

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA: MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ATRAVÉS DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

TECHNOLOGICAL PROSPECT: MONITORING REACTION TRANSESTERIFICATION THROUGH ELECTROCHEMICAL METHODS

Leila Maria S. da Silva¹; Helmara Diniz C. Viégas²; Deracilde S. da Silva Granja³; Maria da Glória A. Bandeira⁴; Edmar Pereira Marques⁵; Aldaléa L. Brandes Marques⁶

¹ Doutoranda em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís-MA, Brasil

lleilamary@hotmail.com

² Doutoranda em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís-MA, Brasil

helmaradiniz@hotmail.com

³ Doutoranda em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís-MA, Brasil

cindy.g.f@hotmail.com

⁴ Departamento de Tecnologia Química-Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís-MA, Brasil

mgban10@yahoo.com

⁵ Departamento de Química-Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís-MA, Brasil

edmarmarques@superig.com.br

⁶ Departamento de Química-Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís-MA, Brasil

aldaleabrandes@hotmail.com

Resumo

O biodiesel é um recurso renovável que necessita de um eficiente controle de qualidade da matéria-prima e do produto para sua comercialização. Neste contexto, o monitoramento das etapas de transesterificação é uma questão importante para o controle de qualidade do biodiesel, uma vez que alguns contaminantes surgem a partir desta reação, dentre os contaminantes que podem afetar a qualidade do biodiesel, destaca-se o glicerol, pois sua presença pode trazer diversos inconvenientes, principalmente o aumento nas emissões de acroleína, que é uma substância altamente tóxica para saúde e o meio ambiente. Este trabalho tem como objetivo a busca de anterioridade do monitoramento da reação de transesterificação através de métodos eletroquímicos por estimativa do glicerol. A pesquisa foi desenvolvida através do mapeamento de patentes em diferentes bases de dados: INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), DERWENT (Derwent Innovations Index, EPO (European Patent Office) e WIPO (World Intellectual Property Organization). Observou-se que há poucos números de patentes nas bases

pesquisadas direcionados ao tema proposto, o que mostra ser este assunto promissor para investimentos de pesquisa, desenvolvimento e apropriação de tecnologia.

Palavras-chave: biodiesel, reação de transesterificação, métodos eletroquímicos, glicerol.

Abstract

Biodiesel is a renewable resource that needs an efficient quality control of raw materials and product marketing. In this context, monitoring the stages of transesterification is an important issue for the quality control of biodiesel, since some contaminants arise from this reaction, among the contaminants that can affect the quality of biodiesel, stands out the glycerol, as its presence can bring many disadvantages, especially the increase in emission of acrolein, which is a highly toxic to health and the environment. This study aims to search for prior monitoring the transesterification reaction by electrochemical methods for estimation of glycerol. The research was conducted by mapping patents in different databases: INPI (National Institute of Industrial Property), DERWENT (Derwent Innovations Index) EPO (European Patent Office) and WIPO (World Intellectual Property Organization) It was noted that there are few numbers of patents in the surveyed bases targeted to the proposed theme, which shows that this promising subject for research investments, development and technology appropriation.

Key-words: biodiesel, transesterification reaction, electrochemical methods, glycerol.

1. Introdução

O biodiesel é um recurso renovável que necessita de um eficiente controle de qualidade da matéria-prima e do produto para sua comercialização, sua qualidade tem como base um padrão de referência, estabelecido, no Brasil, pela ANP. Segundo a legislação vigente (Resolução 45/2014), estão entre os principais contaminantes os resíduos oriundos do processo de fabricação: mono e diglicerídeos, glicerina livre, catalisador residual, álcool, ácidos graxos livres, água, sedimentos e compostos inorgânicos (QUADROS et al., 2011). Estes contaminantes podem levar problemas operacionais severos quando utilizados em motores de combustão, incluindo a formação de depósitos no motor e o entupimento do filtro (MITTELBACH et al., 1983; PLANK; LORBEER, 1995; HOLCAPEK et al., 1999). Tais contaminantes podem ser remanescentes da fonte oleaginosa não transesterificada (triglicerídeos, TAG) e ácidos graxos livres (AGL), de álcool e de catalisador. Outros contaminantes são a glicerina livre (glicerina residual e não separada do processo), assim como os intermediários da reação, monoglicerídeos (MAG) e diglicerídeos (DAG) (FOGLIA et al., 2004; KNOTHE et al., 2006).

