

---

## PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA SOBRE PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÊNFASE NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Erika Maria de Oliveira Ribeiro, Cristina M. Quintella, Saionara Luna, Juliana Leão de Souza Braga, Gabriela Silva Cerqueira

*LabLaser, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, BA (erikaribeiro08@gmail.com).*

### RESUMO

A transesterificação é atualmente o processo mais utilizado para a produção de biodiesel, um combustível alternativo ao petróleo; entretanto, o custo deste tipo de obtenção é elevado, sendo necessária a otimização dos métodos de produção. Através da realização da prospecção tecnológica do tipo busca de anterioridade, fez-se a análise do processo de transesterificação, apresentando uma visão geral do estado atual de P&D de tecnologias nesta área de estudo. Os dados foram levantadas a partir da base de dados Européia “espacenet”, utilizando associação da palavra chave transesterification\* com o código C11C3/00B, que se refere à transesterificação por esterificação de ácidos graxos com álcoois, sendo encontradas 582 patentes, estando disponível para pesquisa 273 patentes.

Palavras Chave: Transesterificação, biodiesel, esterificação.

### ABSTRACT

Transesterification is the most used process for biodiesel production in our days. Biodiesel is an alternative to petroleum; however, the cost of this type of production is high, being necessary to optimize the production methods. Here is presented the analysis of transesterification technology, giving an overview of the current state of P&D in this area. The information was compiled from the European data base “Espacenet” using of the association of the keyword transesterification\* with the code C11C3/00B, which refers to transesterification by esterification of fatty acids with alcohols. This search retrieved 582 patents, being available 273 patents.

Key words: transesterification, biodiesel, esterification.

Área tecnológica: Bicombustíveis.

## INTRODUÇÃO

A transesterificação é o processo químico mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. Consiste na reação dos triglicerídeos, principais componentes dos óleos e gorduras, com álcoois de cadeia curta, tais como metanol e etanol (QUINTELLA *et al.*, 2009). Esta reação é estimulada por um catalisador, da qual também se extrai o glicerol, produto com aplicações diversas na indústria química.

A separação, recuperação e purificação do glicerol e dos catalisadores são dispendiosas e demoradas. O tempo de reação é relativamente longo, o consumo energético é alto, devido ao fato do processo transcorrer em reatores agitados e os custos associados também são. Assim, embora seja a melhor alternativa no presente, a transesterificação ainda precisa ser otimizada (TAPANES *et al.*, 2006).

Para otimizar o processo de conversão de triglicerídeos a biodiesel através da transesterificação é preciso conhecer os diferentes mecanismos propostos para essa reação, o que facilitará a compreensão acerca dos resultados experimentais e tornará possível definir diferentes tipos de catalisador e outras condições experimentais que permitam maximizar o rendimento.

A literatura aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool e suas proporções, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação. Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico; porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença de um catalisador ácido em mesma quantidade, além de possuir maior rendimento, seletividade e menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são hidróxido de potássio e hidróxido de sódio.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo principal a busca de anterioridade sobre processos de transesterificação utilizados para a produção de biodiesel, através do levantamento das patentes, sendo avaliadas as perspectivas de uso das reações, considerando vantagens e desvantagens, bem como, sugestões de estudos e tecnologias a serem desenvolvidas.

## METODOLOGIA OU ESCOPO

A metodologia de pesquisa consistiu na associação de palavra-chave e Códigos de Classificação Internacional (IPC), como mostra o escopo de busca na Tabela 1, sendo realizado em março de 2012. A estratégia de combinação selecionada para o desenvolvimento do trabalho foi a palavra-chave transesterification\* com o código C11C3/00B, que se refere à transesterificação por esterificação de ácidos graxos com álcoois. A base de dados escolhida foi a *European Patent Office* (EPO), uma base mundial de acesso livre usualmente escolhida para prospecção com patentes de mais de 90 países.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram encontradas 582 patentes que foram exportadas da base de patentes EPO para Excel e importados pelo *software* Vantage Point®, onde foram tratados os dados, retirando repetições,

efetuando limpeza, restando 273 documentos para serem analisados. Estes resultados mostraram que existem relativamente poucas patentes depositadas relacionadas a reações de transesterificação para a produção de biodiesel, dentro do escopo deste trabalho.

