

## PROSPECÇÃO PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL EMPREGANDO ÓLEO DE BABAÇU (Orbignya martiniana) E DE ÓLEO DE SOJA (Glycine max) UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO CATALISADOR

### PROSPECT FOR OBTAINING BIODIESEL USING BABASSU OIL (Orbignya martiniana) AND SOYBEAN OIL (Glycine max) USING IONIC LIQUID AS A CATALYST

Angela Maria Correa Mouzinho Santos<sup>1</sup>; Wendel Silva Araújo<sup>2</sup>; Sergiane de Jesus Rocha Mendonça<sup>3</sup>; Ulisses Magalhães Nascimento<sup>4</sup>; Adeílton Pereira Maciel<sup>5</sup>; Fernando Carvalho Silva<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação Bionorte, Universidade Federal do Amazonas-UFAM – Manaus/AM – Brasil  
[angela.ufma@gmail.com](mailto:angela.ufma@gmail.com)

<sup>2</sup>Graduando em Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís/MA – Brasil  
[wsa.ufma@gmail.com](mailto:wsa.ufma@gmail.com)

<sup>3</sup>Programa de Pós-Graduação do Bionorte, Universidade Federal do Amazonas – UFAM – Manaus/AM – Brasil  
[sergiane.ufma@gmail.com](mailto:sergiane.ufma@gmail.com)

<sup>4</sup>Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís/MA – Brasil  
[ulisses.ma@hotmail.com](mailto:ulisses.ma@hotmail.com)

<sup>5</sup>Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís/MA – Brasil  
[aps.ufma@gmail.com](mailto:aps.ufma@gmail.com)

<sup>6</sup>Programa de Pós-Graduação Bionorte e Química, Universidade Federal do Amazonas - UFAM – Manaus/AM, Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís/MA – Brasil  
[fcs.ufma@gmail.com](mailto:fcs.ufma@gmail.com)

### Resumo

*O uso dos líquidos iônicos é uma interessante alternativa para aperfeiçoar processos químicos com objetivos econômicos e ecológicos podendo estes ser usados na síntese de biodiesel. Eles podem substituir os catalisadores básicos homogêneos (NaOH e KOH) que impactam o meio ambiente na etapa de purificação do biodiesel. Os Líquidos Iônicos possuem vantagens significativas, melhora o processo reacional e podem ser usados tanto como solventes ou catalisadores, sendo possível a sua reutilização no processo, por isso têm atraído grande interesse na produção de biocombustíveis. O estudo tem como objetivo realizar uma prospecção sobre a utilização de líquidos iônicos para obtenção de biodiesel. A pesquisa realizada utilizou base de dados de patentes nacionais (INPI) e Internacionais (USPTO, CIPO, JPO), teses e dissertações (CAPES) e artigos científicos (Science direct, Web of science, SCOPUS) para a prospecção realizada no período de 2011 a 2015. Os resultados encontrados em relação ao número de patentes, artigos, teses e dissertações mostram o*

avanço nas pesquisas sobre esta nova classe de substâncias químicas para produção de biocombustíveis. A classificação C10L e C11C encontrados na base da WIPO obteve mais ocorrências para os termos biocombustíveis, uso de aditivos, óleos e ácidos graxos empregados na reação de transesterificação. Em referência ao número de patentes depositadas no INPI, pesquisas em teses e dissertações verifica-se um número não tão significativo, o que sugere mais estudos sobre o comportamento catalítico do líquido iônico na síntese orgânica.

**Palavras-chaves:** biodiesel; líquidos iônicos; óleo vegetal; esterificação, transesterificação.

## **Abstract**

*The use of ionic liquids is an interesting alternative to improve chemical processes with economic and ecological objectives can these be used in biodiesel synthesis. They can replace the homogeneous basic catalysts (NaOH and KOH) that impact the environment in the biodiesel purification stage. Ionic liquids present significant advantages, improves reaction process and can be used either as solvents or catalysts, with the possible reuse in the process, so they have attracted great interest in the production of biofuels. The study aims to carry out a prospecting on the use of ionic liquids to obtain biodiesel. The research used national patent database (INPI) and international (USPTO, CIPO, JPO), theses and dissertations (CAPES) and scientific articles (Science Direct, Web of science, Scopus) for the search accomplished in the period from 2011 to 2015. The results in the number of patents, articles, theses and dissertations show the progress in researches on this new class of chemicals for the production of biofuels. The C10L and C11C classification found on the basis of WIPO gave more occurrences for biofuels terms, use of additives, oils and fatty acids used in the transesterification reaction. In reference to the number of patents deposited in INPI, research in theses and dissertations there is a number not as significant, suggesting further studies on the catalytic behavior of the ionic liquid in the organic synthesis.*

**Keywords:** biodiesel; ionic liquids; vegetable oil, esterification, transesterification.

## **1. Introdução**

O consumo crescente de energia proveniente de combustíveis fósseis como o petróleo e seus derivados vem agravando a poluição ambiental, diante disso, têm despertado o interesse por novas energias alternativas oriundas de fontes renováveis e menos poluentes. O biodiesel aparece nesse contexto como um combustível promissor na substituição ao diesel de petróleo, pois é produzido a partir de óleos vegetais e gordura animal, apresenta vantagens de ser biodegradável, com baixas emissões de CO<sub>2</sub>, isento de compostos aromáticos e de enxofre, baixo teor de nitrogenados e material particulado quando comparado ao diesel.