Neste contexto, o monitoramento das etapas de transesterificação é uma questão importante para o controle de qualidade do biodiesel, uma vez que alguns contaminantes surgem a partir desta reação, pois esse acompanhamento permite reconhecer e corrigir problemas em um estágio inicial. Portanto, as especificações de regulamentação limitam a quantidade permitida de contaminantes no

biodiesel que assegura a qualidade deste combustível e conseqüentemente a livre comercialização desse produto, garantindo um combustível de qualidade no se refere os direitos dos consumidores e a preservação do meio ambiente. As especificações para o controle de qualidade do biodiesel brasileiro são exigidas pela ANP por meio da Resolução nº 45 de 2014 (ANP, 2014).

Dentre os contaminantes que podem afetar a qualidade do biodiesel, o glicerol pode ser considerado um dos mais importantes, em termos de sua avaliação e monitoramento, pois a presença deste contaminante pode trazer diversos inconvenientes, tais como: ocasiona baixo desempenho nos motores, deterioração nos tanques de combustível, ou um possível aumento nas emissões de acroleína, que é uma substância altamente tóxica para o meio ambiente (NEHER, 1995).

Diversos métodos alternativos têm sido desenvolvidos para a determinação e quantificação de contaminantes em biodiesel, cujo objetivo é a obtenção de técnicas mais sensíveis, de custo mais baixo em relação aos métodos convencionais e que prescindam de mão de obra especializada. Entre os métodos analíticos alternativos, os métodos eletroanalíticos têm se destacado, tanto no que diz respeito a contaminantes orgânicos (SANTOS et al., 2014), como contaminantes inorgânicos (SANTOS et al., 2012).

O desenvolvimento de métodos alternativos para o monitoramento dos parâmetros de qualidade do biodiesel deve ser validado pelos métodos oficiais, sendo estes, de fundamental importância para os estudos da sua qualidade, uma vez que este controle está estreitamente relacionado com o monitoramento de glicerina livre, tanto durante o processo de obtenção do biodiesel, como no produto final.

Neste contexto, o objetivo dessa pesquisa foi realizar uma prospecção tecnológica do monitoramento da reação de transesterificação através da análise de glicerol por métodos eletroquímicos, realizando uma busca nos pedidos de patente em nível nacional e/ou internacional.

2. Metodologia

Inicialmente foi realizada a análise das palavras-chave, assim como, o agrupamento dessas palavras (Tabela 1) em diferentes em bancos de patentes, INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), EPO (*European Patent Office*), DERWENT (*Derwent Innovations Index*) e WIPO (*World Intellectual Property Organization*), considerando o número de pedidos de patentes depositados por base de dados de acordo com os termos utilizados. Foi necessário refinar a pesquisa para ter um número de registros de patentes mais direcionados com o tema proposto, inicialmente foi observado registro de muitas outras patentes não diretamente relacionadas com a área do estudo. Os

resultados foram expressos por países, ano de publicação de depósito e por frequência da classificação internacional de patentes (CIP), A pesquisa foi realizada no mês de março de 2016.

3. Resultados e Discussão

A partir da análise das palavras-chave e suas combinações utilizando, em algumas delas, truncamentos, foi avaliado o quantitativo de pedido de patentes por base consultada, dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Número de patentes por palavras-chave e agrupamento das palavras, recuperadas nos banco de dados mais consultados.

