

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES RESPONSÁVEIS PELA FLUORESCÊNCIA POSSÍVEIS DE SEREM ENCONTRADOS NO BIODIESEL

Humbervânia Reis Gonçalves da Silva¹; Alexandre Lopez Del Cid¹; Cristina M. Quintella¹

¹Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, Brasil. (humbervania@gmail.com)

Rec.:10.05.2015. Ace.: 29.10.2015

RESUMO

Este trabalho tem como objetivos principais a busca de anterioridade sobre técnicas para a separação das substâncias fluorescentes presentes no biodiesel que envolve técnicas de cromatografia e destilação, além de apresentar uma visão geral do estado atual de P&D de tecnologias nesta área de estudo. A metodologia de pesquisa inicial consistiu na associação da palavra chave truncada biodies* tocopher* encontrados 5 documentos de patentes, biodies* chlorophy* encontrados 8 documentos de patentes, biodies* caroten* encontrados 7 documentos de patentes, biodies* vitamin* encontrados 10 documentos de patentes, biodies* substanc* method* encontrados 133 documentos de patentes, biodies* com o código B01D encontrados 217 documentos de patentes, mas estavam disponíveis apenas 155, biodies* com o código B01D15 encontrados 23 documentos de patentes, biodies* substanc* com o código C10L1 e o código C11C3 encontrados 27 documentos de patentes, biodies* com o código B01D, B01D15 e o código C10L1 encontrados 20 documentos de patentes, biodies* chromatograph* encontrados 13 documentos de patente. A China, os Estados Unidos, o Japão e a Coreia se destacaram nesta área com os maiores números de documentos de patentes depositados no grupo estudado, indicando que tais países estão seguros com a apropriação de seus conhecimentos. A partir da análise dos resultados encontrados na prospecção verificou-se que métodos para determinar substâncias fluorescentes presentes no biodiesel é ainda pouco explorado consistindo de oportunidades para P&D e tendo alto potencial para gerar inovação.

Palavras chave: Prospecção Tecnológica. Biodiesel. Substâncias. Óleos.

ABSTRACT

This work maps the prior art to separate fluorescent substances in biodiesel by chromatographic techniques and distillation, presenting an overview of the current state of R&D. The initial research methodology consisted of keywords association (bodies* tocopher*), (bodies* chlorophy*), (bodies* caroten*), (bodies* vitamin*), (bodies* substanc* method*), (bodies* and classification B01D), (bodies* and classification B01D15), (bodies* substanc* and classifications C10L1 and C11C3), (bodies* and classifications B01D, B01D15 and C10L1), (bodies* chromatograph*). China, United States, Japan and Korea stood out in this area with the largest numbers of patent applications, leading the appropriation of these technologies. It was found that methods for determining fluorescent substances within biodiesel are still little developed, being an opportunity for R&D and having high potential to generate new innovations.

Keywords: Technologic Assessment. Fuels, Substances. Biodiesel. Oils.

INTRODUÇÃO

Pesquisadores e cientistas passaram a discutir sobre novas fontes de energias renováveis a fim de diminuir o consumo de petróleo, por serem classificados como grandes poluidores do meio ambiente, e principalmente pela redução da dependência energética. Com o aumento do preço do barril de petróleo e a diminuição das suas reservas, surgiu como alternativa de energia limpa e renovável o interesse pelo biodiesel. Biodiesel é quimicamente definido como ésteres alquílicos derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, que podem ser obtidos por reação de transesterificação, esterificação ou craqueamento. A transesterificação de triglicerídeos utilizando metanol/etanol e na presença de uma base (NaOH ou KOH) é o processo mais utilizado no País. Após a transesterificação geralmente é formada três moléculas de éster metílicos e uma de glicerol. Como óleos vegetais e gorduras animais são compostos principalmente por triglicéridos (cerca de 95-98%), diferentes, as concentrações destas moléculas podem afetar tanto a produção e qualidade do biodiesel (SARIN et al., 2009; MEHER; VIDYASAGAR; NAIK, 2006). Os compostos químicos tais como tocoferóis, clorofilas, carotenóides, alcoóis gordos, ceras, pigmentos, fosfolipídios, triterpenos ácidos, glicerídeos e compostos fenólicos também podem ser encontrados em óleos vegetais (GUNSTONE, 2002). Portanto, estes compostos podem também estar presentes na composição química de biodiesel produzido a partir destes óleos.

Na análise da composição do biodiesel são utilizadas técnicas como cromatografia gasosa, métodos ópticos como Espectroscopia com Transformada de Fourier de Absorção no Infravermelho (FTIR), Absorção Molecular de Fluorescência de UV-VIS e Espectroscopia Raman (REDA; CARNEIRO, 2009; MEIRA et al., 2011b). Meira e colaboradores de trabalho relataram que a espectrofluorimetria combinada com análise multivariada pode ser aplicado como uma ferramenta analítica para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel e óleo de soja, apresentando boa concordância com a convencional análise com base no método do Rancimat (MEIRA et al., 2011a) e o uso de espectroscopia de fluorescência como uma ferramenta para identificar óleo vegetal como um adulterante em biodiesel também tem sido relatada (MEIRA et al., 2011b).

Estudos têm relatado que os principais fluoróforos de biodiesel são os mesmos que os do óleo vegetal, tal como gorduras insaturadas, ácidos, tocoferóis, clorofilas, feofitinas, compostos fenólicos, e vitaminas A, D e K (DUPUY et al., 2005; SIKORSKA et al., 2005). Apesar da utilização de espectroscopia de fluorescência como uma ferramenta analítica para a caracterização de amostras de biodiesel, não temos conhecimento de estudo detalhado para investigar as moléculas responsáveis pela fluorescência visível das amostras de biodiesel.

O presente estudo tem como objetivo avaliar técnicas utilizadas para isolar as moléculas responsáveis para a fluorescência de amostras de biodiesel. UV-Vis absorção, fluorescência, absorção, cromatografia gasosa, bem como medições de ^1H e ^{13}C por ressonância magnética nuclear podem ser utilizadas realizadas como forma de separar e identificar esses compostos.

