

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES SOBRE A OBTENÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS À PARTIR DA BORRA DE REFINO DO TRATAMENTO DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÓLEOS BRUTOS (*SOAP STOCK*)

Pamela Dias Rodrigues*¹; Cristina M. Quintella²

^{1,2} Universidade Federal da Bahia, BA, Brasil.

Rec.: 15.07.2017. Ace.: 05.09.2017.

RESUMO

Antes de ser comercializado, o óleo vegetal extraído deve passar por um pré-tratamento, sendo o *soap stock* o principal subproduto desse processo, cuja composição possui alto teor de ácidos graxos. O objetivo desta prospecção foi mapear as tecnologias utilizadas para a obtenção de ácidos graxos a partir do *soap stock*. A busca foi realizada através do ESPACENET, utilizando a associação das palavras *soap stock** or *soapstock** com três IPCs que se referem à obtenção de ácidos graxos: C11B13, C12P7/64 e C11C1. Os Estados Unidos é o país com maior número de patentes seguido da China. A acidificação do *soap stock* envolve a adição de um ácido forte para transformar os sabões em ácido graxo podendo ser facilmente separados por decantação ou centrifugação, esse tem sido o método de separação mais utilizado pelos inventores. Existem poucas patentes acerca do tema, o que torna esta tecnologia promissora na perspectiva de desenvolvimento tecnológico.

Palavras-chave: Óleos Vegetais. Ácidos Graxos. *Soap stock*.

TECHNOLOGICAL PROSPECTION OF PATENTS ON THE OBTAINMENT OF FATTY ACIDS FROM THE REFINING BLUR OF THE NEUTRALIZATION TREATMENT (*SOAP STOCK*)

ABSTRACT

Before being commercialized, the extracted vegetable oil must undergo a pretreatment, being the *soap stock* the main by-product of this process, whose composition has high content of fatty acids. The objective of this prospectation was to map the technologies used to obtain fatty acids from the *soap stock*. The search was performed through ESPACENET, using the association of the words *soap stock ** or *soapstock ** with three IPCs that refer to obtaining fatty acids: C11B13, C12P7 / 64 and C11C1. The United States is the country with the highest number of patents followed by China. Acidification of *soap stock* involves the addition of a strong acid to convert the soaps into fatty acid and can be easily separated by decanting or centrifugation, this has been the separation method most commonly used by the inventors. There are few patents on the subject, which makes this technology promising from the perspective of technological development.

Keywords: Vegetable oil. Fatty acids. *Soap Stock*.

Área tecnológica: Química, Multidisciplinar

* Autor para correspondência: pameladrodrigues@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

O consumo de óleos vegetais vem aumentando consideravelmente em todo o mundo, sendo destinado a vários fins, como por exemplo a produção de biodiesel e alimentação humana e animal (USDA, 2016).

Antes de ser comercializado, o óleo extraído, em sua maioria, deve passar por um pré-tratamento, chamado de refino do óleo. Neste processo são removidas substâncias indesejadas, como monoacilglicerol, diacilglicerol, ácidos, pigmentos componentes aromáticos, traços de metais e componentes sulfurosos. Entretanto neste processo, podem ser removidas substâncias de valor comercial, como fosfolípidios, ácidos graxos livres, tocoferóis, carotenos, esteróis e esqualeno (KAWAZOE, 2014).

O principal subproduto do refino do óleo vegetal a “borra de refino”, geralmente chamado de “*soap stock*”, é formado durante a etapa de neutralização do refino químico do óleo vegetal bruto. Neste processo objetiva-se a remoção de ácidos graxos livres e outros componentes (proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de glicerídeos) através da adição de solução aquosa de álcalis, como hidróxido de sódio ou carbonato de sódio (DAVRANOV, *et al.* 2000).

O *soap stock* apresenta baixo valor econômico tem grande disponibilidade nas indústrias de óleos vegetais e à temperatura ambiente apresenta consistência pastosa à sólida. É composto basicamente por água, sabões, ácidos graxos, glicerídeos, fosfolípidios, matéria insaponificável, e produtos de degradação. Geralmente este subproduto é tratado como rejeito, tornando-se um problema (FRÉ 2009).

Dentre as substâncias que compõem o *soap stock* os ácidos graxos possuem aplicações nobres na indústria de alimentos, tintas, plásticos, fertilizantes, agroquímicos e cosméticos (PETROBRAS, 2016). Entretanto para que seja utilizado nestas finalidades geralmente há uma exigência de pureza.

Devido a sua característica anfifílica os ácidos graxos possuem propriedades tensoativas isto é, possuem uma dupla atratividade, onde uma extremidade da molécula é atraída pela água (hidrofílica) e a outra é atraída pelo óleo, permitindo solubilizar óleo e água (ROSA *et al.*, 2006), tal característica faz com que essa substância tenha aplicabilidade na área de recuperação avançada de petróleo.

A injeção de surfactantes é um método especial de recuperação química que busca recuperar o óleo remanescente do reservatório, através da sua adsorção nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial entre a água, o petróleo e a rocha reservatório (THOMAS, 2001).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos, geralmente monocarboxílicos, que podem ser representados genericamente pela fórmula RCO_2H . Na maioria das vezes, o grupamento R é uma cadeia carbônica longa, não ramificada, com número par de átomos de carbono, podendo ser saturada ou conter uma ou mais insaturações. O grupo carboxila constitui a região polar e a cadeia R a região apolar da molécula (CURI *et al.*, 2002).

