

METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM BIODIESEL: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

ANALYTICAL METHODOLOGY FOR DETERMINATION OF SULPHUR IN BIODIESEL: AN EXPLORATION TECHNOLOGY

Helmara Diniz C.Viegas¹; Leila Maria S. da Silva²; Wellyson da Cunha Araújo Firmo³; Luana Fontoura Gostinski⁴; Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira⁵; Hermínio Benitez Rabello Mendes⁶; Aldaléa L. Brandes Marques⁷; Edmar Pereira Marques⁸

¹Doutorando (a) em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil
helmaradiniz@hotmail.com

²Doutorando (a) em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil
lleilamary@hotmail.com

³Doutorando (a) em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil
well_firmo@hotmail.com

⁴Doutorando (a) em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil
lufontoura@gmail.com

⁵Doutorando (a) em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil
lucyrose@ig.com.br

⁶Doutorando (a) em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil
hb.mendes@yahoo.com.br

⁷Docente do Programa Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil
aldalea.ufma@hotmail.com

⁸Docente do Programa Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil
edpemarques@gmail.com

Resumo

A presença de enxofre em biodiesel causa problemas ao meio ambiente, ao motor e seus pertences. É importante para assegurar o desempenho e qualidade adequada aos combustíveis. Este trabalho teve como objetivo a realização de uma prospecção tecnológica, visando um mapeamento de

patentes e artigos científicos sobre metodologia analítica para determinação/quantificação de enxofre em biodiesel e apresenta uma visão do estado atual de P&D de tecnologias nesta área de estudo. Uma pesquisa documental, exploratória de abordagem quantitativa realizando uma prospecção tecnológica de conteúdo de patentes e artigos consultados nos bancos de dados utilizando termos relacionados ao tema. Verificaram-se poucos trabalhos sobre o estudo realizado e nenhuma detenção dessa tecnologia, necessitando a realização de pesquisa nesse assunto e desenvolvimento de tecnologias mais baratas e eficientes.

Palavras-chave: metodologia; enxofre; biodiesel.

Abstract

The presence of sulfur in biodiesel causes problems to the environment, the engine and its belongings. It is important to ensure the performance and quality suitable for fuel. This study aimed to carry out a technological prospecting, targeting a patent mapping and scientific articles on analytical methodology for determination / quantification of sulfur in biodiesel and presents an overview of the current state of R & D of technologies in this field of study. Documentary research, exploratory quantitative approach making a technological prospecting patent content and articles found in databases using terms related to the topic. Few studies there have on the study and has no holding this technology, requiring conducting research on this subject and development of cheaper and more efficient technologies.

Key-words: methodology; sulfur; biodiesel.

1. Introdução

O alto consumo de produtos derivados do petróleo (gasolina e o diesel) e o crescente esforço na redução do aquecimento global causado pelas emissões de gases poluentes, combustíveis alternativos oriundos de fontes renováveis e que resultem em menor impacto ambiental tem atraído à atenção do mercado (LAMERS; McCORMICK; HILBERT, 2008). O biodiesel surgiu como alternativa promissora de energia renovável (DERMIBAS, 2008), onde o mercado vem crescendo consideravelmente nos últimos anos, com intuito, de reduzir a dependência pelo petróleo.

Proveniente de fontes renováveis e sem toxicidade, o biodiesel, apresenta muitas vantagens sobre o diesel de petróleo, proporciona uma redução nas emissões durante a combustão, maior lubricidade, logo, diminui o desgaste das partes móveis do motor. Além disso, apresenta maior eficiência de queima. O que reduz a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Sendo muito importante que haja um controle de qualidade do biodiesel para sua comercialização e aceitação no mercado, uma vez que a presença de contaminantes orgânicos (glicerol livre, glicerol total e metanol ou etanol) e inorgânicos (enxofre, fosforo, cobre, cálcio, magnésio, dentre outros metais), presentes em toda a cadeia produtiva do biodiesel, pode levar a problemas operacionais ou ambientais. As especificações para a comercialização de combustíveis em todo o território nacional e o controle de qualidade do produto são estabelecidas através de

Portarias e Resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis -ANP. No caso do biodiesel, é aplicada a Resolução ANP N° 45, de 25/08/2014, que através de regulamento técnico, estabelece a especificação do biodiesel para ser adicionado ao óleo diesel.