O biodiesel é produzido pela reação de transesterificação com álcoois de cadeia curta (metanol e etanol). Esse processo normalmente exige o uso de produtos químicos que agridem ao meio ambiente, tais como catalisadores alcalis ou ácidos. Uma alternativa para minimizar esse impacto, é o surgimento de uma nova classe de catalisadores que têm atraído grande atenção dos pesquisadores na área da produção de biocombustíveis, denominados de Líquidos Iônicos (LIs) ácidos de Bronsted e Lewis, pois podem substituir os catalisadores homogêneos devido às suas

vantagens catalíticas. Eles têm apontado como excelentes catalisadores para reações de síntese orgânica, incluindo a transesterificação e esterificação de ácidos graxos (DAS et al., 2014; FANG, YANG, JIAO, 2011) e podem ser facilmente recuperados e reutilizados com baixa geração de subprodutos e ausência de solventes orgânicos (YANG, 2009).

Os líquidos iônicos são uma classe de fluidos inovadores na química, com um grande e ainda pouco explorado potencial em processos de síntese e de separação. Basicamente, os líquidos iônicos são sais com ponto de fusão baixo o suficiente para ser liquefeito a temperatura ambiente, com pressões de vapor extremamente baixas e estrutura química altamente assimétrica, contendo em sua estrutura ânions e cátions orgânicos e/ou inorgânicos (PERIC et al., 2014). Alguns trabalhos publicados relatam a utilização de líquidos iônicos ácidos de Bronsted e Lewis na síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais (GUO et al., 2013; TAO et al., 2010). Neste sentido, os LIs despontam ser o meio ideal para a realização de reações promovidas para síntese de biodiesel.

Entretanto, uma prospecção tecnológica tem contribuído bastante na geração de políticas públicas, de estratégias e de planos, e na fundamentação dos processos de tomada de decisão referentes à pesquisa, ao desenvolvimento e à inovação (MAYERHOFF, 2008). Ela utiliza essencialmente patentes e artigos que não só são o depósito do conhecimento especializado (OLIVEIRA et al., 2005), como fundamentam legalmente a economia.

Uma prospecção tecnológica também expressa atividades de pesquisas centradas nas transformações tecnológicas, na capacidade funcional ou no tempo e significado de uma inovação, visando incorporar informação ao processo de gestão tecnológica, tentando prever possíveis estados futuros da tecnologia ou condições que influenciam sua contribuição para as metas estabelecidas (AMPARO; RIBEIRO; GUARIEIRO, 2012).

Sendo assim, foi objeto de estudo realizar uma prospecção tecnológica das pesquisas dos pedidos de patentes existentes, artigos a nível nacional e internacional, teses e dissertações sobre o uso de líquidos iônicos na produção de biodiesel empregando óleos vegetais.

## **2. Metodologia**

### **2.1 Caracterização da pesquisa**

O presente trabalho propõe um levantamento no emprego de líquidos iônicos à base de cátions piridínio e imidazólicos com ácidos de Bronsted e Lewis (cloretos metálicos, ácidos orgânicos, lactonas, alquil haletos, alil) para serem utilizados na obtenção de biodiesel. A produção dos ésteres é feita a partir da reação de esterificação e transesterificação que emprega óleos vegetais

e ácidos graxos com catalisadores homogêneos (básicos e ácidos) e heterogêneos. O emprego de catalisadores homogêneos básicos nessas reações utilizam bases fortes e difícil remoção do catalisador que geram efluentes na etapa de purificação. Os catalisadores homogêneos ácidos tem elevado rendimento evita à saponificação, mas utiliza pressões e temperaturas elevadas. Os catalisadores heterogêneos são reutilizados na reação, mas ocorre em pressões e temperaturas elevadas. Então, os líquidos iônicos podem ser empregados como catalisadores em síntese orgânica principalmente neste tipo de reação e possui um aspecto relevante na área industrial e econômica, não utiliza bases fortes e solventes orgânicos no meio reacional podem ser reciclados diminuindo a quantidade de resíduos gerados no processo de obtenção do biodiesel.

## 2.2 Caracterização das bases de dados para a prospecção tecnológica

A prospecção tecnológica em estudo foi baseada em um levantamento da pesquisa de pedidos de patentes depositadas tanto no Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil (INPI) e *Patentes Online*, como nas bases internacionais *European Patent Office* (EPO), *Canadian Intellectual Property Office* (CIPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO), *Japan Patents Office* (JPO), *World Intellectual Property Organization* (WIPO). Para busca de teses e dissertações utilizou-se o banco de Teses da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), e para pesquisa de artigos científicos foram utilizadas as plataformas online do *Science Direct*, a *Web of Science* e a *SCOPUS*.