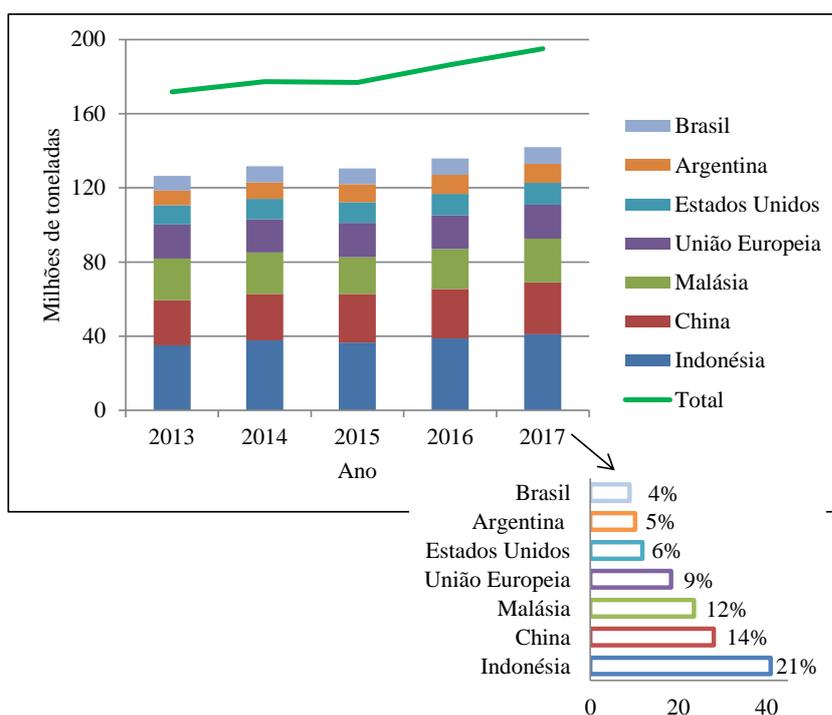
O processo de acidificação do *soap stock* para recuperação do ácido graxo envolve a adição de um ácido forte para transformar os sabões (solúveis em água) em ácido graxo. Dessa forma eles podem ser facilmente separados por decantação ou centrifugação como descrito por Chang I-Chen e Huang. (CHANG & HUANG 2005) ou por destilação como mostrado por Jiang (JIANG 2006).

Um dos ácidos mais utilizados para a reação de acidificação do *soap stock* é o ácido sulfúrico, devido sua força. A reação que ocorre no processo de acidificação está representada na Figura 1.

Figura 1 - Reação de acidificação do sabão presente no *soap stock*.

Fonte: Elaboração própria.

A Figura 2 mostra a evolução nos últimos cinco anos na produção de óleos vegetais nos principais países produtores. O país que mais produz óleo vegetal é a Indonésia (21% da produção mundial em 2017) seguida pela China (12% da produção mundial em 2017). Os Estados Unidos aparece como o 5º maior produtor (6% da produção mundial em 2017), entretanto, é o 4º maior consumidor. Já o Brasil aparece como o 7º maior produtor (4% da produção mundial em 2017) (USDA, 2017).

Figura 2 - Produção de óleos vegetais (milhões de toneladas)

Fonte: Elaboração própria baseada em USDA, 2017.

É reconhecida a preocupação mundial em buscar processos industriais cada vez mais sustentáveis. Uma das ações que se espera neste processo é a diminuição de rejeitos produzidos, portanto, propor novos usos para subprodutos, coprodutos e rejeitos é de extremo interesse de todos os setores econômicos. Além da questão ambiental, essa prática normalmente também torna o processo economicamente favorável já que agrega valor a produtos antes descartados.

O presente trabalho visou verificar o desenvolvimento tecnológico e as perspectivas da tecnologia de obtenção dos ácidos graxos presentes na da borra de refino (*soap stock*) do tratamento de neutralização de óleos brutos através do mapeamento dos documentos patentes na base European Patent Office (EPO).

RODRIGUES, P. D.; QUINTELLA C. M. Prospecção tecnológica de patentes sobre a obtenção de ácidos graxos à partir da borra de refino do tratamento de neutralização de óleos brutos (*soap stock*).

METODOLOGIA

A metodologia utilizada na busca visou encontrar o maior número de documentos de patentes correspondentes ao tema de interesse. Utilizando-se códigos de Classificação Internacional de Patentes (CIP) associados a palavras-chaves, de modo que o levantamento dos documentos de patente fosse representativo acerca da obtenção de ácidos graxos, a partir da borra de refino (*soap stock*) do tratamento de neutralização de óleos brutos. Tal metodologia foi baseada em metodologias anteriormente utilizadas pelo grupo de pesquisa Lablaser-UFBA (TANAJURA, *et al.*, 2016; PINHEIRO, *et al.*, 2016 e LUNA, *et al.*, 2016).

A Tabela 1 mostra o escopo completo utilizado para a busca dos documentos de patentes, contemplando todos os CPIs utilizados na busca inicial destacando em azul a estratégia final de busca utilizada. As buscas foram realizadas no banco worldwide de patentes, do *European Patent Office*, o ESPACENET, uma base mundial de acesso livre usualmente empregada em trabalhos de prospecção (TANAJURA, *et al.*, 2016). Os dados foram coletados em agosto de 2016 e atualizados em julho de 2017. Não se aplicou nenhum tipo de limitação de período ou região, objetivando-se mapear toda a evolução da tecnologia de interesse.

Tabela 1 - Estratégia de busca.

Códigos e palavras-chave	Estratégia de busca								
C11B13	x						x		
C11B3		x							
C11C3			x						
C12P7/64					x			x	
C11C1						x			x
soap stock*							x	x	x
soapstock*							x	x	x
Nº total de patentes	3.788	10.000	10.000	10.000	5.649		112	6	27
Famílias	1,04	1,00	1,00	1,00	1,04		1,33	1	1
TOTAL DE DOCUMENTOS DE PATENTES PROCESSADOS									102

A estratégia final de busca utilizou a associação das palavras *soap stock** or *soapstock** com três CIPs referentes à obtenção de ácidos graxos: (i) C11B13: recuperação de gorduras, óleos graxos, ou ácidos graxos a partir de materiais de refugo; (ii) C12P7/64: preparação de compostos orgânicos contendo oxigênio – gorduras; óleos graxos; ceras tipo éster; ácidos graxos superiores, i.e. tendo pelo menos sete átomos de carbono em cadeia ininterrupta ligada a grupo carboxila; e (iii) C11C1: óleos ou gorduras oxidados e; preparação de ácidos graxos a partir de gorduras, óleos graxos, ou ceras e/ou refinação de ácidos graxos (INPI, 2017), conforme destacado na Tabela 1.