A medição de metais, enxofre e outras espécies em biodiesel são importantes para assegurar o desempenho adequado dos combustíveis. Segundo Parente (2003) os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus componentes, e o biodiesel é um combustível limpo quando comparado ao diesel mineral. De forma sucinta, o enxofre danifica a flora, a fauna, o homem e o motor.

O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos que ocorre durante a combustão do produto (KNOTHE, 2006), é um típico veneno de catalisadores e, portanto, afeta os conversores catalíticos. No biodiesel, está presente em quantidades muito baixas de enxofre e contribui para a lubrificidade (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009), atuando como aditivo para correção da lubrificidade do diesel mineral. O valor máximo de enxofre permitido no biodiesel é 10 mg kg^{-1} (10 ppm) segundo a especificação contida no Regulamento Técnico n° 45/2014, parte integrante da Resolução ANP n° 45, com determinação através da emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (NBR 15867), espectrometria de fluorescência molecular (método EN ISO 20846) ou através de fluorescência de raios-X dispersivo em comprimento de onda (método ISO 20884).

Com as exigências impostas pelo avanço da ciência, são cada vez mais necessárias metodologias capazes de medir níveis baixos das espécies de interesse, ou seja, métodos analíticos de alta sensibilidade. Assim, este trabalho teve como objetivo a realização de uma prospecção tecnológica, visando um mapeamento de patentes e artigos científicos sobre metodologia analítica para a determinação/quantificação de enxofre em biodiesel.

2. Metodologia

Trata-se de uma pesquisa documental, exploratória de abordagem quantitativa realizando uma prospecção tecnológica de conteúdo de patentes. Nos bancos de dados de pesquisa científica e tecnológica consultados, foram utilizados termos relacionados à determinação de enxofre em biodiesel (determinação, método, enxofre e biodiesel). Foram feitas associações em português e inglês, utilizando truncadores (\$,* e ?) e operadores booleanos (*and*, *or* e *and not*) para ampliar e/ou especificar mais a pesquisa em busca de resultados fidedignos. Utilizaram-se as seguintes palavras-chaves: Biodiesel/biofuel or biocombustível – enxofre/sulf* - Enxofre e biodiesel/sulf* and biodiesel - metod* e enxofre e biodiesel/method* and sulf* and biodiesel - determinação e enxofre e biodiesel/determination and sulf* and biodiesel - determinação e enxofre/determination and sulf*.

Os bancos de dados utilizados para a pesquisa de patentes foram o Espacenet European Patent Office (EPO), Instituto Nacional da Propriedade Industrial Base de Patentes Brasileiras (INPI), Derwent World Patents Index (DWPI) e World Intellectual Property Organization Patentscope (WIPO). A pesquisa foi realizada em maio de 2016 e utilizou-se as mesmas palavras-chaves em todos os bancos de pesquisa consultados.

3. Resultados e Discussão

A pesquisa encontrou patentes relacionadas aos termos utilizados, como mostra a Tabela 1. Os resultados obtidos com as primeiras palavras-chave e/ou agrupamento mostraram ser muito generalistas, observando que o registro de muitas patentes não estava diretamente relacionado com a determinação de enxofre em biodiesel. Refinou-se a pesquisa utilizando operadores booleanos, *and*, e associação das palavras-chaves.

Tabela 1. Pesquisa de patentes por palavras-chave e/ou agrupamentos das palavras, depositadas em banco de dados.