METODOLOGIA

A busca por documentos de patentes foi realizada de maneira a prover o maior número de documentos de patentes correspondentes ao tema de interesse, utilizando a classificação internacional de patentes e palavras chave que tornassem possível uma pesquisa representativa acerca da técnica e equipamentos utilizados para determinar a os compostos fluorescentes presentes no biodiesel.

A Tabela 1 mostra o escopo utilizado para a pesquisa dos documentos de patentes.

Tabela 1 - Pesquisa por palavra chave e por classificação internacional

Total (patentes)	biodies *	substanc *	tocopher *	chlorophy *	caroten *	phaeophyt *	vitamin *	fluorophor *	method *	identificat *	fluoresc *	chromatograph *	B01 D	B01D1 5	C10L 1	C11C 3
158	x	x														
5	x		x													
8	x			x												
7	x				x											
1	x					x										
10	x						x									
0	x							x								
2921	x								x							
133	x	x							x							
217	x												x			
23	x													x		
52434														x		
2142	x														x	
1103	x															x
830	x														x	x
27	x	x													x	x
20	x												x		x	x
0											x					
13	x											x				

Fonte: Autoria própria, 2015.

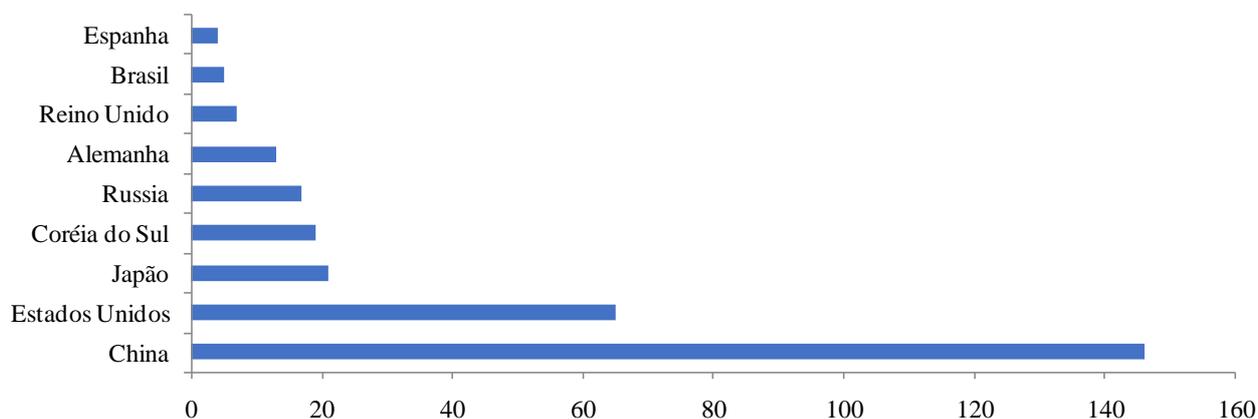
As buscas foram realizadas por meio do banco de patentes, do *International Patent Classification* (IPC), o ESPACENET, que é uma base mundial de acesso livre usualmente empregada em trabalhos de prospecção. A coleta de dados foi realizada em 22 de Abril de 2015, não houve limitação de período, objetivando mapear documentos de patente sobre identificação e quantificação dos componentes responsáveis pela fluorescência possíveis de serem encontradas no biodiesel. A metodologia consistiu na associação da palavra-chave *biodies* tocopher* encontrados* 5 documentos de patentes, *biodies* chlorophy* encontrados* 8 documentos de patentes, *biodies* caroten* encontrados* 7 documentos de patentes, *biodies* vitamin* encontrados* 10 documentos de patentes, *biodies* substanc* method* encontrados* 133 documentos de patentes, *biodies* com o código B01D encontrados* 217 documentos de patentes, mas estavam disponíveis apenas 155, *biodies* com o código B01D15 encontrados* 23 documentos de patentes, *biodies* substanc* com o código C10L1 e o código C11C3 encontrados* 27 documentos de patentes, *biodies* com o código B01D, B01D15 e o código C10L1 encontrados* 20 documentos de patentes, *biodies* chromatograph* encontrados* 13 documentos de patente. Como pode ser observado na Tabela 1

O código B01D se refere a processos ou aparelhos físicos ou químicos de separação. B01D15 se refere a processo de separação envolvendo o tratamento de um líquido com sorventes sólidos. C10L1 se refere a combustíveis carbonáceos líquidos. C11C3 se refere a gorduras, óleos ou ácidos graxos resultantes da sua modificação química.

Os documentos de patentes foram baixados para o software Vantage Point®. As patentes dos dois grupos de metodologia utilizados foram importadas para o programa de mineração de texto Vantage Point®, e os dados foram tratados aplicando “thesaurus” e lógica Fuzzi.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 1 - Países que mais detém patentes na área em estudo



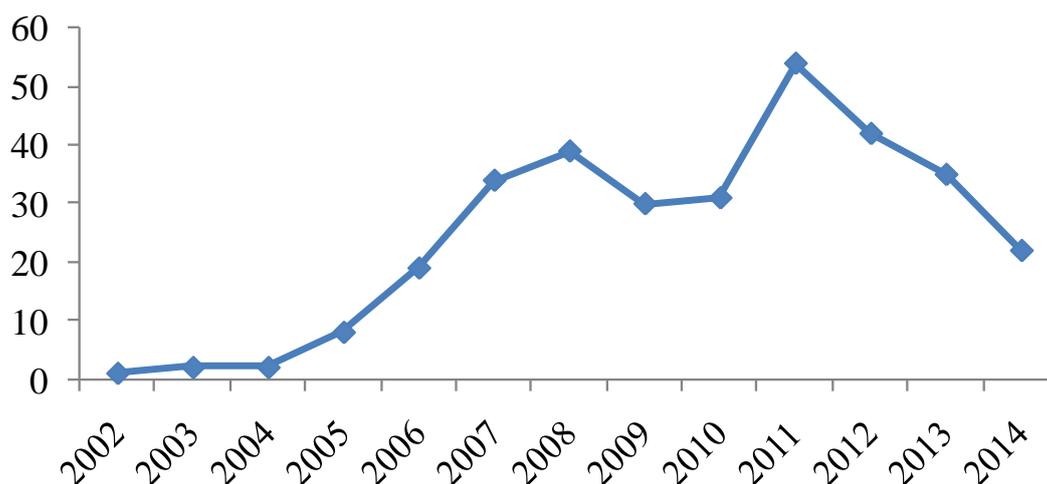
Fonte: Autoria própria, 2015.