Os demais CIPs utilizados no escopo: (i) C11B3: refinação de gorduras ou óleos graxos e gorduras e (ii) C11C3: óleos ou ácidos graxos resultantes da modificação química de gorduras, óleos, ou ácidos graxos, não foram contemplados na metodologia de busca, pois se verificou que os códigos restringiriam a pesquisa de maneira que documentos de interesse seriam perdidos.

RODRIGUES, P. D.; QUINTELLA C. M. Prospecção tecnológica de patentes sobre a obtenção de ácidos graxos à partir da borra de refino do tratamento de neutralização de óleos brutos (*soap stock*).

A Tabela 2 mostra a cobertura dos campos utilizados na prospecção da base de dados do ESPACENET.

Tabela 2 - Cobertura dos dados do ESPACENET por campo.

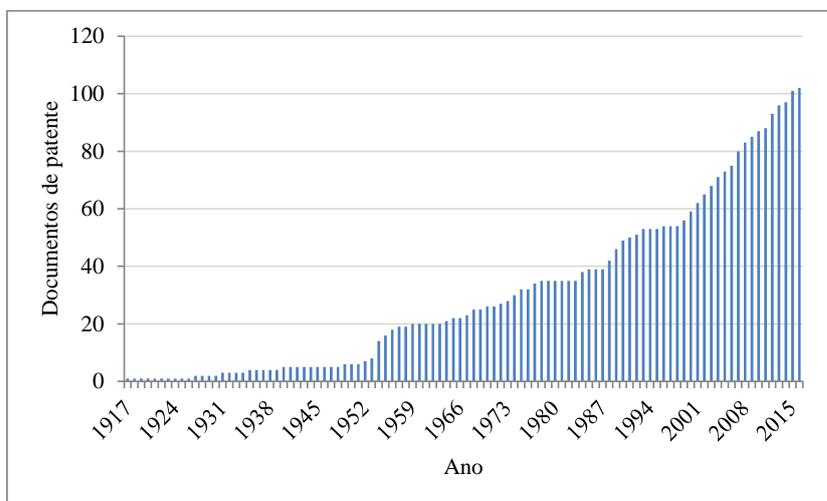
Campo	Cobertura (%)
Ano de prioridade	100
Países	100
Instituições requerentes	95
Inventores	86
Códigos de classificação	100
Resumos	95

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram encontradas no total 118 patentes das quais 16 eram repetições, sendo processadas, portanto no total, 102 patentes.

Analisando-se a evolução anual (Figura 3), observou-se que a tecnologia possui crescimento contínuo. Entretanto um volume maior na produção de patentes foi observado nos últimos 10 anos. A falta de documentos a partir de 2016 ocorre devido ao fato de não se dispor de informações completas por causa do período de sigilo de patentes, que é de 18 meses.

Figura 3 - Evolução anual acumulada do depósito de patentes.



Fonte: Elaboração própria.

O primeiro documento de patente da área de estudo foi depositado em 1917, que está relacionado a um método de recuperação de óleos neutros remanescentes do *soap stock*, e por consequência, separação dos ácidos graxos presentes (AYRES, 1917). Ayres propõem um método que envolve a diluição da borra com solução de ácido bórico ou seu sal de sódio, com aquecimento, para reduzir a RODRIGUES, P. D.; QUINTELLA C. M. Prospecção tecnológica de patentes sobre a obtenção de ácidos graxos a partir da borra de refino do tratamento de neutralização de óleos brutos (*soap stock*).

estabilidade da emulsão, passando por centrifugação. O sabão é removido por adição de algum eletrólito, sendo adicionado depois ácido sulfúrico à frio para que o óleo possa ser separado por decantação ou centrifugação. A primeira patente depositada teve por objetivo melhorar o rendimento do produto principal, o óleo neutro, e a separação dos sabões ocorre como consequência deste processo.

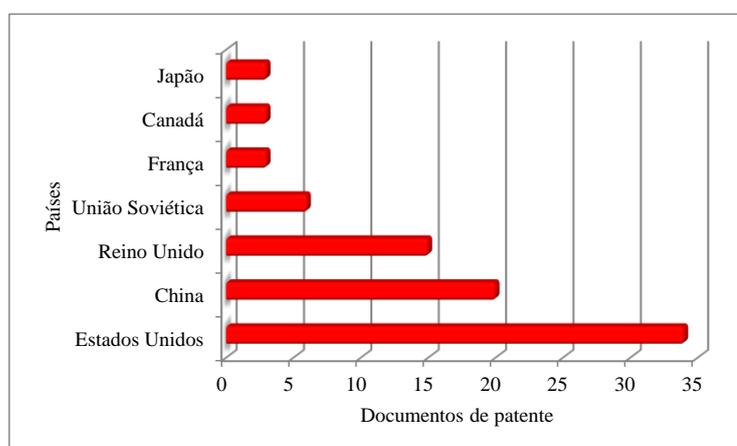
No ano de 1954 houve o maior número de depósito de patentes na área. De maneira geral, todas as patentes depositadas neste ano objetivavam a recuperação de ácidos graxos presentes no *soap stock*, sendo que a maior parte envolve o processo de acidulação do *soap stock* (BENJAMIN, 1954; CHRISTENSON & BORMAN, 1954; HARDY, 1954; CORP, 1954 LEE & OAKLEY, 1954; NORMAN, 1954).

