

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA SOBRE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE ACIDEZ EM BIODIESEL DE BABAÇU

Leila Maria Santos da Silva; Helmara Diniz Costa; Lucy Rose M. O. Moreira; Gilvanda Silva Nunes; Maria da Glória Almeida Bandeira; Edmar Pereira Marques; Aldaléa L. Brandes Marques

¹Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, Brasil. (lleilamary@hotmail.com)

Rec.: 31.07.2014. Ace.: 23.06.2016

RESUMO

O biodiesel é um recurso renovável e não poluente, mas para sua utilização necessita-se de um bom controle de qualidade do produto e matéria prima. Um dos parâmetros de qualidade do biodiesel é o teor de ácidos graxos livres (AGL) que é medido por meio do índice de acidez (IA); uma vez que uma elevada acidez do óleo dificulta a reação de produção do biodiesel. Este trabalho tem como objetivo a busca de anterioridade para determinação de índice de acidez em biodiesel através do desenvolvimento de métodos eletroquímicos. A pesquisa foi desenvolvida através do mapeamento de patentes em diferentes bases de dados, bem como em bancos de dados de artigos científicos. Observou-se que há poucos números de patentes nas bases pesquisadas e em publicações de artigos científicos direcionados ao tema proposto, o que mostra ser este assunto promissor para investimentos de pesquisa, desenvolvimento e apropriação de tecnologia.

Palavras-chave: Biodiesel. Índice de Acidez. Métodos Eletroquímicos.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable, non-polluting resource, but its use needs to be of a good quality control of the product and raw material. One of the quality parameters of biodiesel is the content of free fatty acids (FFA) which is measured by means of the acid number (IA); since a strong acidity complicates the oil to produce biodiesel reaction. This paper aims to prior art search to determine acid number into biodiesel through the development of electrochemical methods. The research was conducted by mapping patents in different databases as well as databases of scientific articles. It was observed that there are few numbers of patents in the surveyed foundations and publications of scientific articles targeted to the theme, that shows that this promising subject for investment research, development and ownership of technology.

Keywords: Biodiesel. Acid Number. Electrochemical Methods.

Área tecnológica: Biotecnologia, Biocombustíveis

INTRODUÇÃO

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido, em primeiro lugar, à contribuição ao ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Em segundo lugar, representa uma fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (PARENTE, 2003).

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, tais como óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais, por meio de diversos processos. Pode, também, ser usado puro ou em mistura de diversas proporções com o diesel mineral. As matérias primas e os processos para produto de biodiesel dependem da região considerada. As diversidades sociais, econômicas e ambientais geram distintas motivações regionais para o desenvolvimento da sua produção e consumo (HOLANDA, 2004).

A análise da matéria-prima é fundamental para se definir o procedimento e o processo para produção de um biocombustível. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo para que se consiga produzir um biodiesel que atenda às especificações, deve-se utilizar como insumo um óleo vegetal com, no máximo 1% de acidez. Portanto, a primeira etapa para a produção de biodiesel independentemente do tipo de óleo vegetal, é analisar a matéria-prima através da determinação da acidez. Através desta determinação será possível definir o tipo de pré-tratamento desta matéria-prima e/ou o processo de produção do biocombustível que poderá ser a transesterificação por catálise básica e/ou ácida (homogênea ou heterogênea) e/ou a esterificação dos ácidos graxos livres (GONZALEZ et al., 2008).

Atualmente, a Agência Nacional do Petróleo, ANP, regulamenta uma série de parâmetros físico-químicos do biodiesel, para as quais, as análises são realizadas utilizando diferentes instrumentos. Neste contexto, o desenvolvimento de métodos alternativos, especialmente os de baixo custo operacional e de implantação, é de grande importância de forma a auxiliar no estrito controle de qualidade desses biocombustíveis produzidos em diferentes usinas espalhadas pelo país (MARQUES et al, 2008).