O país que mais se destacou no domínio tecnológico relacionado a técnicas e equipamentos para determinação e quantificação do biodiesel foi a China (Figura 1) com 146 documentos de patentes. A china é um país com 1,3 bilhão de pessoas, apresentando um consumo elevado de energia que reflete o cenário mundial energético. A China produz arroz e trigo para atender à demanda da população interna, mas por outro lado são os maiores importadores de soja do mundo, 1/3 do mercado internacional, os chineses importam milho e soja desde 2004 (RAIMUNDO; AZEVEDO, 2015). Entre 2002 e 2010 houve um aumento de 7,83% do consumo de petróleo com um aumento

significativo da dependência do petróleo exportado. Esse aumento da dependência energética, a preocupação ambiental pela emissão de gases causadores do efeito estufa levou o governo chinês a motivar diversas políticas públicas para investir fortemente na diversificação na busca de novas fontes energéticas e na busca de uma matriz energética mais limpa. Em 2007, os chineses criaram o programa “Mid-Long Term Development Plan for Renewable Energy” onde foram criados incentivos e regulamentos para estimular a população a utilizar energias renováveis, estabelecendo metas para o consumo do biodiesel a médio e a longo prazo. Para proteger a matéria prima que concorre com os alimentos o governo da China paga um tipo de imposto para incentivar o uso de gordura animal e óleos vegetais abandonados para produção e venda de biodiesel oriundo destes (QIANG, 2009). Por isso a principal matéria prima utilizada no processo de produção de biodiesel é o óleo residual. A China apresenta uma produção de 2 milhões de toneladas por ano de biodiesel. O governo chinês vem incentivando trás como possível alternativa o biodiesel produzido a partir de microalgas, esse incentivo é o resultado do crescimento das pesquisas nessa área (DA SILVA, 2009).

Os países que além dos Estados Unidos (65 documentos de patentes), também se destacaram no depósito de patentes foram: Japão com aproximadamente 21 documentos patentes, Coréia com 19 documentos de patentes e Rússia com 17 documentos de patentes como pode ser observado na Figura 1. Os Estados Unidos é o segundo país que mais deposita patentes. O maior consumidor de petróleo do mundo está em busca de fontes de energia baratas, renováveis e menos poluentes. Diante deste fato, os Estados Unidos (EUA) demonstram grande interesse nos biocombustíveis. E também o aumento no depósito de patentes pode estar relacionado à estratégia de mercado principalmente por ser um mercado fornecedor bastante desenvolvido. O biodiesel pode ser a solução para diminuir a dependência norte-americana do combustível fóssil do Oriente Médio e da Venezuela. Japão investe no campo de pesquisa e da tecnologia com objetivo de ajudar economias em expansão como China e Índia, a reduzir suas emissões dos gases do efeito estufa (DA SILVA, 2009).

Figura 2 - Evolução Anual do depósito de patentes conforme escopo deste trabalho



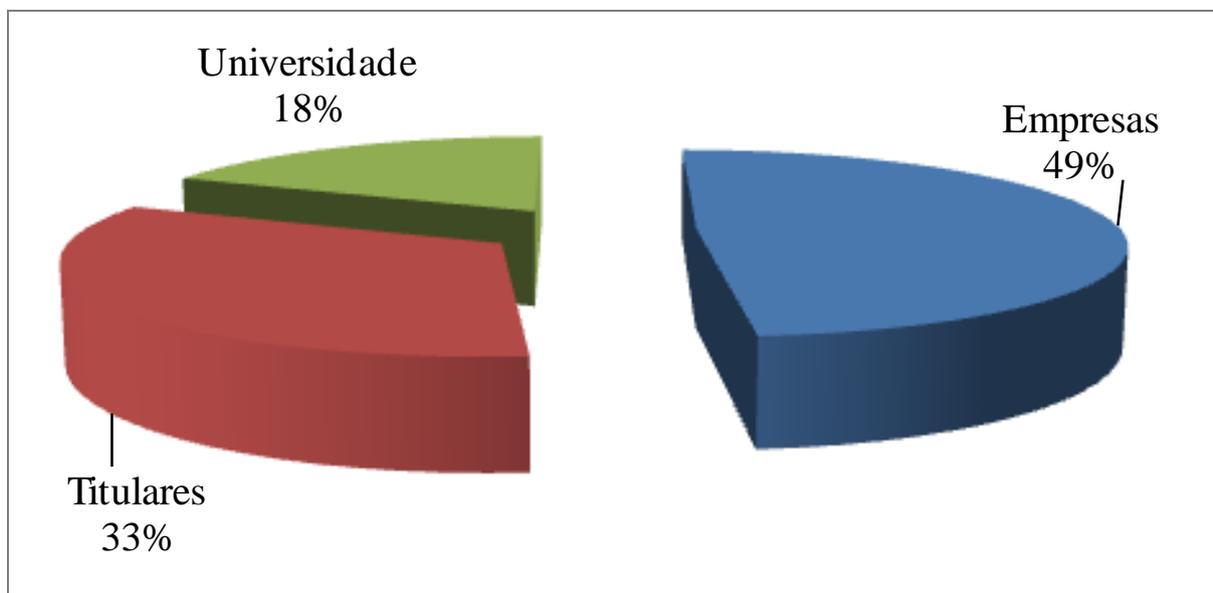
Fonte: Autoria própria, 2015.