A pesquisa no banco de bases de patente ocorreu diretamente nos sites, do INPI (<http://www.inpi.gov.br/>), EPO ([www.epo.org](http://www.epo.org)), CIPO ([www.ic.gc.ca](http://www.ic.gc.ca)), USPTO ([www.uspto.gov](http://www.uspto.gov)), JPO ([www.jpo.go.jp](http://www.jpo.go.jp)) e Patentes online ([www.patentesonline.com.br](http://www.patentesonline.com.br)) tendo sido realizada uma pesquisa avançada, com datas definidas, aplicando palavras-chave no título e no resumo, e utilizando os operadores booleanos AND, OR e AND NOT. Para a busca de patentes no *World Intellectual Property Organization* (WIPO) procedeu-se diretamente no site ([www.wipo.int](http://www.wipo.int)), tendo sido iniciada com uma busca avançada e por fim refinada mediante recursos como análise de países, inventores, data, IPC principal, empresas.

Para as buscas de teses e dissertações deu-se através do Portal de Periódicos da Capes ([www.periodicos.capes.gov.br](http://www.periodicos.capes.gov.br)), tendo sido realizada uma pesquisa avançada por título (TI) entre os anos de 2011 a 2015, bem como empregados os operadores booleanos já citados.

Para a pesquisa de artigos científicos utilizou-se as plataformas online do *Science Direct* ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)), a *Web of Science* (<https://login.webofknowledge.com>) e a *SCOPUS* ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)) empregando palavras-chave no título e no resumo.

### 2.3. Métodos de coleta de dados

A busca nas bases de dados de patentes, teses e dissertações, artigos científicos foi realizada usando as opções de pesquisa avançada, com palavras-chave presentes tanto no título como no resumo, empregando agrupamento de palavras, combinações e os recursos operadores booleanos, os dados coletados estão compreendidos entre 2011 a 2015. As palavras-chaves utilizadas para a prospecção tecnológica foram: ácido graxo, biocombustíveis, biodiesel, biodiesel e imidazólio, biodiesel e catalisador homogêneo, biodiesel e catalisador heterogêneo, biodiesel e líquido iônico, biodiesel e piridina, catalisador homogêneo, catalisador heterogêneo, transesterificação, esterificação, óleos vegetais, líquidos iônicos, imidazólio e piridina. Os termos em inglês foram: fatty acid, biofuels, biodiesel, biodiesel and imidazolium, biodiesel and homogeneous catalysts, biodiesel and heterogeneous catalysts, biodiesel and ionic liquid, biodiesel and pyridine, homogeneous catalysts, heterogeneous catalysts, transesterification, esterification, vegetables oils, imidazolium e pyridine utilizados para as bases internacionais, enquanto os termos em português para as bases nacionais.

### 2.4. Métodos de análise de dados

Após a prospecção tecnológica realizada no período de outubro a dezembro de 2015, os resultados das pesquisas foram exportados para o programa Microsoft Office Excel para tabulação dos dados e elaboração de tabelas e gráficos.

## 3. Resultados e Discussão

Para a pesquisa nos bancos de dados foram utilizadas palavras-chaves, bem como o agrupamento dessas palavras e os operadores booleanos: Fatt acid, Biodiesel, Biofuels. Catalysts Homogeneous e Heterogeneous, Esterification, Transesterification, Ionic Liquid, Pyridine e Imidazolium. Os bancos de dados utilizados para a pesquisa de patentes foram o INPI, *Patents Online*, EPO, *Japan Patents Office*, *Canadian Intellectual Property Office* e USPTO (Tabela 1), para a pesquisa de teses e dissertações utilizou-se o banco de Teses da CAPES (Tabela 2) e para artigos científicos o *Science Direct*, a *Web of Science* e a *SCOPUS* (Tabela 3).

Tabela 1. Pesquisa de patentes por palavras-chave e agrupamento das palavras, depositadas na base de dados européia (*European Patent Office – EPO*), americanas (*Canadian Intellectual Property Office – CIPO*, *USPTO*) e asiáticas (*Japan Patents Office - JPO*)

Palavras – chave	INPI	Patentes online	EPO	USPTO	CIPO	JPO
Fatt acid	1198	1007	42.949	428	15.482	68
Biofuels	50	22.248	1.362	6.966	280	97
Biodiesel	325	19.882	4.995	9.194	450	22
Biodiesel and imidazolium	0	225	0	89	1	0
Biodiesel and homogeneous catalysts	1	3.560	48	133	3	13
Biodiesel and heterogeneous catalysts	8	2.661	81	100	11	4
Biodiesel and pyridine	0	1.197	5	61	4	3
Biodiesel and Ionic Liquid	1	3.007	55	79	5	13
Heterogeneous catalysts	56	112.520	5.496	29.448	387	103
Homogeneous catalysts	7	342.132	4.698	13.138	203	217
Esterification	314	186.456	23.033	99.548	3.229	442
Transesterification	283	65.246	7.980	34.037	1.206	125
Vegetable Oils	343	451.179	8.840	57.329	1.354	88
Ionic Liquid	158	521.003	16.673	62.935	416	304
Imidazolium	11	28.212	2.075	28.110	501	10
Pyridine	446	572.174	17.324	65.373	13.243	380
TOTAL	3.201	2.332.709	92.716	525.210	36.775	1.889