Tabela 1: Planilha de definição de escopo de busca de patentes.

Transesterification*	biodiesel*	C11C3	C10L1	C11C3/00B	C11C3/02	C11C3/04	EP/2012
		X					14095
			X				48498
				X			3548
					X		1064
						X	1494
		X	X				1209
			X	X			1009
			X		X		8
			X			X	51
				X	X		137
				X		X	322
X	X			X			193
					X	X	27
X				X			582

Fonte: Aatoria própria, 2012.

- C11C3 – Gorduras, óleos, ou ácidos graxos resultantes da modificação química de gorduras, óleos, ou ácidos graxos obtidos dos mesmos
- C11C3/00B – Por esterificação de ácidos graxos com álcoois
- C11C3/02 – por esterificação de ácidos graxos com glicerol
- C11C3/04 – por esterificação de gorduras ou óleos graxos
- C10L1 – Combustíveis carbonáceos líquidos

A Figura 1 mostra as patentes por ano de publicação. Houve um baixo número de patentes na década de 80 até o final da década de 90, em que a média de patentes depositadas foi de uma patente por ano, sendo que no período de 1955 a 1972 houve depósito de 5 patentes. Esse número começou a crescer no final da década de 90, com um aumento de 4 a 5 patentes por ano até início do século XX.

Entre os anos 2001 e 2007 observou-se aumento significativo que pode ser justificado pelo aumento de preço do barril de petróleo, que duplicou. Esse aumento significativo incentivou o desenvolvimento de novos combustíveis afim de diminuir a dependência mundial de petróleo, onde a média de patentes depositadas aumenta para 18 patentes anuais.

No período de 2008 a 2009 houve declínio do número de depósitos, que pode ser atribuído ao desenvolvimento de biodiesel a partir de novas fontes de matérias primas. Os valores baixos

observados para os anos subsequentes podem ser justificados em função do período de 18 meses de sigilo das patentes.

Ainda assim, podemos perceber que é uma tecnologia que apresenta um padrão comparável ao ocorrido entre 1994 e 2006 de uma tecnologia emergente, devido ao crescimento praticamente exponencial observado na sua evolução anual.