Ao se analisar a evolução das patentes a partir de 2002 (Figura 2), observa-se duas bandas de crescimento nos depósitos de patentes em relação ao uso, técnicas de separação e processos de produção do biodiesel, a primeira com 39 patentes em 2008, esse crescimento foi atribuído ao

aumento das demandas globais de energia (total e elétrica), e a segunda com 54 patentes em 2011, o que pode ter ocorrido devido ao crescimento do mercado, principalmente das indústrias e clientes. Isto pode ser atribuído ao fato de que a partir da década de 90, várias ações nacionais e internacionais passaram a procurar soluções de modo mais intenso para a problemática expressa internacionalmente com as mudanças climáticas, o aquecimento global é um dos principais problemas que vem sendo causado pelas emissões antrópicas dos gases do efeito estufa, devido a queima dos combustíveis fósseis. A falta de documentos a partir de 2015 se dá devido ao fato de não se dispor de informações completas por causa do período de sigilo de patentes que é de 18 meses.

Na Figura 3, o setor da sociedade que mais se destacou em depósito de documento de patentes foi o empresarial (49%), seguido de inventores independentes (33%) e setor acadêmico (18%). Nesse estudo, podemos observar um fato interessante, a porcentagem no depósito de documento de titulares, que são pessoas físicas e academia, foi maior do que os depósitos do setor empresarial, mostrando que o domínio tecnológico da produção e caracterização do biodiesel está atraindo diversos setores da sociedade, além do empresarial.

Figura 3 - Setores da sociedade aos quais pertencem os titulares das patentes



Fonte: Autoria própria, 2015.

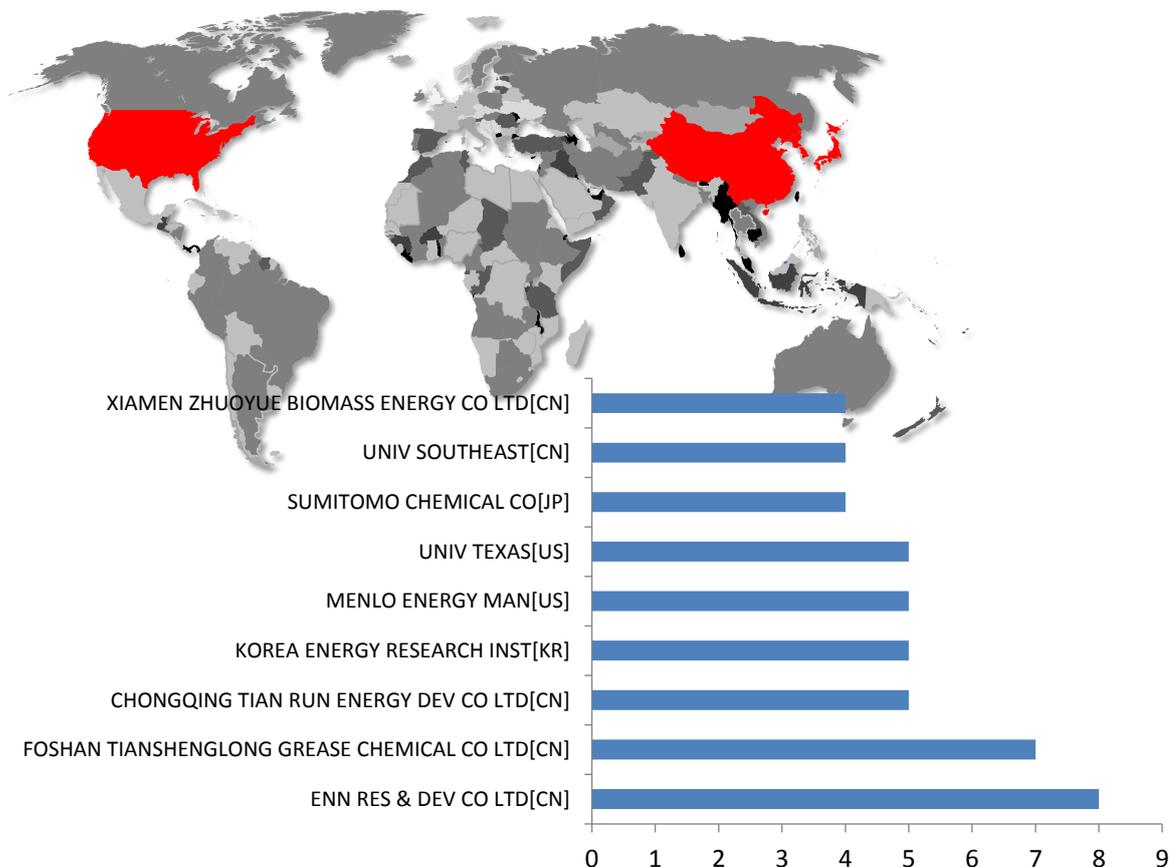
A Figura 4 mostra os maiores depositantes, onde consta 2 universidades uma chinesa e americana. É interessante notar que parece já existir uma cultura disseminada nas Universidades Chinesas de propriedade intelectual.

Observa-se que ENN RES & DEV CO LTD se destaca como a empresa que mais deposita documentos de patentes nessa área (8 documentos de patentes), sendo líder na produção tecnológica no campo de biodiesel.

Das 7 empresas que são titulares do maior número de documentos de patentes, 3 são chinesas, uma coreana, 2 estadunidenses e uma japonesa.

As patentes (Figura 5) são, em sua grande maioria, representadas por inventores chineses, o que está de acordo com o fato da China possuir 146 documentos de patentes depositados, são dois os inventores independentes que se destacaram Li Jian (9 documentos de patentes) e Hong Wu (8 documento de patentes).

Figura 4 - Principais titulares



Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura 6 mostra os tipos e a evolução anual das matérias primas mais utilizadas no processo de produção de biodiesel, a maioria dos biodieseis são fabricados a partir de microalgas (18 documentos) nos documentos encontrados, observa-se um crescimento da utilização da microalga a partir do ano de 2010.

