

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DO USO DE ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO/METÍLICO.

PROSPECTIVE TECHNOLOGICAL STUDIES OF THE OXIDES OF USE AS METAL CATALYSTS IN BIODIESEL PRODUCTION ETHYL / METHYL.

Lucy Rose de M^a Oliveira Moreira¹; Chirlene Nascimento Botelho²; Marcos Paulo R. Garcez³, Cícero Wellington Brito Bezerra⁴

¹Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal – REDE BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão - UFMA, São Luís - MA, Brasil, Av. dos Portugueses, 1966 - Vila Bacanga, São Luís - MA, CEP 65080-805.

lucyrose@ig.com.br

²Discente do Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão - UFMA, São Luís, MA – Brasil.

chirlenebotelho@hotmail.com

³Discente do Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão-UFMA, São Luís MA – Brasil

garcezmarcos1@hotmail.com

⁴Docente do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal – REDE BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão- UFMA, São Luís - MA, Brasil

wbbezerra@hotmail.com

Resumo

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

Palavras-chave: Biodiesel; óxidos; catálise heterogênea.

Abstract

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

Keywords: Biodiesel; oxides; heterogeneous catalysis

1. Introdução

A utilização de energias renováveis em substituição as fontes convencionais é uma alternativa inteligente, viável e vantajosa, pois, além de serem praticamente inesgotáveis, elas apresentam impactos ambientais muito inferiores em relação aos combustíveis fósseis, que promovem alterações cada vez mais significativas na composição da atmosfera e do balanço térmico do planeta, ocasionando uma série de distúrbios ambientais como chuva ácida, ilhas de calor, agravamento do efeito estufa, entre outros. Nas últimas décadas, pesquisas envolvendo fontes renováveis de energia destacaram-se mundialmente, das quais se podem citar as energias solar, eólica, hidroelétrica, geotérmica, das marés e aquelas derivadas da biomassa, incluindo o biogás e os biocombustíveis líquidos, dentre outros (RAMOS, 2017).

Mais do que uma alternativa ambientalmente correta para países em desenvolvimento como o Brasil, a adoção de combustíveis derivados de óleos e gorduras em matrizes energéticas nacionais proporciona um considerável nicho de desenvolvimento socioeconômico para a região, uma vez que além de fornecer um novo estímulo às cadeias produtivas de oleaginosas, com a subsequente geração de milhões de empregos diretos e indiretos, proporciona uma redução gradual dos níveis de importação de derivados de petróleo, favorecendo assim o equilíbrio de balanças comerciais normalmente deficitárias (RAMOS, 2017).

Apesar das primeiras experiências com uso de óleo vegetal em motores serem datadas do final do século XIX, os avanços na área de biocombustíveis aconteceram de maneira muito gradual, sendo que o processo de transesterificação foi descoberto apenas em 1937, pelo belga George Chavanne. No Brasil, os incentivos a prospecção de biodiesel no Brasil ganharam destaque com o lançamento do programa PROBIODIESEL, que tem como objetivo viabilizar uma mistura de biodiesel – diesel com 20% do biocombustível até 2020. Atualmente, o governo brasileiro implementou o uso comercial de biocombustíveis na matriz energética através da lei nº 11.097, de 13/01/2005. Esta lei regulamenta a introdução do biodiesel como combustível, além de prever o uso opcional de blendas (biodiesel/diesel fóssil). A comercialização opcional teve início com a mistura de 2% de biodiesel ao óleo diesel (B2) no final de 2007. Os percentuais foram aumentando gradativamente, sempre em datas anteriores às previstas em lei, chegando-se à adição obrigatória de 5% (B2) a partir de janeiro de 2010. Cabe à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) monitorar as misturas, certificando a qualidade da mistura biodiesel/diesel através de análises laboratoriais evitando que o produto seja adulterado, como acontece com a gasolina e o álcool (RESOLUÇÃO ANP,2014).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL's) são muito empregados como catalisadores e precursores de óxidos mistos em inúmeras aplicações catalíticas, sendo que uma de suas principais aplicações é na transesterificação de óleos vegetais (LI et al., 2009). Alguns casos na literatura já reportam ótimos valores de conversão, tanto para biodiesel metílico como para biodiesel etílico, mostrando a eficiência desses catalisadores que mostram resultados semelhantes aos obtidos com a catálise homogênea, mas com diversas vantagens em relação ao método tradicional que necessita de mais etapas para purificação do produto final, aumentando os custos de uma planta industrial que utilizar este método. Já foi relatado a transesterificação do óleo de soja com metanol na presença de hidrotalcita (Mg-Al), obtendo-se 97% de conversão (GEORGOGIANNI et al., 2009). Outros óleos já foram empregados como óleo de canola e óleo de palma, com taxas de conversões de até 98% (GAO et al 2010., LI et al. 2009, ALBUQUERQUE et al. 2008).