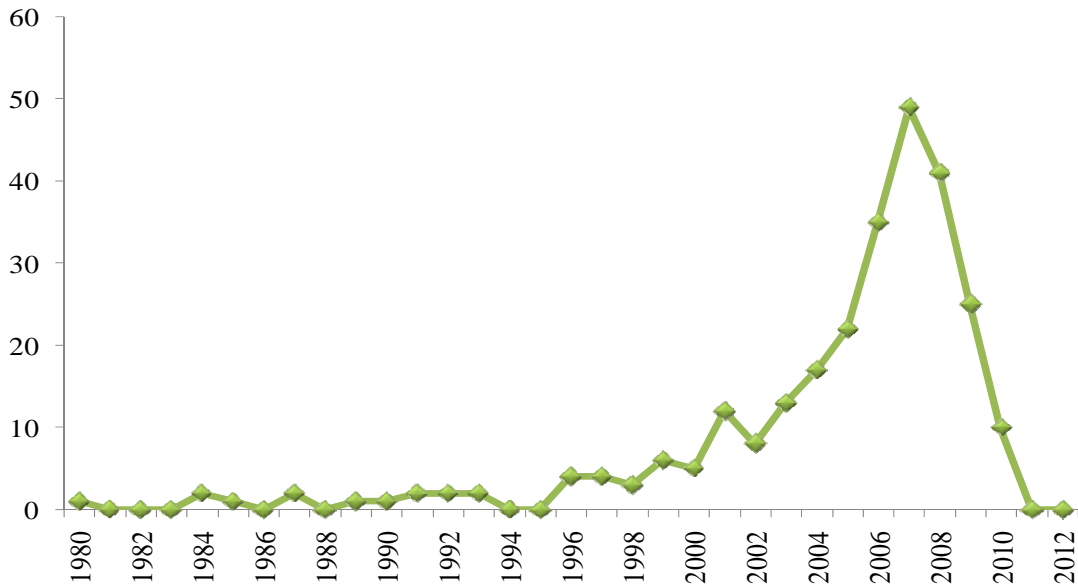


Figura 1: Evolução anual de patentes por ano de publicação. Fonte: Autoria própria, 2012.

Os EUA, Alemanha e Japão são os maiores detentores da tecnologia relativa ao uso de reações de transesterificação para produção de biodiesel como pode ser observado na Figura 2. O Brasil aparece com 11 patentes depositadas, sendo o quinto entre os maiores depositantes.

A Figura 3 mostra o mapa do planeta com a distribuição por países. Os seis países com maior número de depósitos são integrantes do G8 + 5, grupo que idealizou a Parceria Global da Biotecnologia (GBEP), uma iniciativa em prol do desenvolvimento da Bioenergia e do Desenvolvimento Sustentável.

A quantidade relevante de patentes depositadas relacionadas ao Brasil pode ser justificada pelo investimento no desenvolvimento de patentes relacionadas ao biodiesel desde que foi sancionada a Lei do Biodiesel, em 2005.

Entre os inventores que mais produtivos destacam-se Gerard Hillion da França com 11 patentes, Rudolf Boensch e Helmut Saft, ambos da Alemanha, com 8 patentes (Figura 4). Este resultado possivelmente está associado ao fato dos mesmos trabalharem nas organizações que se destacam como maiores depositantes: Instute Français Du Petrole et Energies Nouvellles, da França, e Lurgi GMBH, da Alemanha. Além disso, esses inventores vêm desenvolvendo patentes em parcerias com diversos outros inventores (Figura 4).

A Figura 5 mostra as principais redes de relacionamento entre inventores das patentes referentes à transesterificação; observa-se que os inventores com maior número de patentes são aqueles que desenvolvem sua tecnologia em parceria com outros. As redes de maior complexidade envolvem seis inventores franceses nas duas primeiras, e 3 inventores alemães na terceira.

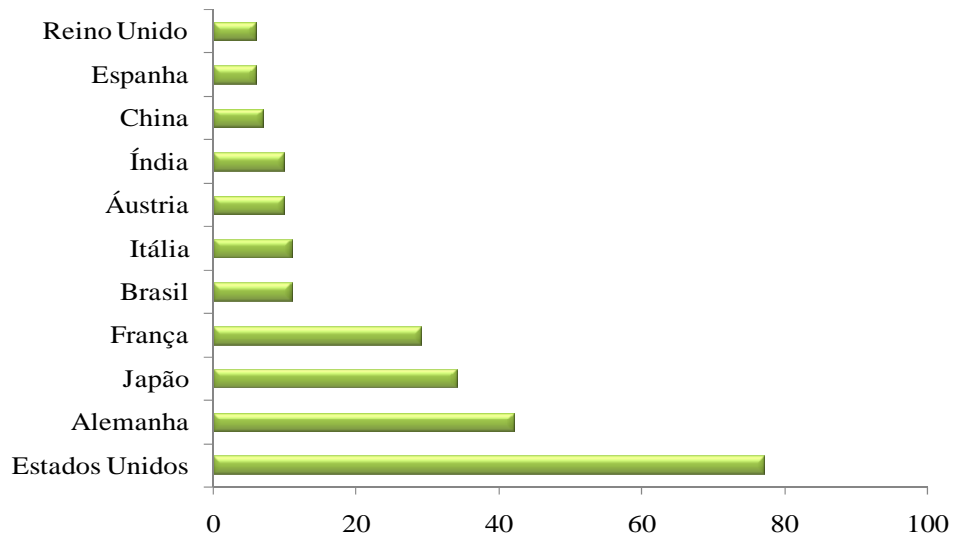


Figura 2: Número de patentes por país. Fonte: Autoria própria, 2012.