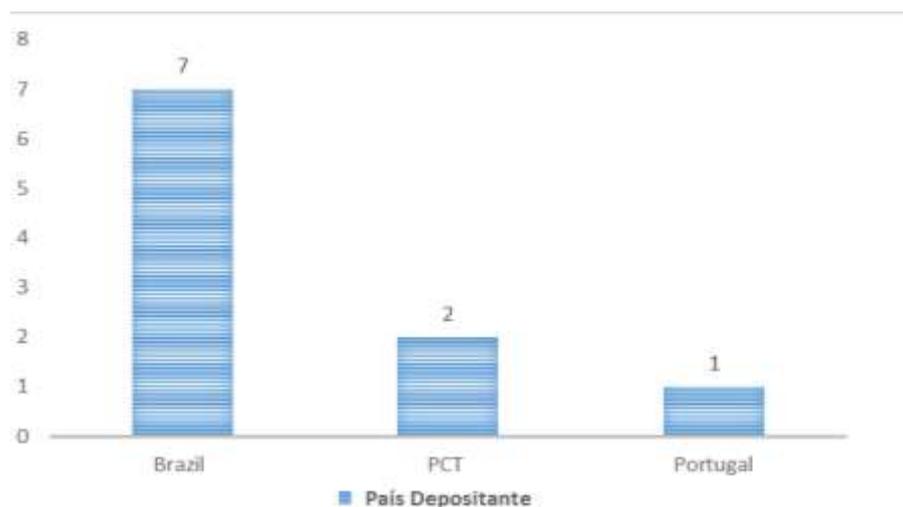
	INPI	DWPI	WIPO	EPO
Biodiesel/biofuel or biocombustível	383	3272	86	3015
Enxofre/Sulf*	702	100000	57.087	10000
Enxofre e biodiesel/Sulf* and Biodiesel	1	1396	364	327
metod* e enxofre e biodiesel/Method* and sulf* and biodiesel	0	982	51	212
Determinação e enxofre e biodiesel/Determination and sulf* and biodiesel	0	9	10	1
Determination and sulf*	5	3536	466	1856

Fonte: Autores, 2016.

O maior número de patentes foi encontrado na base de dados do DWPI (109195), seguido do WIPO (58064), EPO (15411) e por último no INPI (1091). Nas diversas bases, encontrou-se um grande número de patentes, o que se deve principalmente pelos estudos envolvendo biodiesel, uma fonte renovável de energia, e que se faz necessário um rigoroso controle de qualidade para sua utilização como combustível automotivo, como a determinação de alguns contaminantes.

Na base de patentes WIPO, utilizando as seguintes palavras-chave (com truncamento e associações de descritores) - Determinação e enxofre e biodiesel/Determination and sulf* and biodiesel, observou-se que este agrupamento resume o que se tem mais interesse, tendo sido encontradas 10 patentes. Em uma análise mais detalhada sobre estas patentes, foram extraídas as informações constantes nas Figuras 1, 2 e 3.

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

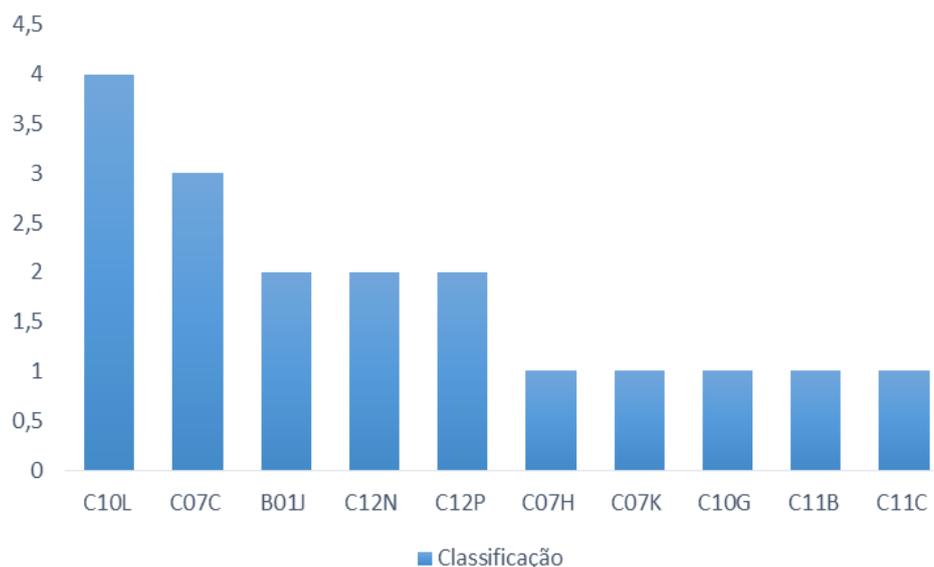


Fonte: Autores, 2016.