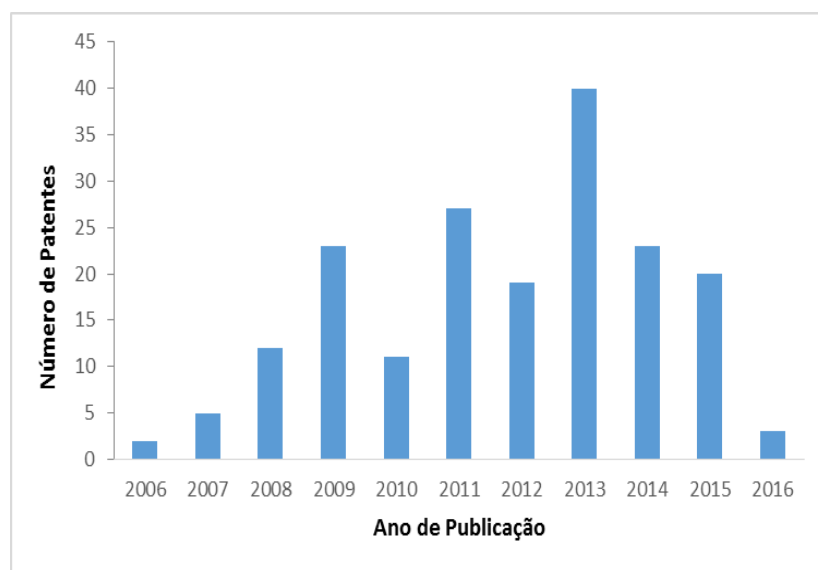
Palavras-chave		INPI	DERWENT	EPO	WIPO
biodiesel or biocombust*	biodiesel or biofuel*	391	8.850	5.228	9.630
Biodiesel	biodiesel	225	5.358	3.264	17.955
glycerol	glycerol	177	83.881	4.191	656.004
glicerol and biodiesel	glycerol and biodiesel	12	1.061	79	6.804
eletroquimic*	electrochemic*	836	70.302	9.992	298.242
eletroquimic* and biodiesel	electrochemic* and biodiesel	0	21	02	773
eletroquimic* and glicerol	electrochemic* and glycerol	0	386	01	21.223
transesterificação and glicerol and biodiesel	transesterification and glycerol and biodiesel	01	291	01	3.463
eletroquimic* and transesterificação and glicerol and biodiesel	electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel	0	01	0	195
Total		1.642	170.151	22.758	1.010826

Fonte: Autores, 2016.

De acordo com a Tabela 1, evidencia que o maior número de registro de patentes foi encontrado na base de dados da WIPO (1.010826), seguido da DERWENT(170.151) e EPO (22.758) e por última na base nacional INPI (1.642). Quando se refinou a pesquisa, com o agrupamento de palavras (*electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel*) para especificar o tema, observa-se que não foi encontrado registros de patentes nas bases nas bases de dados INPI e EPO, mostrando um grande interesse para a continuidade da pesquisa em ser desenvolvida. Foram encontrados 01 e 195 registros nas bases DERWENT e WIPO respectivamente, que estão mais relacionados especificamente com a área de estudo.

Para elaboração dos gráficos foram escolhidos os termos “*electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel*”, por serem mais direcionados com o tema proposto e o banco de dados da WIPO apresentou números significativos de patentes comparando com as outras bases (DERWENT, EPO e INPI). Pode-se observar que na base de dados da WIPO, foram encontrados 195 documentos de patentes, todos distribuídos entre anos de 2006 e 2016. Na Figura 1, podemos perceber que os anos de maiores números de pedidos foram em 2011 e 2013 com 27 e 40 registros, respectivamente.

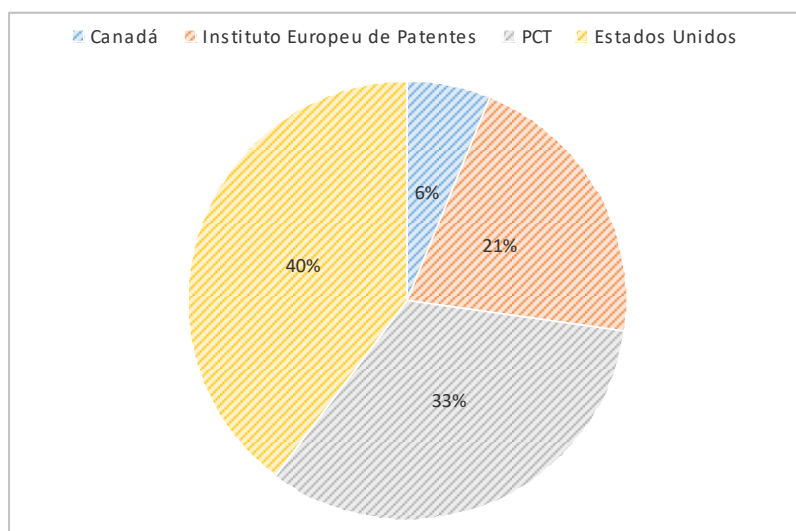
Figura 1: Número de documentos recuperados na base WIPO por ano de depósito para as palavras “*electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel*”.