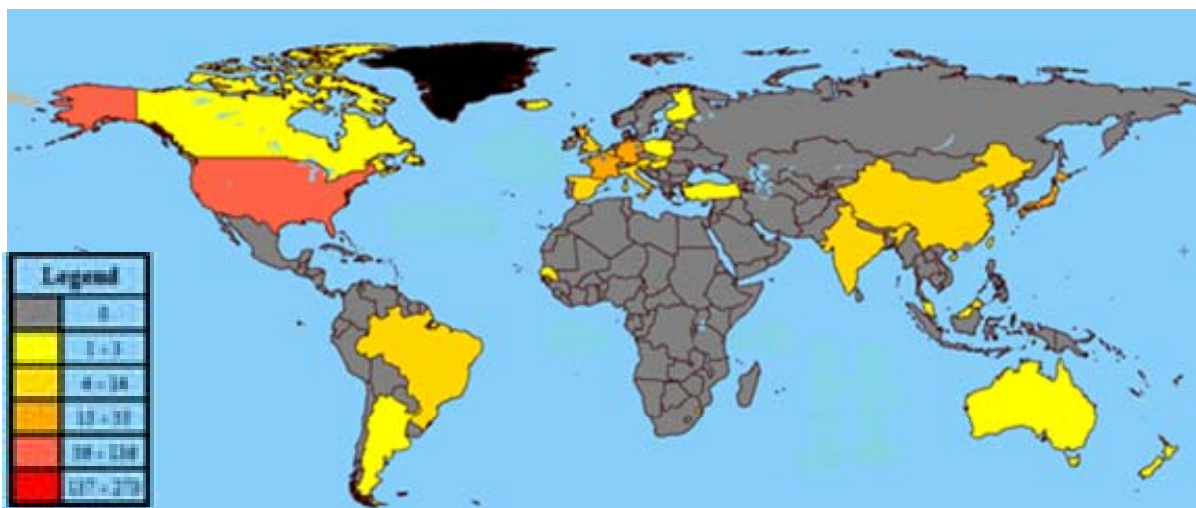


Figura 3: Depósito de patentes por país. Fonte: Autoria própria, 2012.

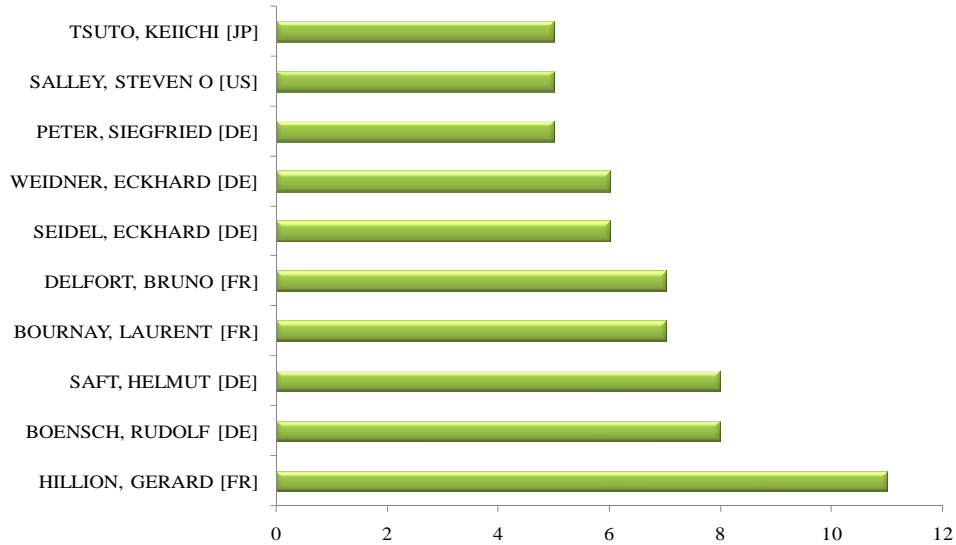


Figura 4: Número de patentes por inventores. Fonte: Autoria própria, 2012.