2. Metodologia

Este trabalho é uma pesquisa documental exploratória de abordagem quantitativa. Foi feita uma prospecção tecnológica no período de Março a Abril de 2016, de conteúdo de patentes mediante consultas ao banco de patentes, do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), ao Banco Europeu de Patentes (EPO) e à Organização Mundial de Propriedade Intelectual (WIPO).

Para a busca de teses e dissertações, utilizou-se o banco de Teses da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), e para a pesquisa de artigos científicos, foram utilizadas as bases *Science Direct*, a *Web of Science* e a *SCOPUS*.

As palavras-chaves utilizadas foram: Biodiesel, Biodiesel Etílico, Biodiesel Metílico, Óxidos Metálicos, Hidróxidos Duplo Lamelar (HDL's), Catalise heterogenia. Os termos em inglês foram utilizados para as bases internacionais, enquanto que os termos em português, para base nacional.

3. Resultados e Discussão

A patente garante a apropriação dos resultados obtidos a partir do processo de inovações tecnológicas, sendo um método de proteção temporária, além de gerar estímulos nos agentes para que se movam na direção do crescimento econômico (FERREIRA et.al. 2009).

A partir da análise das palavras-chave e suas combinações foi avaliado o número de pedido de patentes por base estudada (**Tabela 1**).

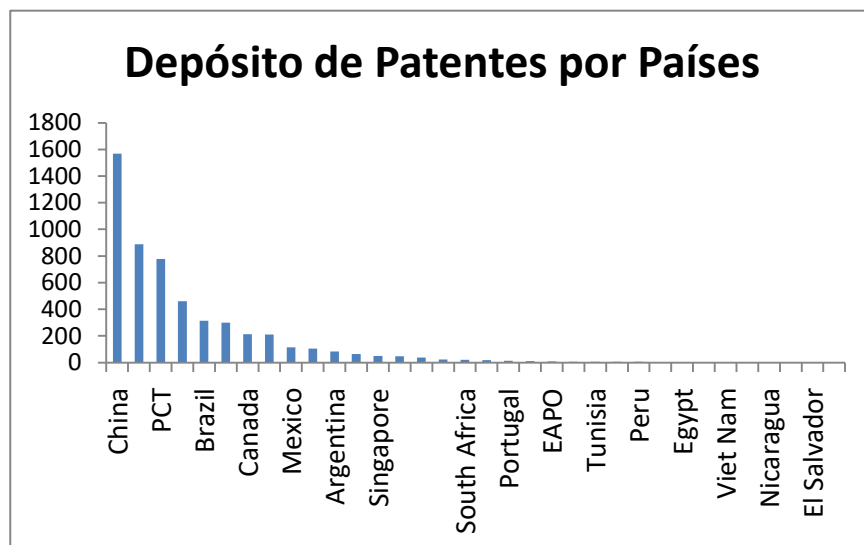
Tabela 1: Pesquisa de patentes por palavras-chave e agrupamento das palavras

Palavras Chaves	INPI	EPO	WIPO
Biodiesel	2.370	3	3.250
Biodiesel ethyl	42	3	4
Biodiesel methyl	59	1	1
Oxides and Metal	2.240	9	23.200
Catalysis or heterogeneous	76	4	1
Catalysis and heterogeneous and Biodiesel	20	1	2
Lamellar double hydroxide (LDH's)	7.340	1	2

Fonte: Dados da pesquisa, 2016.

Na Figura 1 demonstra a distribuição dos Países por depósito de patentes pesquisado na WIPO.

Figura 1 - Distribuição dos países depositantes das patentes na WIPO.