Fonte: Autoria própria - data da pesquisa INPI 09/12/15

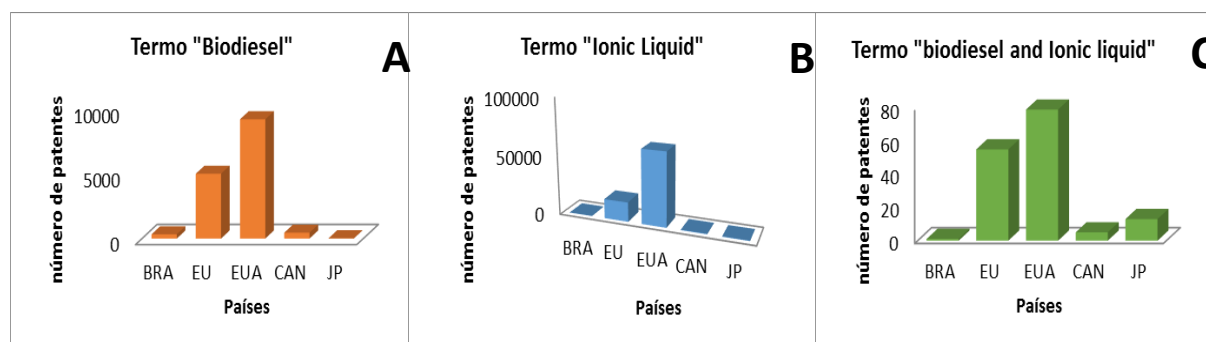
Conforme a Tabela 1, observou-se na busca de patentes escolher dois termos para discussão e elaboração dos gráficos que seriam mais relevantes para o tema abordado na pesquisa, “Biodiesel” e “Ionic Liquid”. Verificou-se nos resultados que o número de patentes em relação ao biodiesel tem aumentado devido a procura por novos catalisadores que venham a minimizar os impactos ambientais e elevar o rendimento em ésteres em condições brandas na sua produção. Os catalisadores homogêneos na reação de transesterificação tem elevados rendimentos, mas não podem ser reutilizados no ciclo reacional. Então, há uma necessidade por novos catalisadores com propriedades catalíticas semelhantes aos catalisadores convencionais. Portanto, a pesquisa científica sobre os líquidos iônicos tem crescido em várias áreas além da química como as biológicas e farmacêuticas devido às suas propriedades químicas como: baixa pressão de vapor, boa condutividade, amplo espectro eletroquímico, alta estabilidade térmica, ampla faixa de operação em estado líquido e polaridade próxima de solventes orgânicos polares próticos e apróticos. Atualmente têm-se intensificado pesquisas na produção de biodiesel empregando os líquidos iônicos como catalisadores.

Conforme mostrado na Figura (1A e 1B), observou-se o número de patentes bastante significativo para os temas “biodiesel” e “ionic liquid” nas bases americanas (USPTO e CIPO) e européias (EPO) devido a facilidade que esses países tem em depositar patentes e das tecnologias utilizadas no processo de caracterização e produção do composto. Para a base de dados asiática (JPO) (Figura 1) ainda é incipiente, em razão do número de patentes ser pouco expressivo para os



termos, “biodiesel” (22), “ionic liquid” (304), “biodiesel and ionic liquid” (13). Na base do INPI o número de patentes é bem menor, a maioria são relacionadas a aditivos no biocombustível (Mendes et al., 2008) que no próprio processo tecnológico de produção utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos. No entanto, ainda é pouco o número de patentes que vem sendo depositadas sobre biodiesel utilizando líquido iônico como catalisador quando comparados aos catalisadores homogêneos e heterogêneos já empregados nessa reação (Figura 1C).