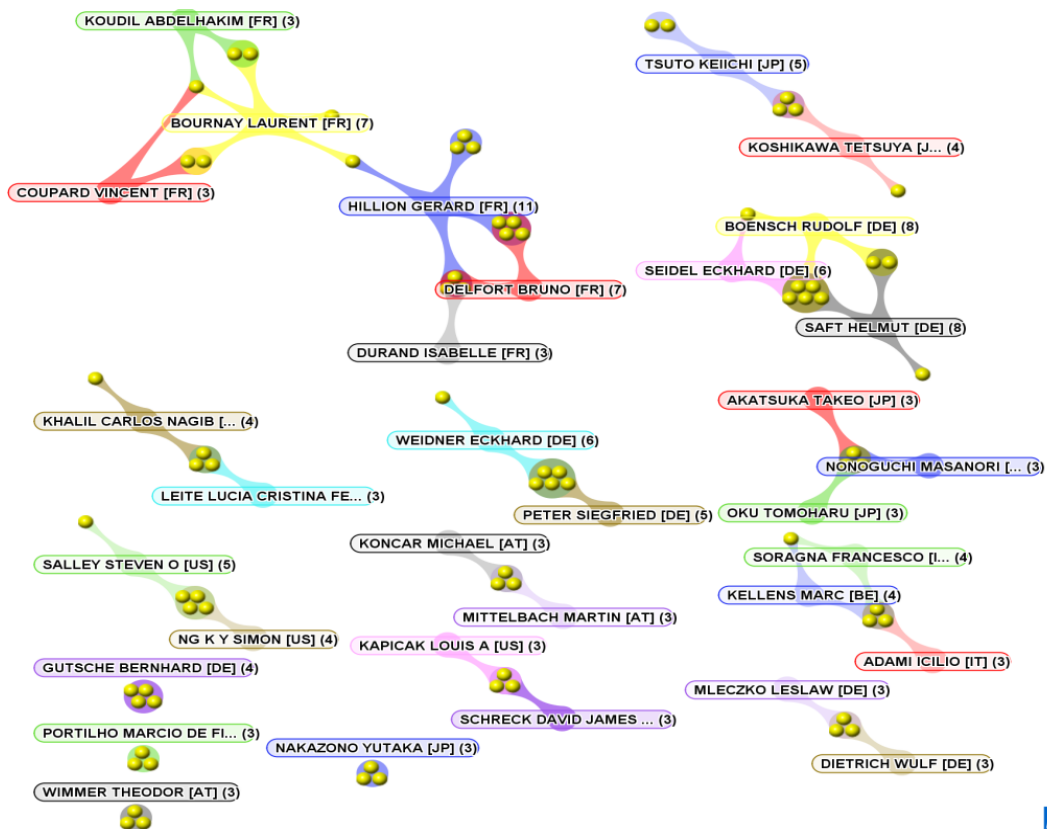


Figura 5: Principais Redes de relacionamento entre inventores das patentes referentes a transesterificação. Fonte: Autoria própria, 2012.

Entre os depositantes destacam-se a empresa Institute Français du Petrole et Energies Nouvelles da França, com 13 patentes depositadas; Lurgi GMBH da Alemanha, a empresa brasileira Petróleo Brasileiro S/A – Petrobras com 7 patentes (Figura 6).