A qualidade do biodiesel é muito importante para o sucesso da comercialização deste combustível. O controle de qualidade deve se basear na ausência de mono e diglicerídeos, glicerina livre, catalisador residual, álcool, ácidos graxos livres, água, sedimentos e compostos inorgânicos (DE QUADRO et al, 2011). Além disso, deve-se analisar a acidez do biocombustível, a quantidade de enxofre, fósforo e outros contaminantes importantes para controle de qualidade. É preciso ainda ter um controle rigoroso para evitar a reação de saponificação, pois cada tipo de óleo requer condições de operação específicas para obter um produto de qualidade garantida (MAHAJAN et al, 2006).

A especificação estabelecida para o controle do biodiesel é necessária e de muita importância para assegurar 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 14 de 2012 (ANP, 2012).

O índice de acidez (IA) é um parâmetro importante para óleo e o biodiesel, uma vez que elevada acidez dificulta a reação de produção do biodiesel, como também um biodiesel ácido pode levar à formação de sabão, a depósitos e à corrosão no motor. Este parâmetro de qualidade do biodiesel é determinado pelo teor de ácidos graxos livres (AGL), método ASTM D664, Resolução nº 14 de 2012 (ANP, 2012). Segundo revisão da literatura sobre métodos para determinação IA aponta a necessidade de desenvolvimento de novas metodologias analíticas para análise em biodiesel que superem os inconvenientes relacionados ao uso de solventes tóxicos e/ou dificuldades decorrentes do uso de eletrodos de vidro nas titulações potenciométricas, como alternativa os métodos

eletroquímicos contemplam os requisitos analíticos de versatilidade, rapidez, sensibilidade, confiabilidade analítica, além de baixo custo (TORREZANI et al, 2011; SANTOS et al, 2011; MARTINIANO et al, 2012).

Este trabalho teve como objetivo realizar o levantamento de patentes, bem como em bancos de dados de artigos científicos relacionados com o desenvolvimento de métodos eletroquímicos para determinação do índice de acidez em biodiesel.

METODOLOGIA E ESCOPO DE BUSCA

Primeiramente, as buscas foram realizadas utilizando as palavras-chave “*biodiesel, biofuel, biocombust**” como também o agrupamento dessas palavras (Tabela 1) em diferentes bancos de patentes, INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), USPTO (*US Patent and Trademark Office*), Espacenet, EPO (*European Patent Office*) e WIPO (*World Intellectual Property Organization*).

A pesquisa mostrou ser muito generalista e conseguiu-se observar o registro de muitas outras patentes não diretamente relacionadas com a área do estudo. Refinou-se então a pesquisa de modo a se obter um número considerável de patentes viáveis, conforme demonstrado em outros itens usados na busca (Tabela 2). Para a pesquisa de artigos científicos utilizaram-se bancos nacionais e internacionais de dados (periódicos Capes, Google Acadêmico e *Science Direct*) (Tabela 3) utilizando palavras-chave e agrupamentos das palavras direcionadas ao tema proposto. A pesquisa foi realizada em julho de 2014.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados da busca geral e refinadas, respectivamente.

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

| Palavras-chave | INPI | USPTO | EPO | WIPO |
|---|-------|-------|-------|-----------|
| biodiesel or biocombust* or biofuel | 314 | 4.192 | 3.729 | 25.389 |
| biodiesel or biocombust* or biofuel and babaçu | 314 | 0 | 0 | 10 |
| acid number or (indice or index) and (acidez or acidity) and biodiesel or biocombust* or biofuel | 128 | 0 | 1.146 | 1.943.893 |
| (metod* and eletroquimic*) or (method* and electrochemic*) and biodiesel or biocombust* or biofuel | 278 | 2.008 | 1.146 | 221.800 |
| determin* and acid number or (indice or index) and (acidez or acidity) and biodiesel or biocombust* or biofuel | 129 | 0 | 1.155 | 1.560.107 |
| (metod* and eletroquimic*) or (method* and electrochemic*) and acid number or (indice or index) and (acidez or acidity) and biodiesel or biocombust* or biofuel | 278 | 0 | 0 | 101.506 |
| Total | 1.441 | 6.200 | 7.176 | 3.852.705 |

Fonte: Autoria própria, 2016.