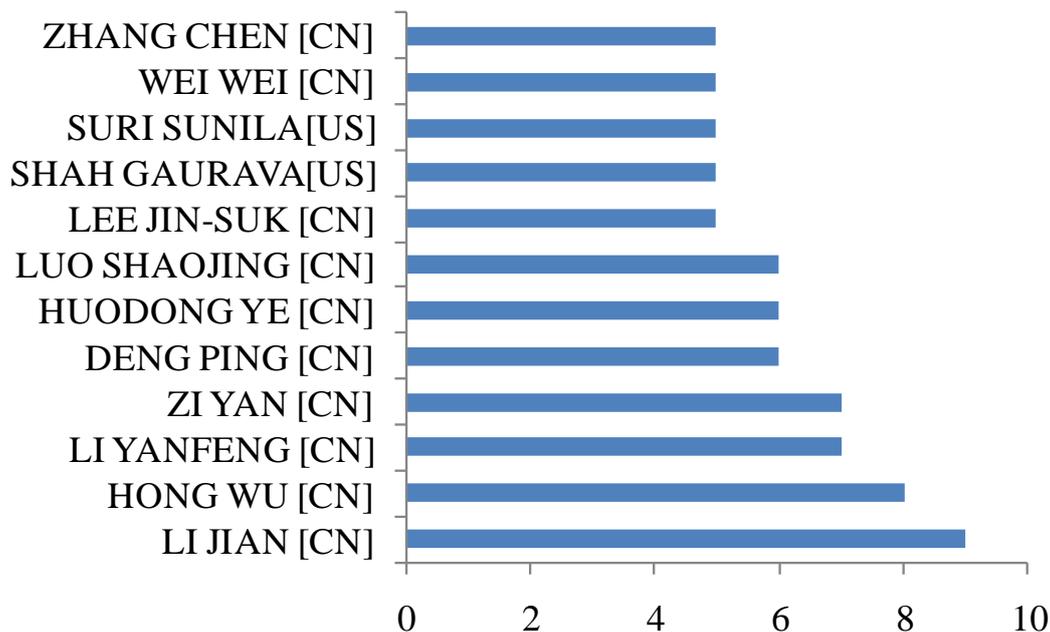
Estados Unidos, China e Coréia se destacam como maiores produtores de biodiesel utilizando a microalga. Além da microalga também utilizam soja, pinhão manso, algodão girassol e óleo de palma na produção do biodiesel.

A Figura 7 apresenta os códigos de classificação internacionais mais relevantes das patentes depositadas. Esses códigos são utilizados para classificar e separar as patentes pelo assunto de interesse. São utilizados termos alfanuméricos para facilitar sua manipulação.

A maioria das patentes relacionadas a métodos de separação e processos de produção de biodiesel se encontra na seção C, classificadas em C10. Dentre os subgrupos de C10, predomina o C10L1/02 (81 documentos de patentes) que se trata dos combustíveis carbonáceos líquidos.

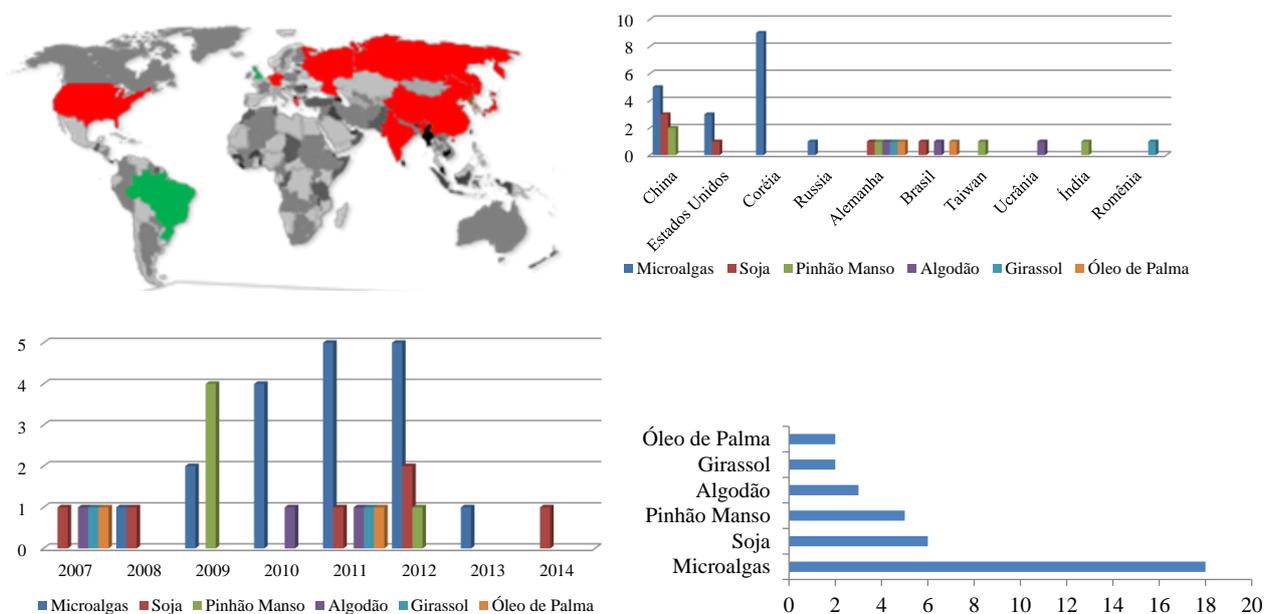
Destaca-se também o código C11C3/10 com 41 documentos de patentes, que se referem a gorduras, óleos ou ácidos graxos resultantes da modificação química de gorduras, óleos, ou ácidos graxos, p. ex. por ozonólise (gorduras ou óleos graxos sulfonados).