Nos últimos 10 anos têm-se um volume maior de patentes depositadas, sendo depositados 29 documentos de patentes neste período, o que representa 30% do total de patentes depositadas ao longo de quase 100 anos. Isso pode estar associado a uma maior preocupação das empresas a questões ambientais associadas à produção de rejeitos na produção do óleo vegetal bem como a preocupação em se realizar processos economicamente mais viáveis onde toda a cadeia produtiva gera o máximo de produto comercializável.

Algumas patentes são exemplos claros desta preocupação. Por exemplo, Sutterlin *et al.* propuseram um método para obter rendimento máximo de ácidos graxos presentes no *soap stock* através de um processo que envolve 2 etapas: conversão de toda a matéria saponificável em sais de ácido graxo e posterior acidulação desses sais em ácidos graxos ou derivados sem utilização de um ácido mineral (SUTTERLIN, *et al.*, 2015). Já os inventores Yu *et al.* propuseram um método, que segundo eles, tem como vantagens ser um processo simples, de baixo impacto ambiental, produção limpa, de baixo custo de processamento e de reação rápida. Seu método consiste em realizar uma pré-acidificação em um reator a pressão atmosférica, levando os produtos desta pré-acidificação para um reator pressurizado e aquecido para que a reação seja completada com ácido sulfúrico. A água ácida obtida é utilizada para alimentar o reator de pré-acidificação (YU, *et al.*, 2015).

A Figura 4 mostra os países que mais possuem documentos de patente. O país que mais se destacou no domínio tecnológico foram os Estados Unidos com 34 documentos de patentes, seguido por China com 20 e Reino Unido com 15 documentos de patentes.

Figura 4 - Países que mais depositam patentes na área em estudo.



Fonte: Elaboração própria.

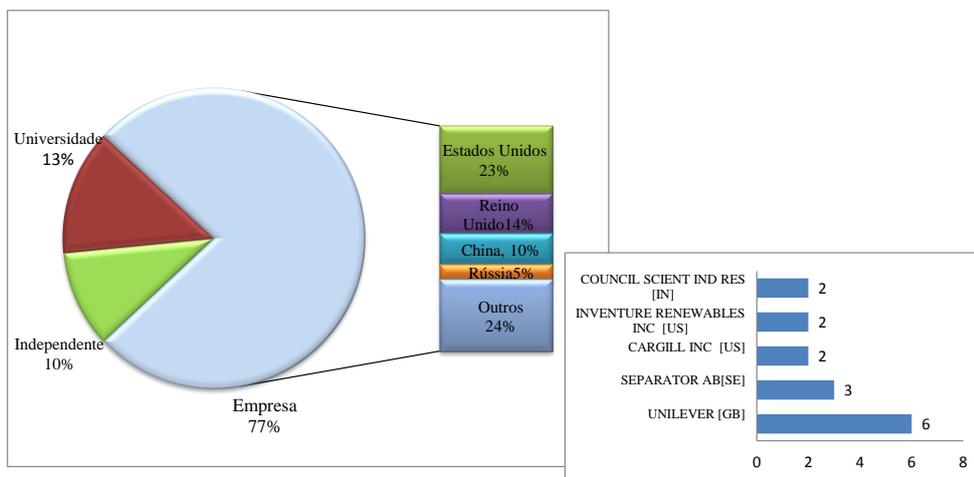
A economia dos Estados Unidos é a maior do mundo (em volume de Produto Interno Bruto, PIB), alcançando um PIB de US\$ 18.569 bilhões em 2016 (BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS, 2017), apresentando destaque nos diversos setores econômicos. Possui um mercado interno forte, mas também visa às exportações. É um dos grandes produtores agropecuários, porém se destaca principalmente no setor industrial e tecnológico, aparece como um dos principais produtores e consumidores de óleos vegetais do mundo (USDA, 2017).

A China foi o 2º país que mais depositou documentos de patentes sobre o tema, embora viva uma desaceleração de sua economia, alcançando em 2016 um PIB de US\$ 11.199 bilhões de dólares (TRADING ECONOMICS, 2017) e continua sendo a segunda maior economia do mundo, além de ser um dos países que mais investem em biodiesel e o segundo maior produtor de óleo vegetal do mundo (USDA, 2017).

A Figura 5 mostra que o setor da sociedade que mais se destacou em depósito de documentos de patente foi de longe o empresarial com 77% dos documentos de patentes, seguido do setor acadêmico (13%) e inventores independentes (10%). Como era de se esperar, as empresas apresentaram maior interesse neste tipo de tecnologia, já que a indústria do refino de óleos vegetais é há muito tempo consolidada e geralmente investem em suas próprias tecnologias, mantendo setores de pesquisas dentro do próprio espaço.

Dentre as empresas que mais investiram nesta tecnologia a maior parte são dos Estados Unidos (23%). Nota-se que embora a China apresente maior número de depósito de documentos de patentes em relação ao Reino Unido, este último possui maior número de empresas depositantes, isso pode estar associado a uma maior consolidação do setor industrial do Reino Unido, já que este foi o primeiro país do mundo a promover a revolução industrial, portanto possui setor industrial/comercial muito consolidado.

Figura 5 - Instituições requerentes e empresas que mais depositaram patentes.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 5 mostra ainda os maiores depositantes de patentes. Nota-se que, poucos são os requerentes que possuem dois ou mais documentos de patente, sendo portanto a maioria detentores de apenas um documento de patente cada, indicando que não há um monopólio da tecnologia por parte de empresas específicas.

A empresa que possui maior número de documentos de patentes é a UNILEVER®, com 6 documentos de patentes. A UNILEVER® é uma companhia multinacional anglo-holandesa que produz bens de consumo em 190 países, nas categorias de cuidados pessoais, alimentos, limpeza, refreshment (bebidas de soja e sorvetes) e alimentação fora do lar (UNILEVER 2016). Suas patentes referem-se a: processo e aparato para separação dos componentes do *soap stock* (SEGERS & DUFF 1975; GADEFAIX & KLERE 1968), acidulação do *soap stock* para obtenção de ácidos graxos para a utilização na indústria alimentícia (LEE & OAKLEY 1954), acidulação a quente (ASBECK & LINK 1989) e tratamento de ácidos graxos recuperados do *soap stock* (KLERE & GADEFAIX 1965). Embora a UNILEVER® apresente maior número de documentos de patentes, sua patente mais recente data de 1989, demonstrando que não tem investido recentemente no desenvolvimento desta tecnologia.