Tabela 2. Número de patentes por palavras-chave e agrupamento das palavras, recuperadas nos bancos de dados mais consultados

| Palavras-chave | INPI | USPTO | EPO | WIPO |
|--|--------|-------|---------|------------|
| biodiesel | 193 | 3.157 | 2.604 | 14.110 |
| acid number or (índice or index) and (acidez or acidity) | 01 | 0 | 02 | 1.943.893 |
| determin* | 4.038 | 0 | 100.000 | 7.159.652 |
| metod* or method* | 91.253 | 265 | 100.000 | 13.732.879 |
| eletroquimic* or electrochemic* | 754 | 0 | 43.973 | 256.470 |
| Babaçu | 53 | 0 | 0 | 12 |
| biodiesel and babaçu | 0 | 0 | 0 | 10 |
| (metod* and eletroquimic*) or (method* and electrochemic*) | 151 | 0 | 12.735 | 221.800 |
| acid number or (índice or index) and (acidez or acidity) and biodiesel | 0 | 0 | 0 | 7.768 |
| (metod* and eletroquimic*) or (method* and electrochemic*) and biodiesel | 151 | 0 | 01 | 572 |
| determin* and acid number or (índice or index) and (acidez or acidity) | 0 | 0 | 02 | 1.560.107 |
| determin* and acid number or (índice or index) and (acidez or acidity) and biodiesel | 0 | 0 | 0 | 6.551 |
| (metod* and eletroquimic*) or (method* and electrochemic*) and acid number (índice or index) and (acidez or acidity) and biodiesel | 151 | 0 | 0 | 441 |
| Total | 96.745 | 3.422 | 259.317 | 24.904.265 |

Fonte: Autoria própria, 2016.

De acordo com a Tabela 2, o maior número de registro de patentes foi encontrado na base de dados da WIPO (24.904.265), seguido da EPO (259.317) e INPI (96.745) e por último no USPTO (3.422). Quando se refinou a pesquisa, para especificar o tema, nada foi encontrado nas bases de dados USPTO e EPO, pois a falta de registro de patentes nestas bases, evidenciando uma tendência para que a área pesquisada constitua interesse em ser desenvolvida. Foram encontrados 151 e 441 registros nas bases INPI e WIPO respectivamente, que estão mais relacionados especificamente com a área do estudo.

O resultado da busca por artigos científicos realizado no banco de dados da Capes, Google Acadêmico e *Science Direct*, encontram-se na Tabela 3. Para refinar a pesquisa, agrupou-se as palavras-chave (*method* electrochemic* and acid number and biodiesel*), que foram encontrados 17, 16.800 e 859 documentos nos bancos de dados Capes, Google Acadêmico e *Science Direct* respectivamente, enfatizando que base Google Acadêmico teve um maior número de registro de artigos científicos pertinentes ao assunto.

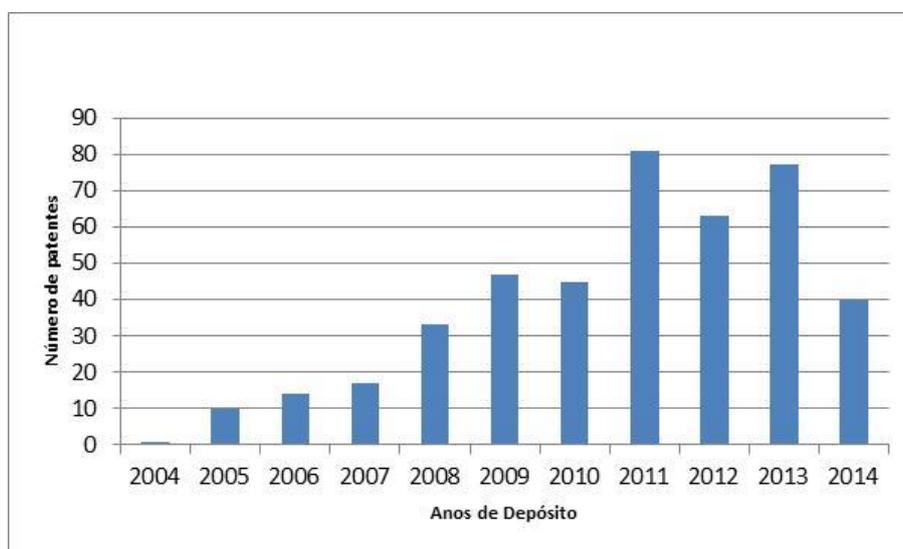
Tabela 3. Número de artigos científicos por palavras-chave, em diferentes bancos de dados