Figura 5 - Inventores com mais de 4 patente



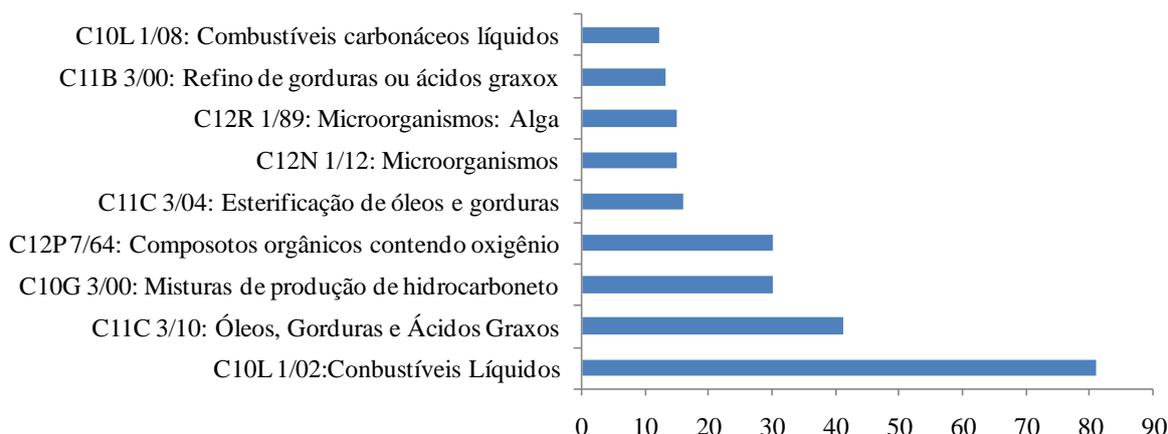
Fonte: Autoria própria, 2015.

Figura 6 - Matéria prima para produção de biodiesel conforme documentos depositados, evolução anual e países que mais utilizam essa matéria prima



Fonte: Autoria própria, 2015.

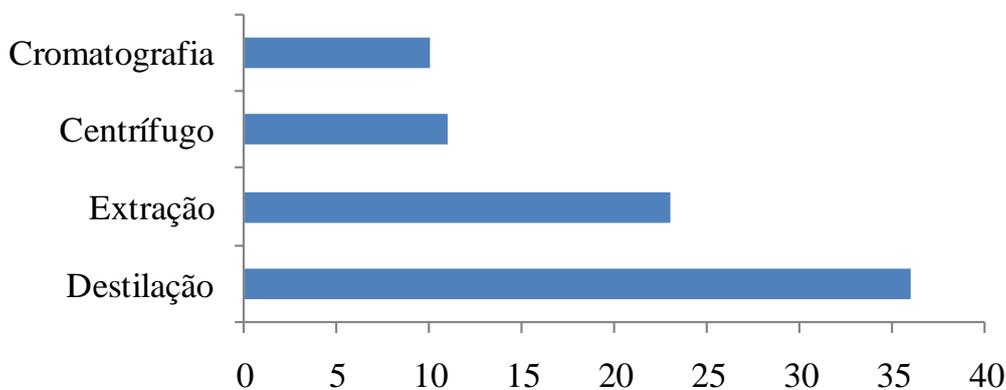
Figura 7 - Códigos de classificação Internacional mais relevantes dos documentos depositados



Fonte: Autoria própria, 2015.

Dentre as técnicas de separação (Figura 8), as patentes compreendem destilação com 36 documentos de patentes, extração com 23 documentos, centrifugação com 11 documentos e cromatografia com 10.

Figura 8 - Técnicas de separação e evolução anual das técnicas de separação mais utilizadas nos documentos encontrados

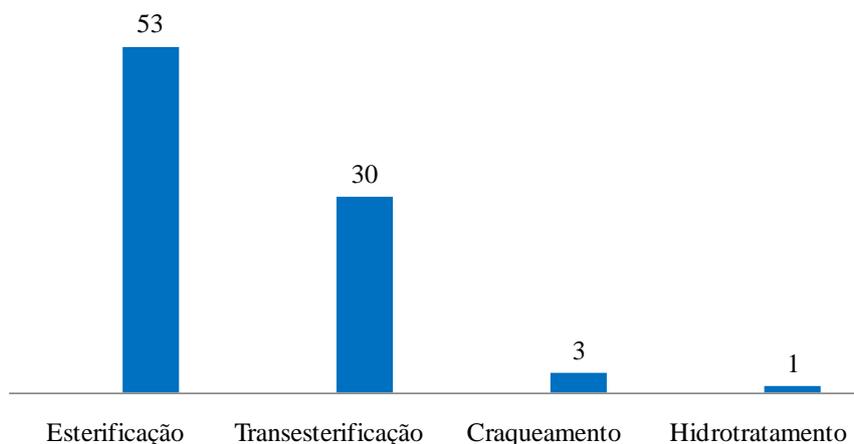


Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura 9 mostra os processos de produção mais utilizados na produção do biodiesel, esterificação é a reação mais utilizada (53 documentos), seguida da transesterificação. Os demais documentos não citam ou se referem a processos de produção.