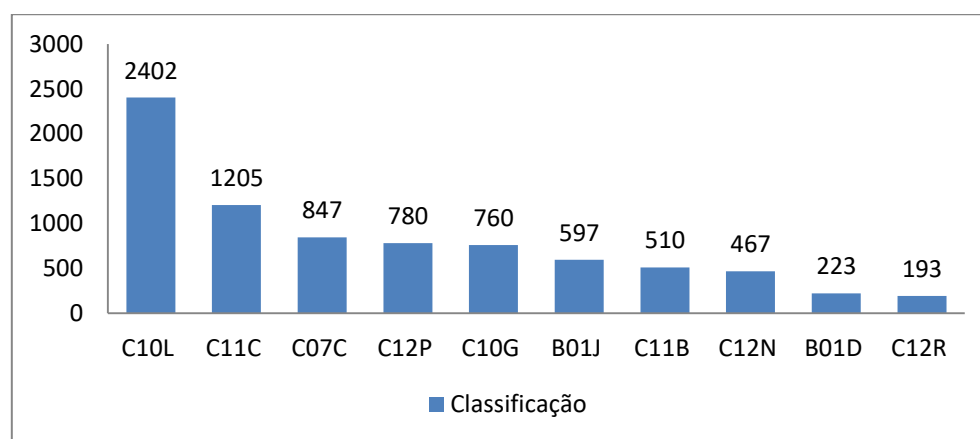


Fonte: Dados da pesquisa, 2016.

Na Figura 1, observa-se que a China destaca-se com o maior número de patentes depositadas, em seguida estão Estados Unidos e em quinto lugar o Brasil. Contudo, a preocupação em investir em tecnologia favoreceu o crescimento tecnológico deste país, colocando-o no *ranking* de depósitos de patentes sobre biodiesel, além de outras áreas da biotecnologia. Na busca de novos processos químicos, teve-se baixa publicação de patentes devido a novas metodologias de caráter de baixo custo estar sendo desenvolvido no mercado, com isso houve uma nova busca por matérias mais baratas e eficazes. Verifica-se que as grandes maiorias das patentes se referem a melhorias no processo de produção do biodiesel seguido por desenvolvimento de catalisador e métodos de purificação do biodiesel.

A Figura 2 demonstra a distribuição de patentes de acordo com a classificação de códigos encontrado.

Figura 2 – Distribuição de Patentes, de acordo com a classificação encontrada no WIPO.



Fonte: Dados da pesquisa, 2016.

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

Seção A - Necessidades Humanas.

Seção B - Operações de Processamento; Transporte.

Seção C - Química e Metalurgia.

Seção D - Têxteis e Papel.

Seção E - Construções Fixas.

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

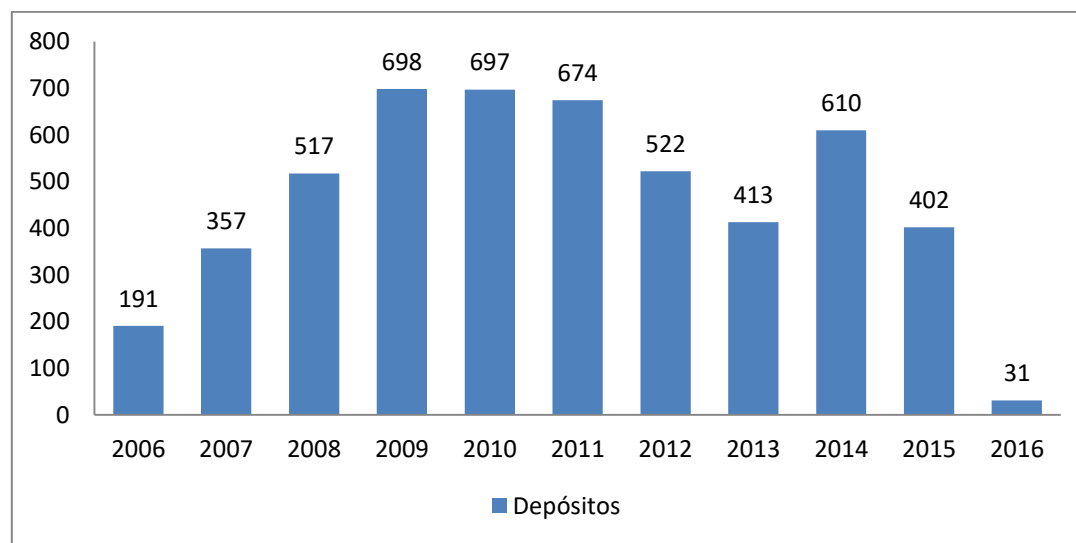
Seção G – Física.