Na Figura 1, observa-se que o Brasil destaca-se com o número de 7 patentes depositadas, em seguida está o Sistema Internacional de Patentes (PCT) com 2 e Portugal (1). Já era esperado que o Brasil estivesse liderando, pois, é um dos maiores produtores (BIODIESEL, 2014) e consumidores (BARBOSA, 2011) de biodiesel do mundo e possui diversas espécies vegetais que podem ser usadas para a produção de biodiesel (TAPANES et al., 2013). O Brasil ter o maior número de patentes depositadas sobre biodiesel também demonstra a preocupação em investir nesta área buscando o crescimento tecnológico do país.

Com relação à classificação das patentes encontradas, a sua distribuição é mostrada na Figura 2.

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



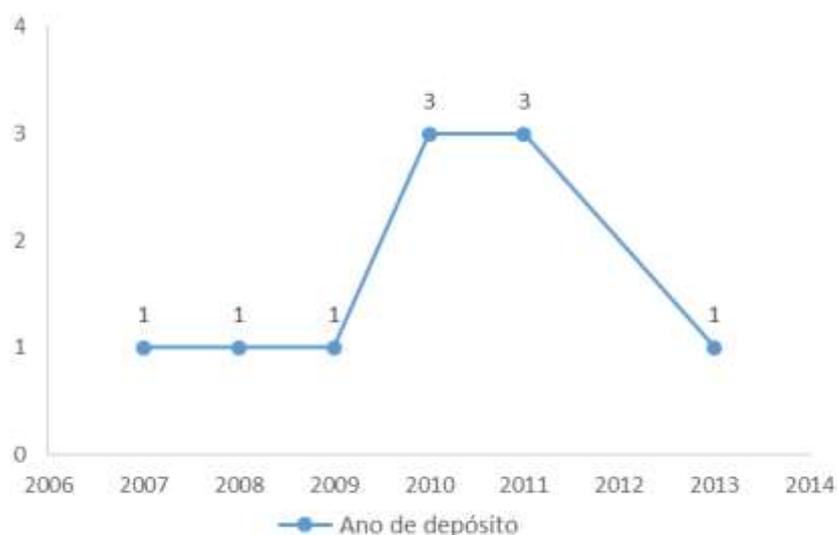
Fonte: Autores, 2016.

A Figura 2 mostra a classificação das patentes encontradas, vale apontar que foram observadas todas as patentes independentes da área que são classificadas, onde apenas 2 (11%) não estão inseridas na Seção C (química e metalurgia), mas, sim na Seção B (Operações de processamento; transporte). Refinando-se ainda mais estes dados, tem-se que 5 patentes pertencem à subclassificação C10 que envolve indústrias do petróleo combustíveis e lubrificantes, assim como, tem-se a mesma quantidade na C07 (Química Orgânica); 4 patentes enquadram na C12 (Bioquímica; cerveja; álcool; vinho; vinagre; microbiologia; enzimologia; engenharia genética ou de mutação) e 2 patentes se enquadram na C11 (Óleos animais ou vegetais, gorduras, substâncias graxas ou ceras; ácidos graxos derivados dos mesmos; detergentes).

Observa-se que a maioria das patentes possuem aspectos relacionados à química orgânica e indústria do petróleo. Em se tratando de Biodiesel, de acordo com análise das patentes encontradas, apenas 3 estão relacionadas ao Biodiesel, uma se refere a método de quantificação de glicerina proveniente da síntese e as outras duas estão mais relacionadas com a síntese/produção e aplicação do biodiesel.