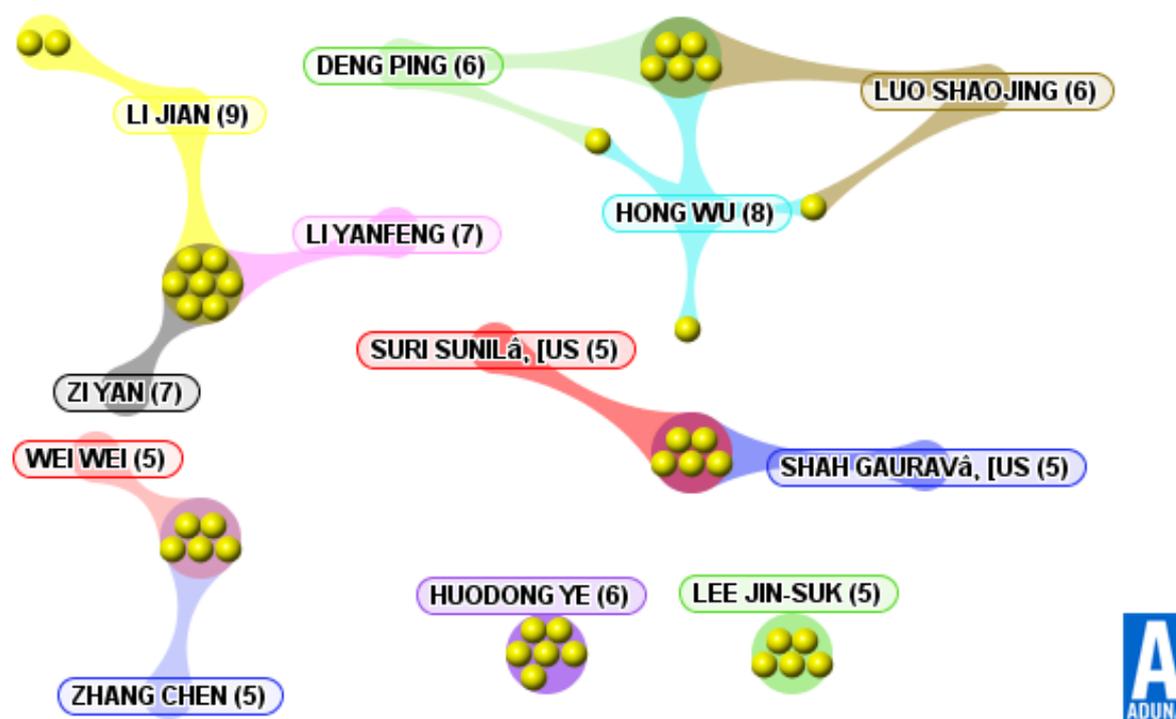
A Figura 10 apresenta um mapa de relacionamento entre inventores parceiros. O chinês Deng Ping tem cinco patentes depositadas juntamente com os inventores Luo Shao Jing e com o inventor Hong Wu que também são chineses. O chinês Li Jian tem sete documentos de patentes depositadas juntamente com os inventores Li Yanfeng e Zi Yan ambos chineses. O inventor Suri Sunila tem cinco documentos de patentes depositados juntamente com o inventor Shah Gaurava, ambos estadunidenses.

Figura 9 - Processos de produção de biodiesel mais utilizados nos documentos encontrados



Fonte: Autoria própria, 2015.

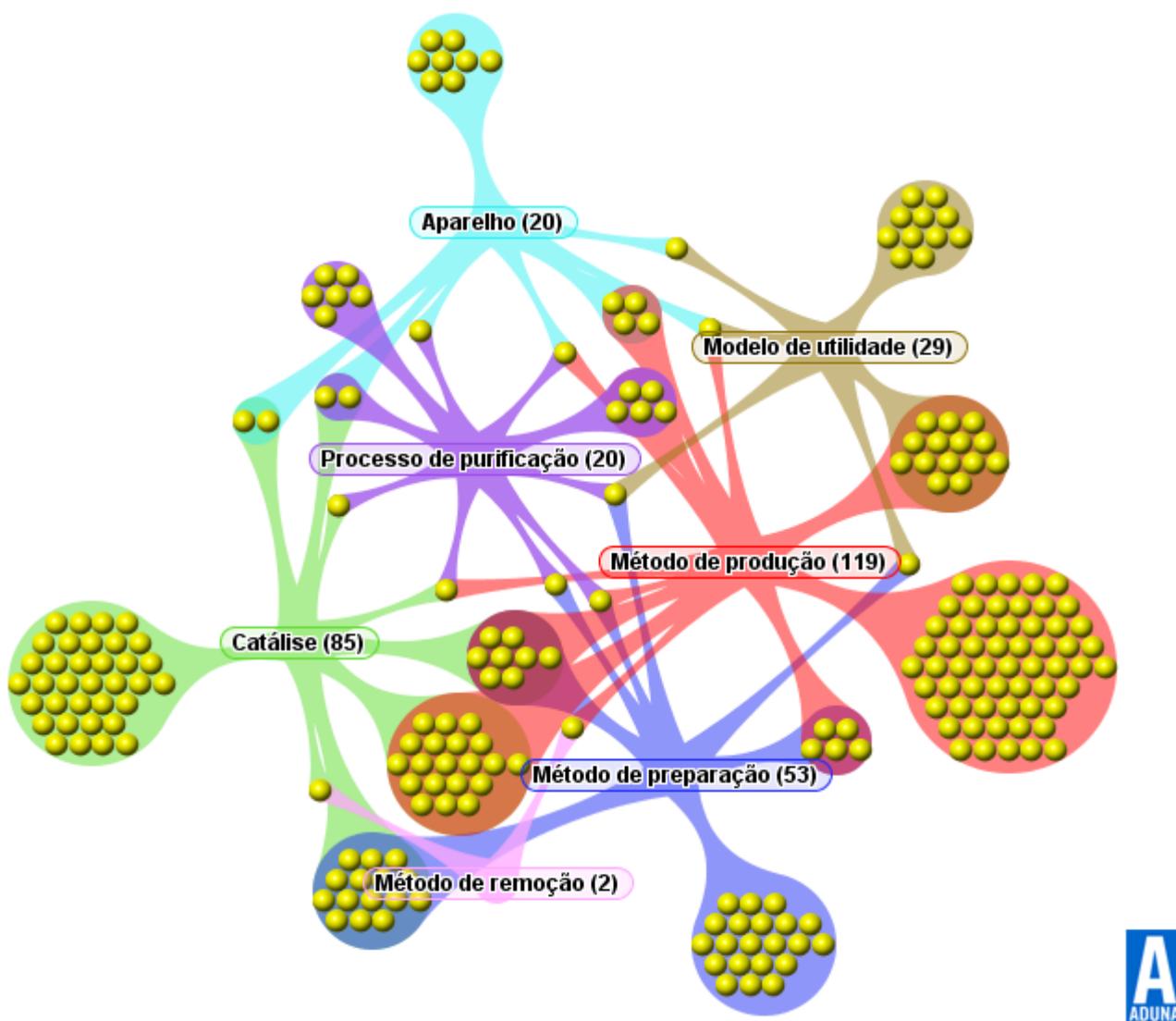
Figura 10 - Mapa de relacionamento dos inventores



Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura 11 mostra o mapa de correlação entre processos de purificação, métodos utilizados e aprimoramento de processo. As patentes que se referem a processo de produção (119 documentos) tem relação com a criação de aparelho, processos de purificação do biodiesel, tipos de catalisadores, métodos de remoção da glicerina e métodos de preparação do biodiesel.