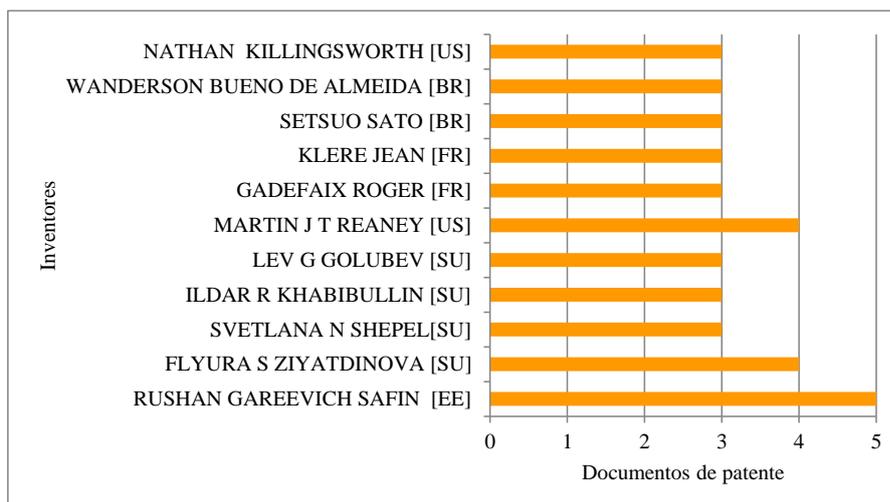
A empresa AB Separator possui 3 documentos de patentes e era uma empresa suéca especializada em separadores industriais. Em 1963 mudou o nome de AB Separator para Alfa-Laval e, atualmente seu núcleo de operações é baseado em três tecnologias-chave: transferência de calor, separação e manuseio de fluidos. Duas de as suas patentes descrevem métodos de melhorias no tratamento do *soap stock* (SEPARATOR, 1958; SEPARATOR, 1954) e um aparato para tornar o *soap stock* mais fluido (SEPARATOR, 1936)

Algumas empresas aparecem com 2 documentos de patentes depositados, sendo duas destas estadunidenses. A Inventure é uma empresa que investe em processos rápidos, de baixo custo e alto rendimento para fornecer combustíveis de carbono, biocombustíveis neutros, bioquímicos e biomateriais a partir de biomassa de baixo valor e/ou resíduos (INVENTURE, 2017). Suas patentes estão relacionadas à: acidificação do *soap stock* para rendimento máximo de ácidos graxos sem utilizar ácidos inorgânicos (SUTTERLIN, *et al.*, 2015), acidificação do *soap stock* a pressão e temperatura controlados (BERRY, *et al.*, 2014).

A Cargill é uma indústria que produz e comercializa internacionalmente produtos e serviços alimentícios, agrícolas, financeiros e industriais (CARGILL, 2017) suas patentes estão relacionadas a: acidificação do *soap stock* usando ácido propílico para aproveitamento dos ácidos graxos em ração animal (EVANS, 1990) e, acidificação do *soap stock* com ácido inorgânico à quente (JIEFURII, 1988)

Council of Scientific & Industrial Research (CSIR) é uma empresa indiana que merece destaque pois é uma empresa incubadora de tecnologia. A CSIR é pioneira no movimento de propriedade intelectual da Índia, é uma organização contemporânea de pesquisa e desenvolvimento (P&D). Com presença pan-Índia, a CSIR, que cobre um amplo espectro de ciência e tecnologia - da física de rádio e espaço, oceanografia, geofísica, produtos químicos, drogas, genômica, biotecnologia e nanotecnologia para mineração, aeronáutica, instrumentação, engenharia ambiental e tecnologia da informação (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH, 2017).

A Figura 6 mostra os inventores que possuem mais de 3 patentes depositadas. O inventor que possui maior número de documentos de patentes é o estoniano Rushan Garrevich Safin com 5 patentes todas descreveram aparatos para realizar a reação de separação de ácidos graxos do *soap stock* (SAFIN *et al.*, 1990; SAFIN *et al.*, 1989; SAFIN *et al.*, 1990; SAFIN *et al.*, 2000, SAFIN *et al.*, 1993). Destas patentes os outros autores: Flyura S. Z, Svetlana N. S., Ildar R. K. e Lev, G. G. aparecem como coautores em algumas delas.

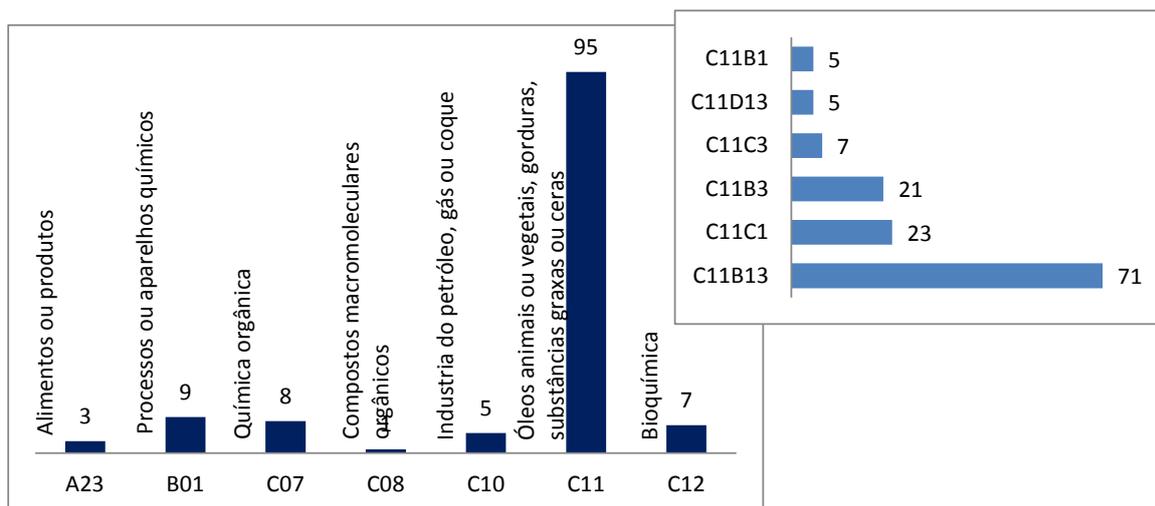
Figura 6 - Inventores com mais de três documentos de patentes depositadas