Figura 1. A - Número de patentes depositadas no Brasil, na Europa, nos Estados Unidos e Japão para o termo “Biodiesel”. B - Número de patentes depositadas no Brasil, na Europa, Canadá e Japão para o termo “Ionic Liquid”. C – Número de patentes depositadas no Brasil, na Europa e Canadá para o termo “Biodiesel and Ionic liquid”

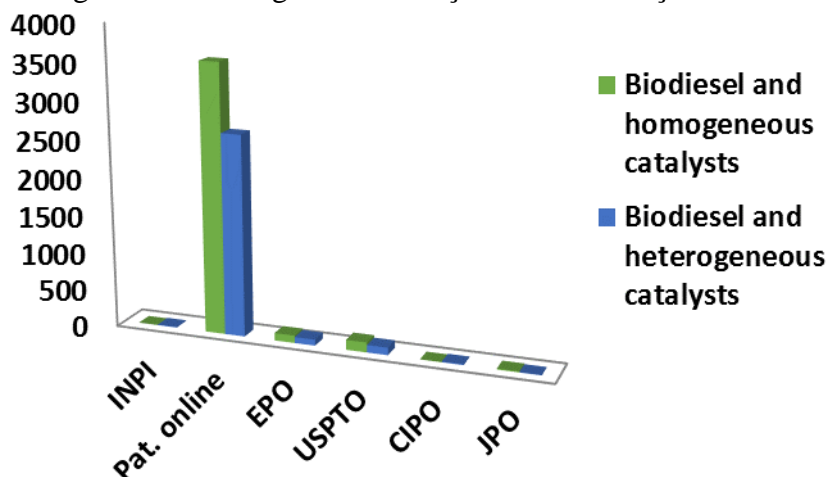


Fonte: Autoria própria

De acordo com os resultados mostrados na Figura 2, no que diz respeito ao biodiesel o número de patentes depositadas tanto no Brasil quanto no exterior, relata mais o uso de catalisadores homogêneos. Estes são utilizados na reação de esterificação com ácidos graxos para conversão a ésteres. Apesar das desvantagens encontrada no processo como a saponificação, geração de grande quantidade de efluentes, conversão baixa no uso de álcool de cadeia molecular maior e a dificuldade de remoção no meio reacional, a catálise homogênea ainda é o processo mais aplicado na obtenção de biodiesel pelas indústrias devido a sua reação ser bem simples e não eleva tanto os custos operacionais.

Para os catalisadores heterogêneos, o número de patentes tem aumentado por razões ambientais como sua fácil recuperação e reutilização no processo e evita a saponificação no meio reacional, porém emprega pressões e temperaturas elevadas.

Figura 2. Patentes relacionadas à obtenção de biodiesel empregando catalisadores homogêneos e heterogêneos na reação de esterificação



Fonte: Autoria própria

Para os resultados da combinação de palavras encontradas em teses e dissertações (Tabela 2) observou-se um número significativo para o termo “biodiesel”. Houve um crescimento expressivo em pesquisas na área de biocombustíveis, mas o uso de líquidos iônicos nas sínteses em geral é bem menor. Quando utiliza o termo “biodiesel e líquido iônico” verificou-se que o uso desse composto na produção de biodiesel ainda é pouco expressivo, devido a sua complexidade catalítica e sua síntese ser onerosa.

Tabela 2. Pesquisa de Teses e Dissertações por palavras-chave e agrupamento das palavras

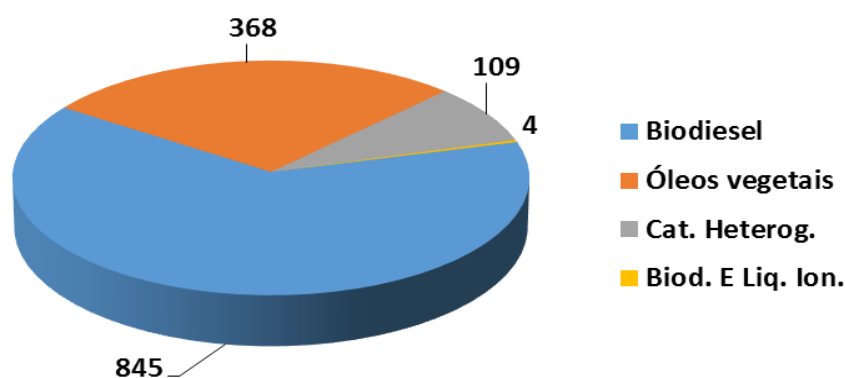
Palavras – chaves	Teses e Dissertações
Ácido graxo	897
Biocombustíveis	516
Biodiesel	845
Biodiesel and imidazólio	1
Biodiesel and catalisador homogêneo	15
Biodiesel and catalisador heterogêneo	18
Biodiesel and piridina	4
Biodiesel and Líquido iônico	4
Catalisadores homogêneos	73
Catalisadores heterogêneos	109
Esterificação	167
Transesterificação	244
Óleos Vegetais	368
Líquido iônico	188
Piridina	198
Imidazólio	45
<b>TOTAL</b>	<b>3.692</b>

Fonte: Autoria própria



De acordo com a Figura 3, os termos “biodiesel”, “óleos vegetais”, catalisador heterogêneo”, “biodiesel e líquido iônico” foram mais relevantes encontrados nas teses e dissertações. O crescimento no uso de catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleos vegetais é um indicativo positivo no desenvolvimento de novos materiais que venham a diminuir os impactos ambientais em relação aos seus precursores os homogêneos. Do total de 845 teses e dissertações relacionadas ao biodiesel os termos pré-estabelecidos foram 368 de óleos vegetais, 109 utilizam catalisadores heterogêneos e somente 04 utilizam líquido iônico como catalisador para produção de biodiesel. Podemos perceber que as pesquisas ainda são insignificantes no uso de líquido iônico para produção de biocombustíveis.