O Institute Français du Petrole et Energies Nouvelles é uma organização pública de pesquisa na França fundada em 1944 como instituto de Petróleo, combustíveis e lubrificantes. Lurgi GMBH é uma empresa alemã que atua nos setores químico, de engenharia e construção). Petróleo Brasileiro S/A (PETROBRAS) é uma empresa de capital aberto (sociedade anônima), cujo acionista majoritário é o Governo do Brasil (União), sendo uma empresa estatal de economia mista. Instituída em 3 de outubro de 1953 e sediada no Rio de Janeiro, opera hoje em 28 países no segmento de energia, prioritariamente nas áreas de exploração, produção, refino, comercialização e transporte de petróleo e seus derivados.

Dessas sete patentes brasileiras, chamamos a atenção para 3 delas: PI0702373-1, PI0705895-0 e PI0805625-0. Essas patentes foram lidas por terem apresentado similaridades entre si, já que utilizaram catalisadores heterogêneos nas reações de transesterificação para a produção de biodiesel, diferentemente dos processos encontrados tradicionalmente no estado da técnica.

A invenção PI0702373-1 refere um método para a produção de óleo diesel: a transesterificação de ésteres de ácidos graxos presentes em óleos vegetais e gorduras utilizando um novo catalisador composto de um óxido de metal do grupo V, de fórmula  $X_2O_5$ , como o  $Nb_2O_5$  (pentóxido de nióbio), cujo resultado é a conversão de óleos em produtos de alta pureza, inclusive a glicerina.

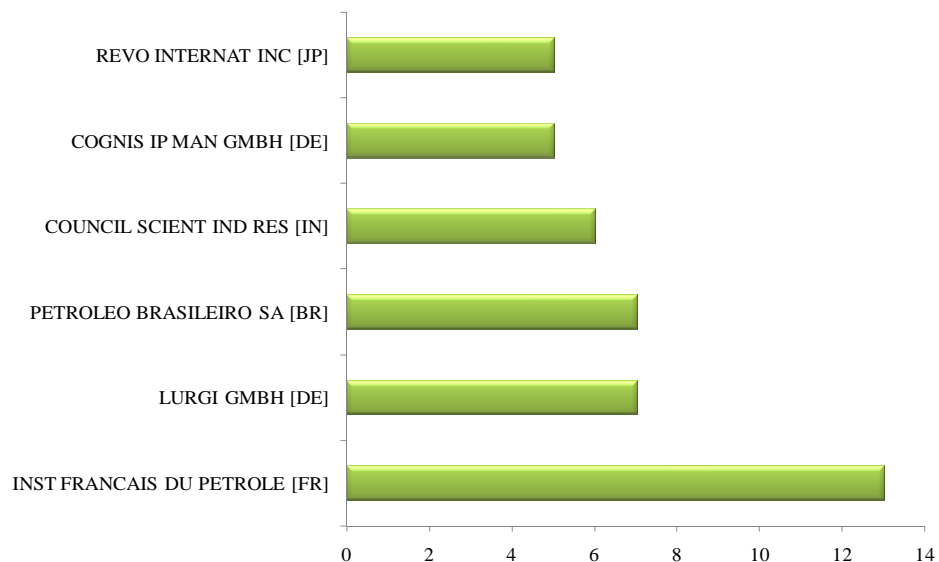


Figura 6: Número de patentes por depositantes. Fonte: Autoria própria, 2012.

A invenção PI0705895-0 refere um processo para a produção de alquil-ésteres de ácidos carboxílicos para uso como biodiesel utilizando catálise heterogênea. Essa transesterificação de

triglicerídeos ocorre por meio de catalisadores à base de titanatos lamelares na forma nanoestruturada, os quais são utilizados na reação de transesterificação em quantidades na faixa de 1% a 5% (p/p) em relação aos referidos triglicerídeos.