Figura 11 - Mapa de relacionamento dos tipos de invenções utilizadas na produção de biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2015.

CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados encontrados na prospecção verificou-se que o uso de técnicas para determinação dos fluorófos do biodiesel é ainda pouco explorado consistindo de oportunidades para P&D e tendo alto potencial para gerar inovação.

Dos documentos de patentes encontrados, o primeiro foi requerido em 2002, por UNIV KOREA RES & BUS, na Coréia.China, Estados Unidos e Japão se destacam no desenvolvimento da tecnologia com maiores números de patentes depositadas, indicando que tais países já caminham para uma apropriação do conhecimento.O país que mais se destacou no domínio tecnológico foi a China com 146 documentos de patentes.

Dentre os inventores, merecem destaque os inventores chineses. O chinês Deng Ping tem cinco patentes depositadas juntamente com os inventores Luo Shao Jing e com o inventor Hong Wu que também são chineses. O chinês Li Jian tem sete documentos de patentes depositadas juntamente com os inventores Li Yanfeng e Zi Yan ambos chineses.

Quem mais investe no desenvolvimento da técnica é o setor empresarial com 49% dos documentos patentes depositadas, seguida pelos inventores independentes com 33%.

Adicionalmente as técnicas e os equipamentos utilizados nessa área mostraram-se com alto potencial de desenvolvimento. E apresenta-se como uma técnica com grande espaço de apropriação do conhecimento por meio de depósitos de patentes.

Existem hoje cerca de 401 documentos de patentes relacionadas a métodos de produção e métodos de separação das substâncias do biodiesel e destas 5 relaciona-se ao fluoróforo tocoferol, sendo que 6 se refere ao fluoróforo clorofila e 7 ao fluoróforo caroteno. Das técnicas de separação foram citadas nos documentos patentes centrifugação, cromatografia, extração e destilação, nenhum foi utilizado para fazer a separação dos fluoróforos encontrados no biodiesel. Do processos de produção do biodiesel foram citadas nos documentos a esterificação, a transesterificação, craqueamento e hidrocraqueamento.

Microalga foi a matéria prima que apareceu num maior número de documentos, além das microalgas (18 documentos de patentes), se destaca também, soja, pinhão manso, algodão, girassol e óleo de palma como biomassa utilizada na produção do biodiesel.

Observa-se que ENN RES & DEV CO LTD se destaca como a empresa que mais deposita documentos de patentes nessa área (8 documentos de patentes), sendo líder na produção tecnológica no campo de biodiesel. Destacando-se as empresas chinesas com as maiores depositantes. As patentes são, em sua grande maioria, também são representadas por inventores chineses, o que está de acordo com o fato da China possuir 146 documentos de patentes depositados.

Dentre os subgrupos dos códigos de classificação internacional de patente, predomina o C10L1/02 com 81 documentos de patentes, que se trata dos combustíveis carbonáceos líquidos.

REFERÊNCIAS

DA SILVA, D. H. Protocolos de Montreal e Kyoto: pontos em comum e diferenças fundamentais. **Revista brasileira de política internacional**, v. 52, n. 2, Brasília, 2009.

DUPUY, N.; LE DRÉAU, Y.; OLLIVIER, D.; ARTAUD, J.; PINATEL, C.; KISTER, J. Origin of French virgin olive oil registered designation of origins predicted by chemometric analysis of synchronous excitation emission fluorescence spectra. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 9361–8, 2005.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses**. Scotland, UK: Blackwell Publishing. 2002. 352p.

MEHER, L. C.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, jun. 2006.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; SILVA, H. R. G.; GUIMARÃES, A. K.; SANTOS, M. A.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M. Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3D e análise das componentes principais. **Química Nova**, v. 34, p. 621–4, 2011b.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; TANAJURA, A. S.; SILVA, H. R. G.; COSTA NETO, P. R.; FERNANDO, J. D. S.; PEPE, I. M.; SANTOS, M. A.; NASCIMENTO, L. L. Determination of the

oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. **Talanta**, v. 85, n. 1, p. 430–4, jul. 2011a.

QIANG, L. New power generation technology options under the greenhouse gases mitigation scenario in China. **Energy Policy**, v. 37, p. 2440-2449, 2009.

RAIMUNDO, L. C.; AZEVEDO, C. A. L. A emergência da China e suas relações com América Latina e África. Campinas. Disponível em: <http://geopr1.planalto.gov.br/saei/images/publicacoes/ofta_2011_chinaameria_latinaafrica2.pdf>. Acesso em: 00 abr. 2015.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. B. Thermaloxidization study of vegetable oils by ultraviolet–visible spectroscopy. **Revista Ciência Agronômica**, v. 40, n. 1, p. 48–53, 2009.

SARIN, R.; KUMAR, R.; SRIVASTAV, B.; PURI, S. K.; TULI, D. K.; MALHOTRA R. K. Biodiesel surrogates: achieving performance demands. **Bioresour Technology**, v. 100, n. 12, p. 3022–8, jun. 2009.

SIKORSKA, E.; GLISZCZYNSKA-SWKIGLO, A.; KHMELINSKII, I.; SIKORSKI, M. Synchronous fluorescence spectroscopy of edible vegetable oils. Quantification of tocopherols. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 6988–94, 2005.