Figura 3. Teses e Dissertações relacionadas às palavras-chaves



Fonte: Autoria própria

A Tabela 3 mostra um número significativo de artigos científicos publicados em revistas e jornais para os termos “fatty acid” e “vegetable oils” para obtenção de biodiesel através da reação de esterificação e transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos. A reutilização desses catalisadores no processo reduz a quantidade de solventes na síntese orgânica e efluentes gerados na purificação do biodiesel. Os assuntos descritos na produção de artigos científicos verificou-se uma grande quantidade de publicações relacionadas ao biodiesel, com predominância, para “Biodiesel” e “Biodiesel and heterogeneous catalysts”.

Observou-se um crescimento em pesquisas sobre essa nova classe de compostos para síntese de biodiesel, os líquidos iônicos. Estes são sais formados por cátions orgânicos e ânions inorgânicos com ponto de fusão menor que 100 °C e apresenta vantagens próximas relacionados aos catalisadores heterogêneos. O bom desempenho catalítico do líquido iônico na conversão a ésteres tem aumentado o seu uso no processo reacional, principalmente em publicações de artigos internacionais. O uso de líquidos iônicos para síntese de biodiesel ainda é um produto inovador na

química verde, mas as pesquisas já relatam que o líquido iônico pode torna-se uma alternativa promissora nesse processo catalítico.

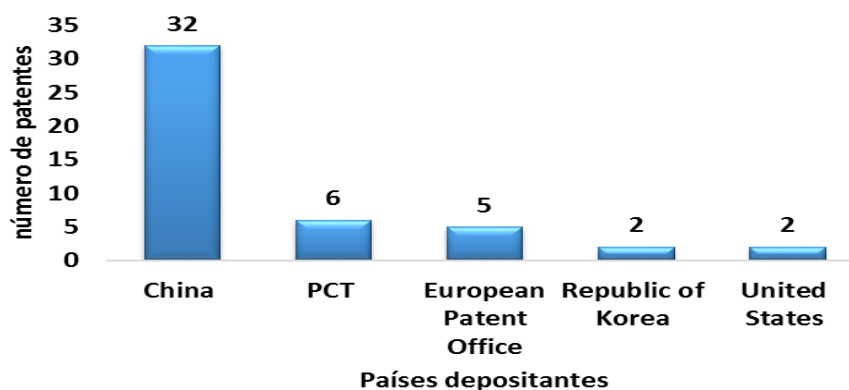
Tabela 3. Pesquisa de Artigos Científicos por palavras-chave e agrupamento das palavras

Palavras – chaves	Science Direct	ISI web	SCOPUS
Fatty acid	448.266	37	1
Biofuels	42.321	21.167	286
Biodiesel	22.289	19.271	149
Biodiesel and imidazolium	316	27	20
Biodiesel and catalyst homogeneous	3.595	399	16
Biodiesel and catalyst heterogeneous	3.794	1.130	27
Biodiesel and pyridine	847	7	0
Biodiesel and ionic liquid	2.539	321	33
Homogeneous Catalyst	107.088	21.963	195
Heterogeneous Catalyst	97.612	29.211	297
Esterification	69.802	45.747	61
Transesterification	26.054	18.086	49
Vegetable oils	92.908	50.908	162
Ionic Liquid	277.302	67.409	410
Pyridine	237.913	18.292	11
Imidazolium	13.303	11.695	31
<b>TOTAL</b>	<b>1.445.949</b>	<b>305.670</b>	<b>1.748</b>

Fonte: Autoria própria - a partir de 2011 os artigos acima

Na base de patentes do WIPO, utilizando as seguintes palavras-chaves e combinadas – “biodiesel”, “ionic liquid” e “biodiesel and ionic liquid”, tendo sido encontradas 47 patentes. A Figura 4 mostra uma projeção no aumento das pesquisas na produção de biodiesel utilizando líquido iônico como catalisador tendo destaque para a China com um número de 32 patentes depositadas, em seguida estão a PCT (Tratado de Cooperação de Patentes) (6), Europa (5) e República da Coreia e Estados Unidos (2). A China detém o maior percentual do número de patentes devido ao seu crescimento tecnológico e promissor nesse novo processo.