Fonte: Elaboração própria.

Observou-se que entre os autores que depositaram mais patentes, apenas dois são estadunidenses: Martin J. T. Reney. e Nathan Killingsworth, que trabalham independentemente, e nenhum é chinês. Esperava-se que inventores destes países fossem destaques na produção de patentes, pois, tais países apareceram como maiores detentores de patentes.

Os inventores brasileiros Setsuo Sato (Diretor Executivo na Glycerosolution Quimica Ltda) e Wanderson Bueno de Almeida (Gerente de desenvolvimento de negócios da Ingevity), são co-inventores dos mesmos documentos de patente, e estão entre os principais inventores com 3 patentes depositadas. Entre suas patentes uma propõe processo para a produção de ácidos graxos a partir de qualquer borra gerada no processo alcalino de refinação através de um processo de acidulação da borra seguida por hidrólise catalisada por uma lipase e posterior separação por decantação ou centrifugação (KEMPERS *et al.*, 2006). As outras duas propõe um método para fabricação de biodiesel a partir dos ácidos graxos extraídos do *soap stock* (ALMEIDA *et al.*, 2004, SATO *et al.*, 2004).

A Figura 7 apresenta os códigos de classificação internacionais mais relevantes das patentes depositadas. A maioria das patentes relacionadas a métodos de separação de ácidos graxos a partir do *soap stock* se encontra na seção C, classificadas em C11: óleos animal ou vegetal, gorduras, substâncias graxas ou ceras; ácidos graxos derivados dos mesmos; detergentes; ceras, como o esperado já que o código foi contemplado na metodologia de busca.

Figura 7 - Códigos de Classificação Internacional de Patentes (CIP) mais relevantes

Fonte: Elaboração própria.

Dentre os subgrupos de C11, o código C11B13: recuperação de gorduras, óleos graxos, ou ácidos graxos a partir de materiais de refugo predominou e tem 71 documentos de patentes; o código C11C1: preparação de ácidos graxos a partir de gorduras, óleos graxos, ou ceras tem 23 documentos; sendo estes contemplados na metodologia de busca.

Dentre os códigos auxiliares C11B3: Refinação de gorduras ou óleos graxos têm 21 documentos de patentes; o código C11C3: gorduras, óleos ou ácidos graxos resultantes da modificação química de gorduras, óleos ou ácidos graxos têm 7 documentos, e os códigos C11D13: fabricação de sabão ou soluções de sabão em geral e C11B1: produção de gorduras ou óleos graxos a partir de matérias-primas têm cada um 5 documentos.

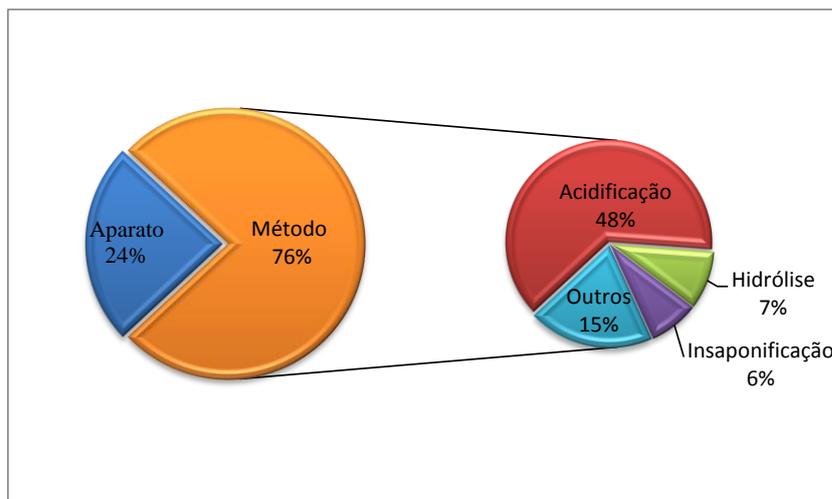
Alguns documentos de patente do tema de estudo possuem outras classificações que não foram contempladas na metodologia de busca. Três documentos tem código A23: alimentos ou produtos alimentícios; nove documentos têm código B01: processos ou aparelhos químicos; oito documentos têm código C07: química orgânica; um documento tem código C08: compostos macromoleculares orgânicos; cinco documentos com código C10: Indústria do petróleo, gás ou coque.

A presença destes códigos demonstrou que a tecnologia em questão tem potencial aplicabilidade em diferentes áreas do conhecimento com destaque para o último C10: indústria do petróleo, gás ou coque.

A aplicação de métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) utilizando substâncias surfactantes, como os ácidos graxos presentes no *soap stock*, em campos maduros como no caso do Recôncavo Baiano apresenta-se como uma boa oportunidade de ciência, inovação e tecnologia (C&I&T), pois agrega valor a um subproduto da produção de óleos vegetais dando-lhe nova aplicação e tem potencial de ampliar o tempo de vida dos campos de petróleo do Recôncavo.