Observando a Figura 3 onde é mostrada a evolução dos depósitos de patentes entre os anos de 2007 a 2013, nota-se que o ano de 2010 e 2011 foi o período que ocorreu a maioria dos pedidos de patentes (3, para cada ano), seguido dos anos de 2007-2009 e 2013 (com 1 patente para cada ano). 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 últimos anos houve uma diminuição nos depósitos de patentes. Os estudos com biodiesel têm sido bem frequentes nos últimos anos o que chega a ser preocupante é a diminuição nos depósitos de patentes, principalmente, quando se pensa no desenvolvimento tecnológico e na busca contínua de novas fontes de energia renovável, como o biodiesel. Assim como, o desenvolvimento de métodos analíticos para realização do controle de qualidade desse biocombustível demonstrando a necessidade de mais investimentos na área de biotecnologia.

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



Fonte: Autores, 2016.

Com relação ao grande número de patentes encontradas em outras bases, pode-se relacionar com a incidência de uma ou de todas as palavras-chaves de forma individual, no entanto em contexto diferente do de interesse. As palavras-chaves (enxofre or sulf*) and biodiesel englobariam perfeitamente o que se procura, entretanto não foi escolhida por ser muito citada quando o assunto é biodiesel e está frequentemente relacionada à diminuição do teor/quantidade de enxofre nesse tipo de combustível.

Então, como na busca por patentes, quando os descritores foram pesquisadas em separado, apareceu um grande número de patentes, a busca por artigos científicos foi realizada, apenas, com associação das palavras-chave (Determination and sulf* and biodiesel) na base da CAPES, onde foram encontrados 80 artigos, sendo que, apenas 13 artigos são sobre determinação de enxofre em biodiesel. O número de artigo é considerado restrito, pois, reduz significativamente, esse quantitativo, dada principalmente a grande necessidade de métodos para o controle de qualidade do biodiesel, neste estudo, análise de enxofre.

Os métodos que tratam da análise de enxofre e suas respectivas referências, Tabela 2, demonstram a ausência, na literatura, da aplicação de métodos eletroquímicos. Outro fato observado é que nos últimos anos (2015-2016) não tiveram publicações.

Tabela 2 – Metodos utilizados para analise de enxofre.

METODOS	REFERENCIAS
Espectroscópicos	MANNY, 2008; YOUNG et al., 2011; KOWALEWSKA; LASKOWSKA, 2012; AMAI; DONATI; NÓBREGA, 2012; DONATI; AMAIS; NÓBREGA, 2012; AMAI et al., 2014a; AMAI et al., 2014b
Gravimétrico	BARKER; KELLY; GUTHRIE, 2008
Cromatográficos	EMMENEGGER; WILLE; STEINBACH, 2010 ZHANG et al., 2014 SILVEIRA; DE CALAND; TUBINO, 2014
Espectrofotométrico	DEL RIO; LARRECHI; CALLAO, 2010 (
Eletroforese	NOGUEIRA; DO LAGO, 2011

4. Conclusão

Foram encontradas 10 patentes para a determinação de enxofre em biodiesel, porém, apenas, 3 estão relacionadas indiretamente com o foco da prospecção. Desta forma, comprova-se a necessidade de realização de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias mais acessíveis e eficientes neste campo de estudo, principalmente a utilização de técnicas eletroquímicas que se constituem em poderosas ferramentas para os químicos analíticos, especialmente por apresentar características vantajosas e não apresentam aplicação para o tema estudado e que nem fora utilizada.

5. Perspectivas

O investimento no desenvolvimento de novas metodologias analíticas para a determinação de enxofre em biodiesel deverá possibilitar o surgimento de patentes que se concentrem em métodos mais vantajosos e de custos reduzidos que possam vir a substituir os métodos oficiais utilizados pela ANP no controle de qualidade de biodiesel.

6. Agradecimentos

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

Referências

AMAI, R. S.; AMARAL, C. D.; FIALHO, L. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Determination of P, S and Si in biodiesel, diesel and lubricating oil using ICP-MS/MS. **Analytical Methods**, 6, 13, p. 4516-4520, 2014a.