Figura 4. Patentes depositadas no país de origem: China, PCT, Europa, Coreia e Estados Unidos na WIPO

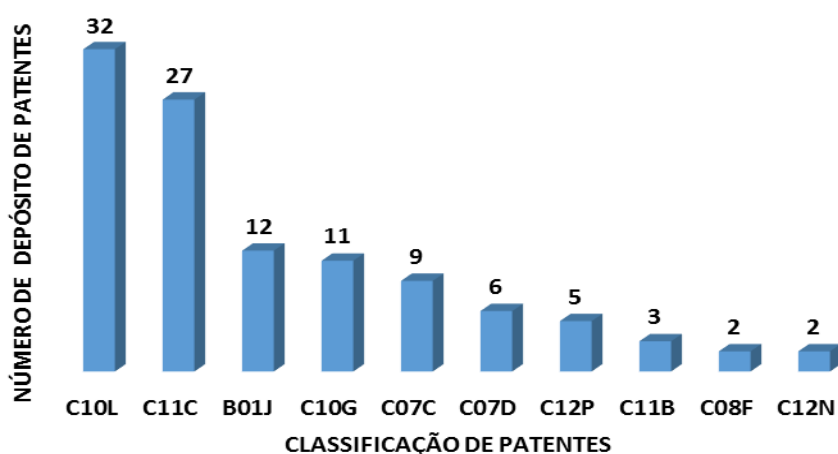


Fonte: Autoria própria

A Figura 5 mostra a Classificação Internacional de Patentes de acordo com a busca por palavras-chaves na base WIPO, 32 ocorrências do código C10L1 e C11C, e C10G3, são referentes a “Combustíveis não incluídos em outro local; compostos orgânicos, ésteres obtidos por processos não abrangidos pelas subclasses C10G: craqueamento de óleos hidrocarbonetos, uso de aditivos em combustíveis” e a “Produção de misturas de hidrocarbonetos líquidos a partir de compostos contendo oxigênio ou compostos orgânicos, por exemplo, óleos e ácidos graxos”, respectivamente.

Os códigos C10L1 (combustíveis líquidos carbonáceos) e C10G3 (Produção de misturas de hidrocarbonetos líquidos) foram os dominantes em comparação com os outros códigos pesquisados. Nos códigos C11B e C11C3, nessa ordem, são pertencentes a “Produção por compressão de matérias-primas ou por extração a partir de substâncias de rejeitos, refino ou preservação de óleos, esterificação de gorduras e óleos; “Ácidos graxos derivados de gorduras, óleos ou ceras, resultante da modificação química das gorduras, óleos ou ácidos graxos obtidos dos mesmos. Os códigos C12N e C12P, mutuamente, relacionado a “Micro-organismos (algas unicelulares) ou enzimas, conservação e manutenção, ou meios de cultura que contém celulose ou seus hidrolisados; obtido por processos pelas subclasses C12P: “processos de fermentação ou processos que utilizam enzimas para sintetizar uma composição ou compostos orgânicos não identificados de modo suficiente para serem classificados nos grupos (C12P 3/00-C12P 37/00. No gráfico observou-se a classificação de patentes pesquisadas, na base do site do WIPO e classificada de acordo com o INPI, na Seção B (química e metalurgia) e C (operações e processamento, e transporte) em relação ao biodiesel.

Figura 5. Classificação de Patentes encontrada no WIPO

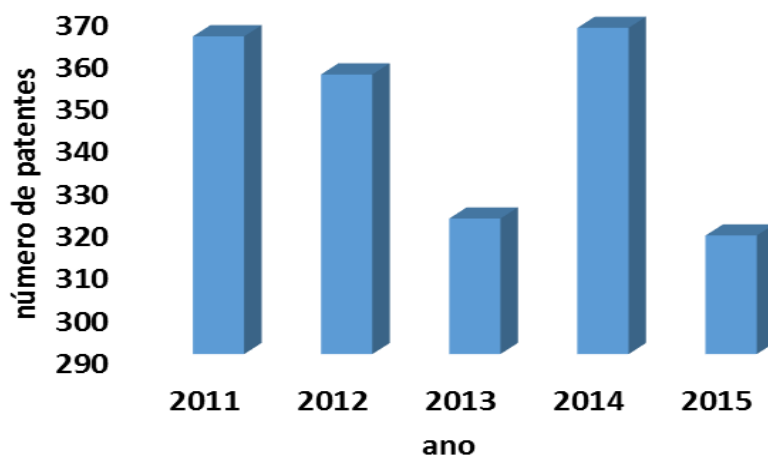


Fonte: Autoria própria

Conforme a Figura 6, a pesquisa foi realizada no período compreendido entre 2011 e 2015 observou-se que a maior quantidade de depósitos de patentes ocorreu em 2011 (365) e 2014 (367) sobre o uso de líquido iônico para a produção de biodiesel. Em destaque para o ano 2011 quando iniciou-se as pesquisas sobre as propriedades catalíticas dos líquidos iônicos empregados em síntese

orgânica na área de biocombustíveis. Nos anos 2013 (322) e 2015 (318), houve um decréscimo não tão significativo que pode está relacionada à crise econômica que afetou financeiramente as instituições, mas percebe-se que o interesse sobre o assunto nas pesquisas têm-se intensificado e como resultado, o número de depósitos de patentes não tem declinado muito.