Seção H – Eletricidade.

Ao se utilizar a Classificação Internacional de Patentes (CIP), é necessário saber que a matéria técnica de uma invenção não tem limites estabelecidos e que um invento pode receber mais de uma classificação ou tantas quanto forem necessárias. Não havendo local específico para tal invento previsto na CIP, é utilizado o que for mais apropriado. (INPI, 2016).

Na figura 3, demonstra a distribuição de acordo com ano de patentes depositadas.

Figura 3 – Distribuição de acordo com o ano de depósito das patentes encontradas no WIPO.



Fonte: Dados da pesquisa, 2016.

A figura 3 mostra a evolução dos depósitos de patentes entre os anos de 2006 a 2016. Nota-se que o ano de 2009 a 2011 foi o período que ocorreu a maioria dos pedidos de patentes. Todavia, no presente estudo, é notório que não há uma homogeneidade de depósitos de patentes, assim como não há um padrão de crescimento desses depósitos ao longo dos anos, e observa-se que nos anos de 2012, 2013 e 2015 nota-se que houve uma diminuição nos depósitos de patentes. Isto é particularmente preocupante, já que o número de patentes pode refletir o desenvolvimento tecnológico.

A Tabela 2 demonstra o quantitativo de teses e dissertações depositadas na base da CAPES.

Tabela 2. Recuperados nos bancos de dados da CAPES de Teses e Dissertações por palavras-chave conforme tabela abaixo:

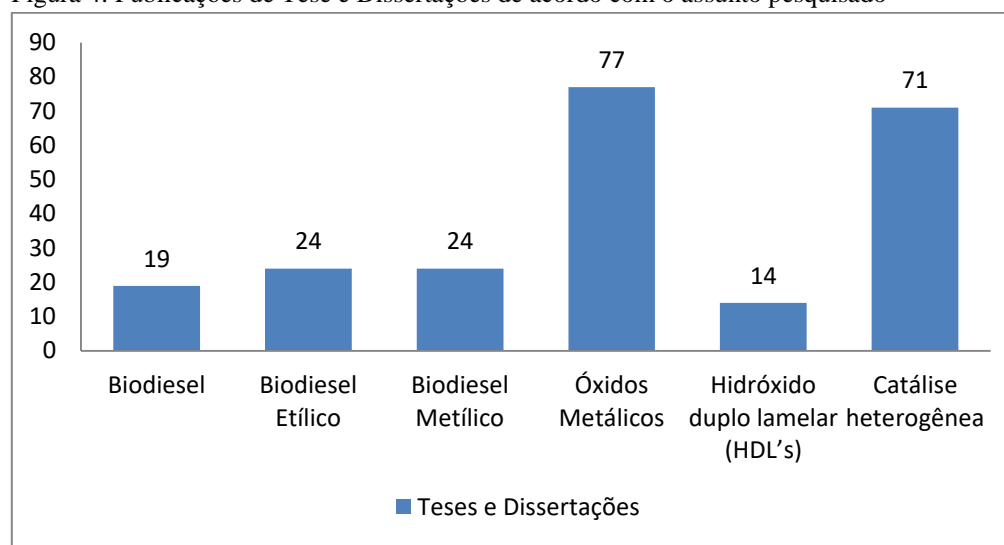
Palavra Chaves	Teses e Dissertações
Biodiesel	19
Biodiesel Etílico	24
Biodiesel Metílico	24
Óxidos Metálicos	77
Hidróxido duplo lamelar (HDL's)	14
Catálise heterogênea	71

Fonte: Dados da pesquisa, 2016.

Nota-se que quando pesquisadas os descritores em separado, apareceu um pequeno número de teses e dissertações, porém, quando se associam as palavras-chave, o número de teses e dissertações pode ser considerado ainda restrito, pois, reduz significativamente, esse quantitativo. Devido à busca de novas tecnologias para produção de biodiesel.

Na figura 4 demonstra o numero de teses e dissertações publicadas.

Figura 4: Publicações de Tese e Dissertações de acordo com o assunto pesquisado



Fonte: Dados da pesquisa, 2016.