A invenção PI0805625-0 refere métodos preparatórios de catalisadores sólidos e formulações desses catalisadores para a produção de ésteres de ácidos graxos, glicerina e, particularmente, de biodiesel através da reação de transesterificação heterogênea de triglicerídeos presentes em óleos vegetais e gordura animal. Os catalisadores consistem de: (a) um óxido sólido como a apatita ou óxido de bário, (b) um suporte sólido, que consiste de um óxido sólido ou mistura entre óxidos sólidos, que confere propriedades texturais apropriadas ao dito catalisador e melhoram o seu desempenho catalítico, como por exemplo, uma alumina. Salienta ainda que a pureza dos produtos como a do biodiesel e a glicerina é maior que 96,5%.

Como visto, as três patentes apresentam adaptações importantes para a produção de combustível alternativo ao diesel, referindo processos de larga aplicação industrial.

A Figura 7 mostra as relações entre inventores e depositantes, onde a intensidade da relação está representada pela intensidade das linhas conectores que aumenta com o número de patentes produzidas pela relação inventor/depositante.

A Figura 8 mostra a relação estabelecida entre palavras chaves encontradas nas patentes. Observa-se que com a palavra transesterificação existem 260 patentes, onde 191 delas referem-se a ácidos graxos, 177 a óleo e 88 a biodiesel. Estas são relações eficazes, uma vez que a transesterificação é o processo mais utilizado na produção de biodiesel, tendo como matéria prima os óleos vegetais.



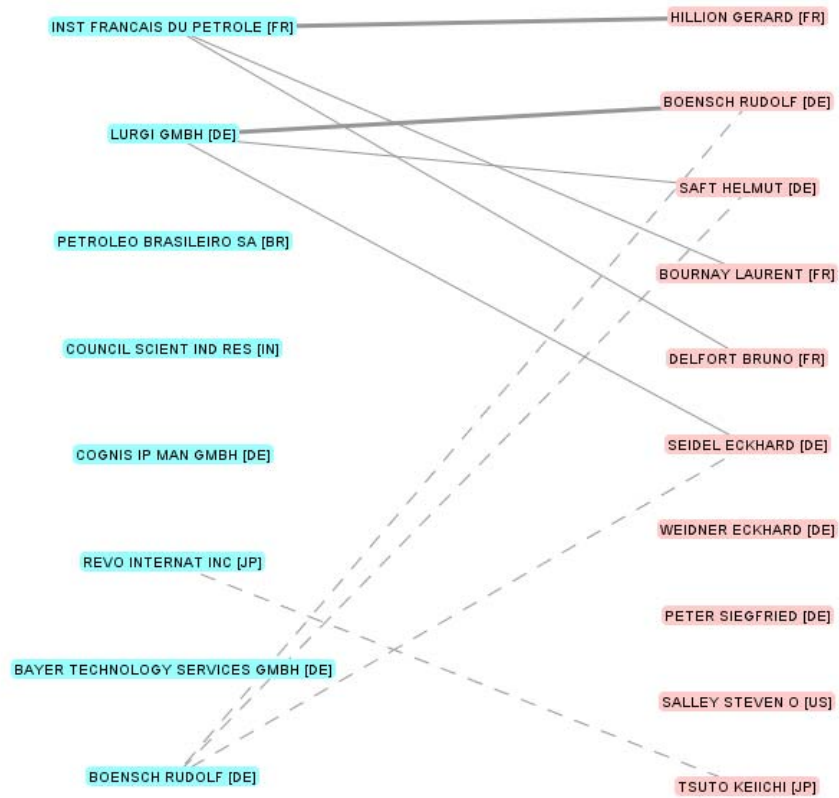


Figura 7: Relação matricial entre os principais inventores e os principais depositantes. Fonte: Autoria própria.