Fonte: Autores, 2016.

Pode-se observar também a distribuição dessas patentes por país depositante (Figura 2). Os resultados relativos aos países de origem dos depositantes das patentes nos mostram que os Estados Unidos apresentam o maior número de patentes depositadas (40%) seguido do registro via PCT e do Instituto Europeu de Patentes com 33% e 21%, respectivamente, já no Canadá podemos observar que foi encontrado somente 6% de registro de patente. Na base WIPO não foi encontrado registros de patentes depositadas no Brasil ao tema proposto na base WIPO.

Figura 2: Número de documentos recuperados na base WIPO por país depositante para as palavras “*electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel*”. Onde: PCT = Tratado de Cooperação de Patentes.



Fonte: Autores, 2016.

Foi realizada também uma avaliação da classificação de patentes de acordo com sua aplicação, através do CIP (Classificação Internacional de Patentes). Além de analisar os depósitos de patentes por países e por ano de publicação, também avaliou-se a classificação de patentes de acordo com sua aplicação, através do CIP (Classificação Internacional de Patentes), como mostra na Figura 3, onde a busca está distribuída entre 2 sessões: Necessidades Humanas e Química; Metalúrgica, com isso, pode-se observar que a maior utilização de patentes relacionadas à combinação de palavras-chave apresentada nesse trabalho destaca na área de Química e Metalúrgica, a qual obteve 91% de aplicação.

Figura 3: Distribuição das patentes depositadas na base WIPO por código de classificação internacional.



Fonte: Autores, 2016.

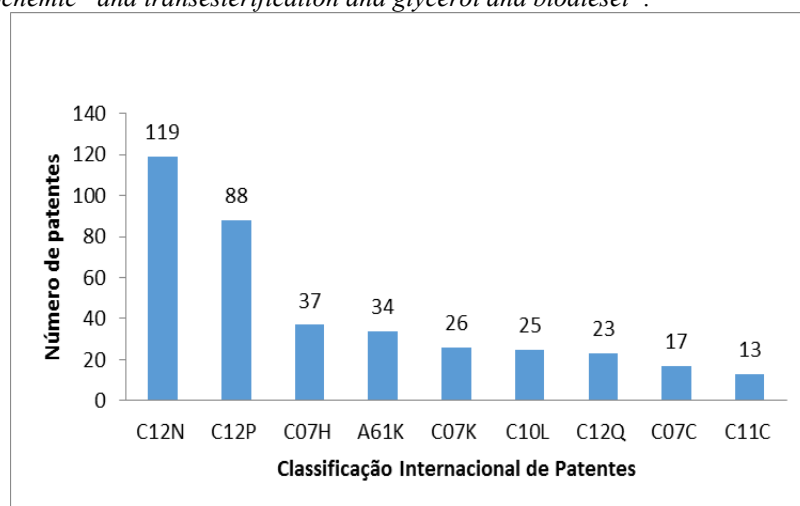
A prospecção tecnológica apresenta um formato importante para agilizar buscas nas bases patentárias, que é a CIP, na qual as patentes são classificadas de acordo com a aplicação do produto.

Essas são divididas em oito seções, 21 subseções, 120 classes, 628 subclasses e 69.000 grupos

(SERAFINI et al., 2012). Na Figura 4 mostra a análise dos documentos conforme a CIP que foram encontradas 9 CIPs diferentes na base WIPO, sendo que a seção C que trata de Química; Metalurgia é a que se destacou para essa prospecção totalizando 342 patentes encontradas, desta forma dando destaque a esta seção. Dentre os 382 pedidos de depósitos encontrados, na subclasse C12N foram encontrados 119 patentes que trata micro-organismos ou enzimas; suas composições (biocidas, repelentes ou atrativos de pestes, ou reguladores do crescimento de plantas contendo micro-organismos, vírus, fungos microbianos, enzimas, fermentados, ou substâncias produzidas por, ou extraídas de, micro-organismos ou material animal a01n 63/00; preparado medicinais a61k; fertilizantes c05f); propagação, conservação, ou manutenção de micro-organismos; engenharia genética ou de mutações; meios de cultura (meios de ensaio microbiológico c12q 1/00) (INPI, 2016). Em seguida, a subclasse C12P foi encontrado 88 patentes depositadas, sendo que essa subclasse está relacionada com processos de fermentação ou processos que utilizem enzimas para sintetizar uma composição ou composto químico desejado ou para separar isômeros ópticos de uma mistura racêmica (INPI, 2016).