Há uma maior quantidade de publicações relacionado oxidos metalicos e catalise heterogenea, com predominância, para produção de biodiesel. O país tem em sua geografia grandes vantagens agrônomas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Associada a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável. O Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. (Biodieselbr, 2015)

Contudo constata-se que há alicive considerável na publicação científica no que tange o tema biodiesel e sua catalise heterogenia agregado com oxidos metalicos na sua produção, sendo continuo os ensaios com ênfase ao biodiesel. Tipicamente, pode-se considerar a geração de energia nas localidades não supridas pelo sistema regular nas regiões remotas do País, que em termos dos

volumes envolvidos não são significativos, mas podem representar reduções significativas com os custos de transporte e, principalmente, a inclusão social e o resgate da cidadania dessas comunidades. Outros nichos de mercado para utilização do biodiesel para geração de energia podem ser encontrados na pequena indústria e no comércio, como forma de redução do consumo de energia.

Tabela 3. Artigos científicos por palavras-chave e agrupamento das palavras, recuperados em bases de dados internacionais mais consultadas, nos sites de busca como: *ScienceDirect*, *Web of Science* e *SCOPUS*.

Palavra Chaves	Science Direct	Web of Science	SCOPUS
Biodiesel	22.918	31.183	23.796
Biodiesel ethyl	4.076	1.313	3.159
Biodiesel methyl	10.253	690	2.557
Oxides and Metal	615.799	6	283
Catalysis or heterogeneous	1,006.968	2	253
Catalysis and heterogeneous and Biodiesel	2.250	1	216
Lamellar double hydroxide (LDH)	3.466	1	1

Fonte: Dados da pesquisa, 2016.

Observa-se que existe um elevado número de publicações que envolvem o estudo com o título biodiesel. Realizando uma comparação entre os dados das Tabelas 1 e 3, fica explícito que ainda existe uma preferência em se publicar artigos, do que elaborar patentes para proteção de suas pesquisas. Isso certamente deve-se à pressão exercida sobre os pesquisadores para publicarem cada vez mais, com intuito de melhorar seus indicadores de produtividade científica em detrimento ao desenvolvimento tecnológico.

4. Conclusão

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

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

Agradecimentos

Ao Laboratório de Química Interfaces de Matérias da Universidade Federal do Maranhão UFMA.

Referências

ALBUQUERQUE, M. et al. Mg/M (M=Al and Ca) oxide as basic catalyst in transesterification process. *Applied Catalysis A: General*. v. 347. p. 162-168. 2008.

BIODIESELBR. Disponível: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>, acessada em 05 de abril de 2016.

FERREIRA, A. A.; GUIMARÃES, E. R.; CONTADOR, J. C. Patente como instrumento competitivo e como fonte de informação tecnológica. *Gest. Prod., São Carlos*, v. 16, n. 2, p. 209-221, 2009.

GAO, L.; TENG, G.; XIAO, G.; WEI, R. Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst. *Biomass and Bioenergy*. v.34. p. 1283-1288, 2010.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A.P.; POMONIS, P. J.; KONTOMINAS, M.G. Transesterification of soy beanfrying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. *FuelProcessingTechnology*, v. 90. p. 671-676, 2009.

LI, N.W.; ZONG, M.H.; WU, H. Highly efficient transformation of waste oil to biodiesel by immobilized lipase from *Penicillium expansum*. *Process Biochemistry*, v. 44. p. 685-688. 2009.

RESOLUÇÃO ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) Nº 15, DE 14.3.2014 - DOU 17.3.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA. M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis *Rev. Virtual Quim.*, 2017, 317-369.

___ Base de patentes. Disponível: <http://www.inpi.gov.br>, acessado em 2 de Abril de 2016.

___ Base de patentes. Disponível: <http://www.uspto.gov>, acessado em 4 de Abril de 2016.

___ Base de patentes. . Disponível: <http://worldwide.espacenet.gov>, acessado em 5 de Abril de 2016.

___ Base de patente. Disponível: <http://www.wipo.int/patentscope/en/>, acessado em 07 de Abril de 2016.

___ Base de patentes. Disponível: http://www.inpi.gov.br/images/docs/tutorial_de_classificacao-hiperlink-11062014.pdf, acessado em 04 de abril de 2016.

Recebido: 14/04/2016

Aprovado: 10/07/2019