A Figura 8 apresenta os assuntos abordados na descrição da invenção. Dos documentos de patente estudados 24% descreviam aparatos (sistemas, reatores etc.) para promover a separação dos ácidos graxos remanescentes no *soap stock* após o processo de refino dos óleos vegetais (SAFIN *et al.*, 2000; SAFIN *et al.*, 1990; SAFIN *et al.*, 1993; JI *et al.*, 2014). Os 76% restantes abordavam diferentes métodos químicos e/ou físicos de separação destes ácidos graxos. Dentre os métodos patenteados a maior parte (48%) propõe o método de acidificação do *soap stock* para a separação dos ácidos graxos (SUTTERLIN *et al.*, 2015; HARDY, 1954 ;YU *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2012).

RODRIGUES, P. D.; QUINTELLA C. M. Prospecção tecnológica de patentes sobre a obtenção de ácidos graxos à partir da borra de refino do tratamento de neutralização de óleos brutos (*soap stock*).

Figura 8 - Assuntos abordados.

Fonte: Elaboração própria.

Embora a acidificação seja o método de separação mais utilizado para obtenção dos ácidos graxos contidos no *soap stock*, ainda está muito amarrado à necessidade de utilização de ácidos inorgânicos fortes, sendo o ácido sulfúrico (H_2SO_4) o mais recorrente. Ácidos inorgânicos fortes são corrosivos, podendo deteriorar as paredes dos reatores além de trazer riscos associados a sua manipulação. Geralmente esses ácidos têm custo elevado e são nocivos ao meio ambiente, o que torna o descarte de sua reação (água ácida) extremamente problemático.

Apesar de todos os inconvenientes o método de acidificação leva a melhores rendimentos e maior grau de pureza do produto final (ácido graxo). Então, propor novos métodos de acidificação que não se utilize destes ácidos ou ao menos reduza a concentração dos mesmos no sistema reacional, pode se apresentar como uma oportunidade de C&I&T.

Apesar do *soap stock* apresentar alto teor de ácidos graxos que possui aplicação nobre em diferentes setores, ele ainda é tratado como rejeito por grande parte das indústrias de óleo vegetal. Da maneira como ele se apresenta em temperatura ambiente o *soap stock* não é um fluido interessante para ser utilizado na recuperação avançada de petróleo, entretanto após uma separação de seus componentes tensoativos ele pode tornar-se muito interessante nesta aplicação, e não exige necessariamente o mesmo grau de pureza que para as demais aplicações. Sendo assim a separação dos componentes tensoativos do *soap stock* para posterior utilização como fluido EOR também pode ter uma grande oportunidade de C&I&T.

CONCLUSÃO

A obtenção de ácidos graxos a partir do *soap stock* é de grande importância, principalmente para a indústria de óleos vegetais, já que o *soap stock* é o seu principal subproduto, e tal prática elevaria o valor agregado desse subproduto dando-lhe uma nova aplicabilidade.

Os Estados Unidos foi o país com maior número de depósitos (34 patentes), relacionadas à busca efetuada. O que já é esperado considerando que são a maior economia do mundo e um dos grandes produtores e consumidores de óleo vegetal no mundo. A China 2ª maior economia e também 2ª

maior produtora de óleo vegetal do mundo aparece logo em seguida com 20 documentos de patentes.

O setor empresarial é o que mais investe na tecnologia e o código C11B13 (Recuperação de gorduras, óleos graxos, ou ácidos graxos a partir de materiais de refugo) por ser mais genérico e ter sido contemplado na metodologia de busca predomina e aparece em 71 dos documentos.

Das patentes estudadas 24% descreviam aparatos e 76% descreviam diferentes métodos químicos e/ou físicos de separação destes ácidos graxos. Dentre os métodos patenteados a maior parte (48%) propõe o método de acidificação do *soap stock* para a separação dos ácidos graxos.

Existem poucas patentes acerca do tema, o que torna esta tecnologia promissora na perspectiva de C&I&T Destacando-se aqui as oportunidades da utilização do método de acidificação sem uso de ácidos inorgânicos fortes e na aplicação do produto destas reações como fluido de recuperação avançada.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, W. B. D.; SATO, S.; ARAUJO, A. S. **Biodiesel production from soapstock.** MX2007005376, 09 nov. 2004.

ASBECK, L. S.; LINK, W. W. **Process for soap splitting using a high temperature treatment.** EP0406945, 1989.

AYRES, E. E. J. **Process whereby neutral oils can be profitably recovered from their "foots" or soap-stock.** US19170169899, 1917.

BENJAMIN, C. **Upgrading of soda ash soapstock.** US2902501, 19 ago. 1954.

BERRY, W. *et al.* **METHODS AND INDUSTRIAL PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF FREE FATTY ACIDS AND DERIVATIVES THEREOF FROM SOAP STOCKS.** US2016201010, 2014.

BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS. **U.S. Departmente of comerce**, 28 Junho 2017. Disponível em: <<https://www.bea.gov/national/index.htm#gdp>>. Acesso em: 14 Julho 2017.

CARGILL. **Visão geral da Cargill**, 2017. Disponível em: <<http://www.cargill.com.br/pt/sobre-cargill-brasil/perfil-global/index.jsp>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

CHANG, I.-C.; HUANG, T.-H. **Treatment method and equipment for clay waste.** TWI265196, 07 dez. 2005.

CHRISTENSON, R. M.; BORMAN, R. F. **Coating composition vehicles prepared from acidulated soap stocks.** US2891919, 16 mar. 1954.

CORP, S. **Improvements relating to processes for the production of fatty acids.** GB777413, 02 set. 1954.

COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH. **About CSIR. Council of Scientific & Industrial Research**, 2017. Disponível em: <<http://www.csir.res.in/about-us/about-csir>>. Acesso em: 14 Julho 2017.

RODRIGUES, P. D.; QUINTELLA C. M. Prospecção tecnológica de patentes sobre a obtenção de ácidos graxos à partir da borra de refino do tratamento de neutralização de óleos brutos (*soap stock*).