Na subclasse C11C apresentou no total de 13 patentes que trata por ácidos graxos derivados de gorduras, óleos ou ceras; velas; gorduras, óleos ou ácidos graxos resultantes da modificação química de gorduras, óleos, ou ácidos graxos obtidos dos mesmos (INPI, 2016), esta subclasse está diretamente com a área de estudo mostrando que este assunto promissor para investimentos de pesquisa, desenvolvimento e apropriação de tecnologia.

Figura 4: Número de documentos analisados na WIPO pela CIP. Análise por subclasses para as palavras “*electrochemic** and *transesterification and glycerol and biodiesel*”.



Fonte: Autores, 2016.

4. Conclusão

A prospecção tecnológica mostrou um avanço nas pesquisas de pedido de patentes sobre monitoramento da reação de transesterificação, no entanto, o número de patentes relacionadas ao

uso de métodos eletroquímicos para o monitoramento através da análise de glicerol possui um número restrito de depósitos de patentes nos quatro bancos de dados (INPI, DERWENT, EPO e WIPO) que foram analisados nesta pesquisa, mas vale ressaltar que de acordo com Classificação Internacional de Patentes (CIP), na subclasse C11C que apresentou somente 13 patentes depositadas que estão mais direcionadas com o objeto em estudo, evidenciando que este tema é um assunto promissor para investimentos de pesquisa, desenvolvimento e apropriação de tecnologia.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH-39) da Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural (ANP), à Universidade Federal do Maranhão (UFMA) Fundação Sôsândrade (FSADU) e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão (FAPEMA).

5. Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). *Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014* - DOU 26.8.2014.

INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL (INPI). Classificação de Patentes. Disponível em www.inpi.gov.br/menu-servicos/patente/classificacao-de-patentes. Acesso em março 2016.

FOGLIA, T.A.; JONES, K.C.; UN~EZ, A.; PHILIPS, J.G.; MITTELBACH, M. Comparison of chromatographic methods for the determination of bound glycerol in biodiesel. *Chromatographia*, v.60, p.305-311, 2004.

HOLCAPEK, M.; JANDERA, P.; FISCHER J.; PROKES, B. Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods. *Journal of Chromatography A*, v.858, p.13-31, 1999.

KNOTHE G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n.10, p.823–33, 2006.

MITTELBACH, M.; WOERGETTER, M.; PERNKOPF, J.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils: Preparation and use of rape oil methyl ester. *Energy & Agriculture*, v.2, p.369-384, 1983.

NEHER, A. et al. Process for the production of acrolein. *USPTO Patent Full*. Patent nº 5,387,720, 1995.

PLANK, C.; LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 697, p.461-468, 1995.

QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 376-384, Novembro 2011.

SANTOS, A. L., TAKEUCHI, R. M., MUÑOZ, R. A., ANGNES, L., & STRADIOTTO, N. R. Electrochemical determination of inorganic contaminants in automotive fuels. *Electroanalysis*, v.24, n.8, p.1681-1691, 2012.

SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; MUÑOZ, R. A.; ANGNES, L.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical determination of organic compounds in automotive fuels. *Electroanalysis*, v. 26, n. 2, p. 233-242, 2014.

SERAFINI, M. R.; QUINTANS, J. D. S. S.; ANTONIOLLI, Â. R.; DOS SANTOS, M. R. V.; QUINTANS-JUNIOR, L. J. Mapeamento de tecnologias patenteáveis com o uso da hecogenina. *Rev Geintec*, São Cristovão, v. 2, n. 5, p. 427-435, out./nov./dez. 2012.

Recebido: 02/04/2016

Aprovado: 23/04/2017