AMAI, R. S.; DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A. Interference standard applied to sulfur determination in biodiesel microemulsions by ICP-QMS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23.5: 797-803, 2012.

AMAI, R. S.; LONG, S. E.; NÓBREGA, J. A.; CHRISTOPHER, S. J. Determination of trace sulfur in biodiesel and diesel standard reference materials by isotope dilution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica chimica acta**, 806, p. 91-96, 2014b.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 45, DE 25.8.2014-DOU 26.8.2014; 2014.

BARBOSA, M. Brasil vira o maior consumidor de biodiesel do mundo. **Folha de São Paulo**, São Paulo, p. B-17, 26 out. 2011.

BARKER, L.R., KELLY, W.R., GUTHRIE, W.F. Determination of Sulfur in Biodiesel and Petroleum Diesel by X-ray Fluorescence (XRF) Using the Gravimetric Standard Addition Method-II. **Energy Fuels** 22, 2488–2490, 2008.

BIODIESEL no mundo. Revista Biodieselbr.com. (2014). Disponível em <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>. Acesso em: Ago 2016

DEL RIO, V.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. Determination of sulphate in water and biodiesel samples by a sequential injection analysis—Multivariate curve resolution method. **Analytica chimica acta**, 2010, 676.1: 28-33.

DEMIRBAS, A. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. **London: Springer-Verlag**, 2008.

DONATI, G. L.; AMAI, R. S.; NOBREGA, J. A. Interference standard and oxide ion detection as strategies to determine phosphorus and sulfur in fuel samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2012, 27.8: 1274-1279.

EMMENEGGER, C.; WILLE, A.; STEINBACH, A. Sulfur and halide determination by combustion ion chromatography. **LC GC North America**, JUN, 40-43, 2010.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: Standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 83, 10, 823-833, 2006.

KOWALEWSKA, Z.; LASKOWSKA, H. Comparison and critical evaluation of analytical performance of wavelength dispersive X-ray fluorescence and ultraviolet fluorescence for sulfur determination in modern automotive fuels, biofuels, and biocomponents. **Energy & Fuels**, 26, 11, p. 6843-6853, 2012.

LAMERS, P.; McCORMICK, K.; HILBERT, J. A. The emerging liquid biofuel market in Argentina: Implications for domestic demand and international trade. **Energy Policy**, 36, p. 1479–1490, 2008.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova** 32 ,6, 1596-1608, 2009.

MANNY, A. The determination of phosphorus sulfur, sodium, potassium, calcium, and magnesium in biodiesel. **Spectroscopy**, v. 23, 10, p.47-50, 2008.

NOGUEIRA, T.; DO LAGO, C. L. Determination of Ca, K, Mg, Na, sulfate, phosphate, formate, acetate, propionate, and glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. **Microchemical Journal**, 99, 2, 267-272, 2011.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. *Fortaleza: Tecbio*, 68 p, 2003.

SILVEIRA, E. L. C.; DE CALAND, L. B.; TUBINO, M. Simultaneous quantitative analysis of the acetate, formate, chloride, phosphate and sulfate anions in biodiesel by ion chromatography. **Fuel**, 124, p. 97-101, 2014.

TAPANES, N. D. L. C. O.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. Biodiesel no Brasil: Matérias primas e tecnologias de produção. *Acta Scientiae e Technicae*. V. 1, n 1. Fevereiro, 2013.

YOUNG, C. G., AMAIS, R. S. , SCHIAVO, D., GARCIA, E. E. , NÓBREGA, J. A. , JONES, B. T. Determination of sulfur in biodiesel microemulsions using the summation of the intensities of multiple emission lines. **Talanta**, 84, 995-999, 2011.

ZHANG, Y.; THEPSITHAR, P.; JIANG, X.; TAY, J. H. Simultaneous Determination of Seven Anions of Interest in Raw *Jatropha curcas* Oil by Ion Chromatography. **Energy & Fuels**, 28, 4, p. 2581-2588, 2014.

Recebido: 06/08/2016

Aprovado: 02/03/2019