CURI, R. *et al.* **Entendendo a gordura: Os ácidos graxos**. São Paulo: Manole, 2002.

EVANS, J. C. **Fluidization of soapstock**. US5156879, 1990.

FRÉ, N. C. D. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja**. Porto Alegre: Dissertação de Metrado – UFRS, 2009.

GADEFAIX, R.; KLERE, J. **A process for splitting soapstock and apparatus therefor**. ZA6908680, 1968.

HARDY, K. T. **Fatty acid recovery from soap stock**. US2877249, 08 fev. 1954.

INPI. INPI. **Word Intellectual Property Organization**, 2017. Disponível em: <<http://ipc.inpi.gov.br/ipcpub/?notion=scheme&version=20170101&symbol=none&menulang=pt&lang=pt&viewmode=f&fipcp=no&showdeleted=yes&indexes=no&headings=yes¬es=yes&direction=o2n&initial=A&cwid=none&tree=no&searchmode=smart>>. Acesso em: 02 Agosto 2017.

INVENTURE, 2017. Disponível em: <<http://inventurechem.com/>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

JI, Z. *et al.* **Soap stock treatment equipment for plant refined oil**. CN20142399712U 20140719, 19 jul. 2014.

JIANG, S. S. **New technique for separating and extracting fatty acid in nigre of vegetable oil**. CN100516187, 30 ago. 2006.

JIEFURII, K. E. **TREATMENT FOR SOAP MATERIAL**. JPH02182156, 1988.

KAWAZOE, L. A. Dossiê Óleos. **Food Ingredientes Brasil**, p. 38-54, 2014.

KEMPERS, P. *et al.* **Process for production of fatty acids, fatty acid esters and sterolesters from soapstock**. CA2819531, 06 jul. 2006.

KLERE, J.; GADEFAIX, R. **Process for Improving Fatty Acids**. GB19660057482 19661222, 1965.

LEE, W. V.; OAKLEY, H. B. **Improvements in the treatment of soapstock**. GB774532, 1954.

LUNA, S.; GUIMARÃES, A. K.; QUINTELLA, C. M. ANÁLISE DO POTENCIAL TECNOLÓGICO DE REVESTIMENTOS EM FERTILIZANTES NITROGENADOS MELHORADOS NA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES. **Cadernos de prospecção**, Salvador, 9, n. 1, 2016.

NORMAN, A. H. **Hypochlorite-chlorite bleaching of soapstock**. US2810735, 16 fev. 1954.

PETROBRAS. **Ácido Graxo**, 2016. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/industriais/acido-graxo/>>. Acesso em: 28 Setembro 2016.

PINHEIRO, L. K. X. *et al.* PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES SOBRE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO COM ÊNFASE MEOR/EOR. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, 9, n. 1, 2016. 141-151.

RODRIGUES, P. D.; QUINTELLA C. M. Prospecção tecnológica de patentes sobre a obtenção de ácidos graxos à partir da borra de refino do tratamento de neutralização de óleos brutos (*soap stock*).

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

SAFIN, R. G. *et al.* **Installation for extracting fatty acids from soap stock**. SU19894719916, 1989.

SAFIN, R. G. *et al.* **Apparatus for extracting fatty acids from soapstock**. SU19904811370, 1990.

SAFIN, R. G. *et al.* **Apparatus for extraction of fatty acids from soapstock**. SU19904823841, 1990.

SAFIN, R. G. *et al.* **Installation for isolation of fatty acids from soap stock**. RU19930004237, 26 jan. 1993.

SAFIN, R. G. *et al.* **Apparatus for extracting fatty acids from soap stock**. RU20000103236, 2000.

SATO, S.; BUENO, W. D. A.; SHIGUERU, A. A. **Biodiesel Production From Soapstock**. US2008118961, 09 nov. 2004.

SEGERS, J.; DUFF, A. ZA7605292 , 1975.

SEPARATOR, A. **Method and apparatus for de-oiling the neutralised soap stock from seed oils**. GB469204 (A), 1936.

SEPARATOR, A. **Method for the recovery of free fatty and/or resinous acids from an aqueous solution of soap**. GB787715, 1954.

SEPARATOR, A. **A method for destroying emulsion stabilizers**. GB834778, 1958.

SUTTERLIN, W. R. *et al.* **Complete saponification and acidulation of natural oil processing byproducts**. WO2016149692 (A1), 19 mar. 2015.

TANAJURA, A.; LUNA, S.; QUINTELLA, C. M. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA SOBRE O TEOR DE ENXOFRE EM DIESEL COM ÊNFASE EM FLUORESCÊNCIA. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, 2016. 271-279.

THOMAS, J. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TRADING Economics, 2017. Disponível em: <<https://pt.tradingeconomics.com/china/gdp>>. Acesso em: 14 Julho 2017.

USDA. United States Department of Agriculture, 2017. Disponível em: <[https://apps.fas.usda.gov/psdonline/reportHandler.ashx?fileName=Table%2006:%20Major%20Vegetable%20Oils:%20World%20Supply%20and%20Distribution%20\(Country%20View\)&reportId=705&templateId=8&format=html](https://apps.fas.usda.gov/psdonline/reportHandler.ashx?fileName=Table%2006:%20Major%20Vegetable%20Oils:%20World%20Supply%20and%20Distribution%20(Country%20View)&reportId=705&templateId=8&format=html)>. Acesso em: 02 Agosto 2017.

YU, L. *et al.* **Novel production method of acid oil by nigre or / and soapstock pressurized reaction**. CN20151894806 20151208, 12 ago. 2015.

RODRIGUES, P. D.; QUINTELLA C. M. Prospecção tecnológica de patentes sobre a obtenção de ácidos graxos à partir da borra de refino do tratamento de neutralização de óleos brutos (*soap stock*).

YU, Z.; HU, H.; YU, X. Soapstock acidification reactor and soapstock acidification reaction device. CN103409242, 29 jul. 2012.