Figura 6. Distribuição do número de depósitos de patentes por ano encontradas no WIPO



Fonte: Autoria própria

#### 4. Conclusão

A prospecção tecnológica das pesquisas realizadas sobre os pedidos de patentes nacionais e internacionais, artigos científicos, teses e dissertações no uso de líquidos iônicos para obtenção de biodiesel tem aumentado nos últimos anos por causa do avanço das tecnologias e estudos sobre o tema.

A prospecção exhibe que a maioria das patentes relacionadas ao biodiesel estão depositada na Europa e Estados Unidos poucas são depositadas no Brasil. Teses, dissertações e artigos científicos abordam com mais frequência o uso de catalisadores heterogêneos na reação de esterificação para obtenção do biodiesel. No entanto as pesquisas ainda são recentes no uso de líquido iônico para a síntese de biocombustíveis, por isso o número de patentes encontradas é bem menor.

A China foi o país que mais se destacou no número de patentes depositadas relacionadas com a produção de biodiesel utilizando líquido iônico, devido a necessidade de buscar novos produtos e processos tecnológicos que diminuam os impactos ambientais, no entanto nos Estados Unidos não houve um aumento significativo.

Com relação a classificação encontrada na base de dados do WIPO a maior ocorrência foram os códigos C10L e C11C e suas subclasses que são referentes a combustíveis de compostos orgânicos (diesel) e ésteres (biodiesel) e uso de aditivos em combustíveis.

Porém, observa-se um crescimento nas últimas décadas no desenvolvimento de produção científica e patentes relacionados ao líquido iônico em diversas áreas além da química no intuito de minimizar os problemas ocasionados com o uso de solventes orgânicos, dificuldade de remoção de certos catalisadores no processo, sendo uma alternativa para a química verde.

Mas sem dúvida, a utilização dos líquidos iônicos para processos em síntese orgânica é bastante promissora, apesar de ainda existirem impedimentos tecnológicos associados a tais processos, observa-se a necessidade de estudar mais aprofundado as interações entre o LI e os óleos vegetais, para entender claramente o que de fato contribui para o aumento na atividade catalítica e seletividade do produto.

## Agradecimentos

A Fundação de Amparo e Pesquisa do Maranhão (FAPEMA), CNPq, UFMA

## Referências

- AMPARO, K. K. S.; RIBEIRO, M. C. O.; GUARIEIRO, L. L. N. Estudo de caso utilizando mapeamento de prospecção tecnológica como principal ferramenta de busca científica. **Perspectivas em Ciência da Informação**, v. 17, n. 4, p. 195-209, 2012.
- DAS, S.; THAKUR, A. J. and DEKA, D. Two-stage conversion of high free fatty acid *Jatropha curcas* oil to biodiesel using Brønsted acidic ionic liquid and KOH as catalysts. **The Scientific World Journal**, p. 1-9, 2014.
- FANG, D.; YANG, J. and JIAO, C., Dicationic ionic liquids as environmentally benign catalysts for biodiesel synthesis, **ACS Catalysis**, v. 1, p. 42–47, 2011.
- GUO, F.; FANG, Z.; TIAN, X.-F.; LONG, Y.-D.; JIANG, L.-Q. One-step production of biodiesel from *Jatropha* oil with high-acid value in ionic liquids. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 447-450, 2013.
- KHALIGH, N. G. Preparation, characterization and use of 3-methyl-1-sulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an eco-benign, efficient and reusable ionic liquid catalyst for the chemoselective trimethylsilyl protection of hydroxyl groups. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 349, p. 63–70, 2011.
- MENDES, C. d'U. de S. et al. Mapeamento tecnológico do Biodiesel e tecnologias correlatas Sob o enfoque dos pedidos de Patentes, **INPI**, maio de 2008.
- PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTÍ, E.; CRUÑAS, R.; GARAU, M. A., A. Comparative study of the terrestrial ecotoxicity of selected protic and aprotic ionic liquids. **Chemosphere**, v. 108, 418–425 2014.
- TAO, L.; YUEFENG, D.; SHUCAI, G. and JI, C. Application of choline Chloride·xZnCl<sub>2</sub> ionic liquids for preparation of biodiesel, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.18, n. 2, p. 322-327, 2010.
- WU, Q.; WAN, W. H.; LI, H.; SONG, H.; CHU, T., Bifunctional temperature-sensitive amphiphilic acidic ionic liquids for preparation of biodiesel, **Catalysis Today**, v. 200, p. 74-79, 2013.

YANG, Z. Hofmeister effects: an explanation for the impact of ionic liquids on biocatalysis, **Journal of Biotechnology**, v.144, p.12-22, 2009.

Disponível em: <http://www.inpi.gov.br>. Acesso em: 2 out. 2015.

Disponível em: <http://www.uspto.gov>. Acesso em: 4 out. 2015.

Disponível em: <http://worldwide.espacenet.gov>. Acesso em: 5 out. 2015.

Disponível em: <http://www.wipo.int/patentscope/en>. Acesso em: 7 out. 2015.

Recebido: 28/03/2016

Aprovado: 07/05/2017