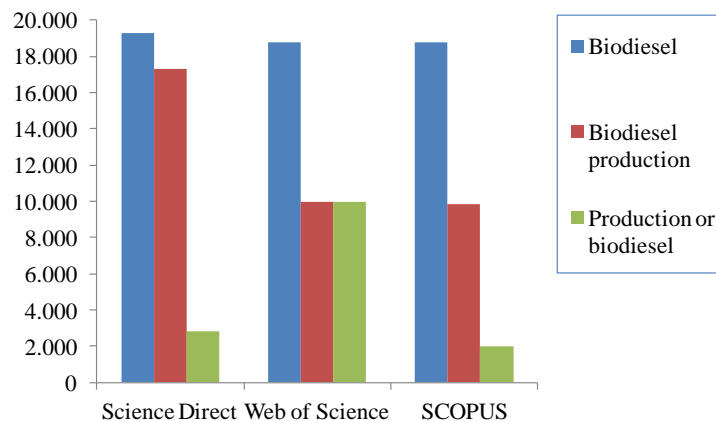
Fonte: Autoria própria, 2014.

Na Figura 3, tem-se uma projeção por assuntos descritos na produção caracterizada nos artigos científicos. Há uma maior quantidade de publicações relacionado biodiesel, com predominância, para *Biodiesel production* e *Production or biodiesel*.

O país tem em sua geografia grandes vantagens agrônomas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Associada a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável.

O Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo (BIODIESELBR, 2015)

**Figura 3** - Publicações de artigos de acordo com o assunto pesquisado



Fonte: Autoria própria, 2014.

Consoante evidencia os dados apurados durante ensaio em apreço observa-se de modo inequívoco a minoração de registro de patente sobre o assunto biodiesel. Contudo constata-se que há aclave considerável na publicação científica no que cerne ao tema biodiesel, sendo contínuo os ensaios com ênfase ao biodiesel.

Tipicamente, pode-se considerar a geração de energia nas localidades não supridas pelo sistema regular nas regiões remotas do país, que em termos dos volumes envolvidos não são significativos, mas podem representar reduções significativas com os custos de transporte e, principalmente, a inclusão social e o resgate da cidadania dessas comunidades.

Outros nichos de mercado para utilização do biodiesel para geração de energia podem ser encontrados na pequena indústria e no comércio, como forma de redução do consumo de energia.

## CONCLUSÕES

Consoante contata-se os dados apurados no decorrer deste ensaio demonstra de forma objetiva o crescente avanço nas pesquisas, bem como, de muitas patentes sobre este tema, embora o número de patentes relacionadas com a produção de biodiesel em sua maioria encontra-se vinculo a China. Evidencia-se, ainda, o aumento nos últimos anos no desenvolvimento de produção científica e patentes relacionados com o biodiesel, sendo uma alternativa real, dentro de aspecto biosustentável de âmbito mundial, vez que, à utilização de fontes naturais, como frutas e seus derivados tem surgindo com um indicativo salutar neste contexto.

No que tange a participação nacional evidenciou-se durante esse trabalho que o Brasil não apresenta dados quantificados relevantes no que assevera a patentes, contudo tem havido em relação às pesquisas acadêmicas o indício de interesse, através de publicações científicas como teses, estudos, ensaios e monografias. Entretanto, torna-se evidente a necessidade de haver maiores investimentos científicos nacional para desenvolvimento de produtos e técnicas passíveis de patente, ou seja, insumos necessários ao incentivos para novas patentes.

## REFERÊNCIAS

BIODIESELBR. Disponível: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em: 05 abr. 2015.

COSTA NETO, P. R; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção Biocombustíveis Alternativo ao Óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Quím. Nova**, v, n. 4, p 531-537, 2000.

EPO. Espacenet Patent Search. Disponível em: <<http://worldwide.espacenet.gov>>. Acesso em: 5 jul. 2014.

FELIZARDO, P. M. G. **Produção de biodiesel a partir de óleos usados de frituras**. 2003. 197f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Informação de Resíduos. Instituto Superior Técnico. Departamento de Engenharia Química, Lisboa, 2003.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. D.; SCABIO, A. Biodiesel de soja-Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Disponível em: <[http://www.inpi.gov.br/images/docs/tutorial\\_de\\_classificacao-hiperlink-11062014.pdf](http://www.inpi.gov.br/images/docs/tutorial_de_classificacao-hiperlink-11062014.pdf)>. Acesso em: 4 abr. 2015.

INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Disponível: <<http://www.inpi.gov.br>>. Acesso em: 2 jul. 2014.

LAGOA, R.; RODRIGUES, J. R. Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 46, p. 320-326, 2009.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300-1311, 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; De ANDRADE, J. B. Biodiesel: na overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6, p. 1313-13301, 2005.

USPTO. United States Patent and Trademark Office. Disponível: <<http://www.uspto.gov>>. Acesso em: 4 jul. 2014.

WANG, L.; RIDGWAY, D.; GU, T.; MOO-YOUNG, M. Bioprocessing strategies to improve heterologous protein production in filamentous fungal fermentations. **Biotechnology Advances**, New York, v. 23, n. 2, p. 115-129, 2005.

WIPO. World Intellectual Property Organization. Disponível em: <<http://www.wipo.int/patentscope/en/>>. Acesso em: 7 jul. 2014.