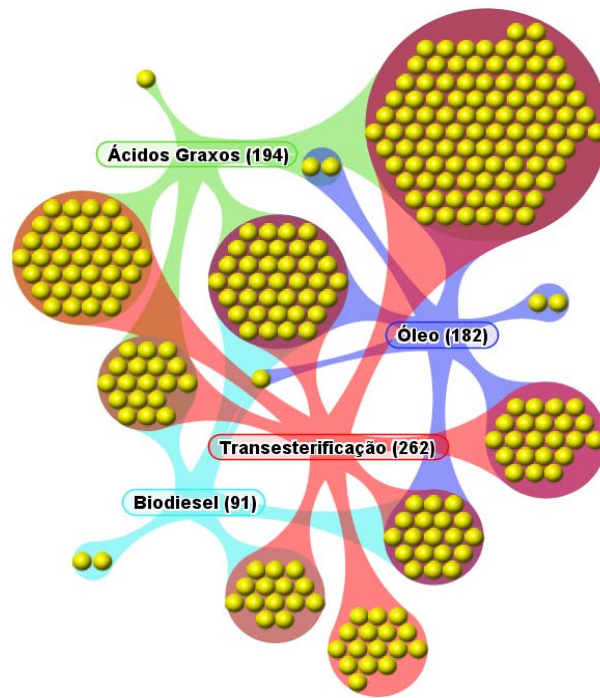


Figura 8: Relação estabelecida entre palavras chaves encontradas nas patentes. Fonte: Autoria própria, 2012.

## CONCLUSÃO OU COMENTÁRIOS FINAIS

A Prospecção Tecnológica mostrou que o uso da transesterificação para produção de biodiesel teve um grande salto em meados do século XXI, destacando-se os Estados Unidos como o maior detentor da tecnologia. Porém, ainda apresenta um número reduzido de patentes, sendo este assunto promissor para investimentos de pesquisa, desenvolvimento e apropriação tecnológica.

Este estudo mostrou que foi possível efetuar um levantamento de uma quantidade considerável de patentes depositadas sobre o processo de transesterificação.

O Brasil é um dos cinco maiores depositantes, com onze patentes, cujas invenções são de grande interesse industrial, devido ao incentivo fiscal que o governo oferece visando aumentar a produção do biodiesel. Destas invenções, 3 referem-se a otimização de catalisadores heterogêneos utilizados nas reações de transesterificação, proporcionando maiores rendimentos dos produtos formados, assim também como menor custo.

## PERSPECTIVAS.

Espera-se que este trabalho contribua com pesquisa e desenvolvimento (P&D), fornecendo informações relevantes, com potencial de gerar maiores benefícios econômicos e sociais, contribuindo da forma mais positiva possível com a sociedade, despertando o interesse dos cientistas para a pesquisa aplicada na área de biocombustível, principalmente quanto à produção de

biodiesel para que haja desenvolvimentos científicos e tecnológicos futuros, viabilizando economicamente tal produção, que ainda tem sido um grande desafio.

## REFERÊNCIAS

PETROBRAS S.A. (Rio de Janeiro - RJ). José Antônio Vidal Vieira; Márcio de Figueiredo Portilho; José Luiz Zotin; Michele Sabba da Silva Lima. **Processo para produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras utilizando catalisadores heterogêneos**. PI 0702373-1, 30 mai. 2007.

PETROBRAS S.A. (Rio de Janeiro - RJ). Márcio de Figueiredo Portilho; Alexander Rangel Bastos. **Catalisadores heterogêneos para a transesterificação de triglicerídeos e métodos preparatórios dos mesmos**. PI 0805625-0, 29 dez. 2008.

PETROBRAS S.A. (Rio de Janeiro - RJ). Márcio de Figueiredo Portilho; Edisson Morgado Junior; Marco Antônio Santos de Abreu. **Processo para a produção de biodiesel**. PI 0705895-0, 13 dez. 2007.

QUINTELLA, C.M.; TEIXEIRA, L.S.G.; KORN, M.G.A.; COSTA NETO, P.R.; TORRES, E.A.; CASTRO, M.P.; JESUS, C.A.C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Quím. Nova**, v.32, p. 793-808. 2009.

TAPANES, N.L.C.O.; ARANDA, D.A.G. Transesterificação dos Glicerídeos do Óleo de *Jatropha Curcas* L. **Estudo Teórico**. Brasília, DF, 2006.