| Palavras-chave | Capes | Google Acadêmico | Science Direct |
|--|---------|------------------|----------------|
| biodiesel | 79.481 | 224.000 | 19.232 |
| acid number | 308.608 | 4.490.000 | 2.260.696 |
| acid number and biodiesel | 1.088 | 41.600 | 10.016 |
| Babaçu | 250 | 8.480 | 120 |
| biodiesel and babaçu | 28 | 1.780 | 33 |
| determin* and acid number acidity and biodiesel | 411 | 17.300 | 8.932 |
| Method* electrochemic* and biodiesel | 891 | 14.800 | 1.272 |
| method* electrochemic* and acid number and biodiesel | 17 | 16.800 | 859 |
| Total | 390.774 | 4.814.760 | 2.301.160 |

Fonte: A autoria própria, 2016.

Para a elaboração dos gráficos foram escolhidos os termos “*metod* andelectroquimic* ormethod* andelectrochemic* andacidnumberor índice or index andacidez oracidityand biodiesel*”, por serem mais direcionados com o tema da pesquisa e o banco de dados da WIPO apresentou números de patentes mais elevados, em comparação às outras bases. Na pesquisa base de dados da WIPO, foram encontrados 441 documentos de patentes, todos distribuídos entre anos de 2004 e 2014. Na Figura 1, podemos perceber que os anos de maiores números de pedidos foram em 2011 e 2013 com 81 e 77 documentos, respectivamente.

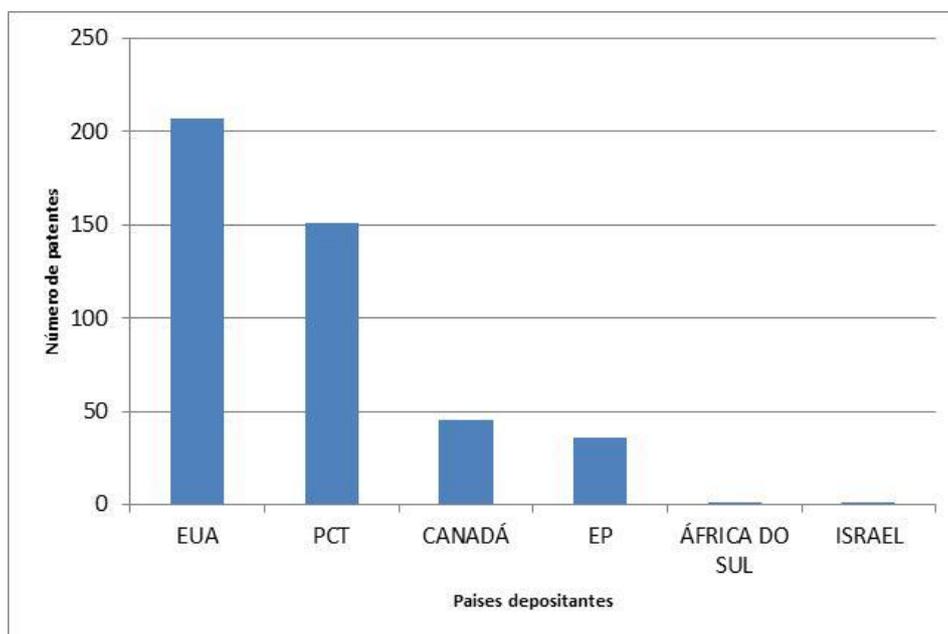
Figura 1. Número de documentos recuperados na base WIPO por ano de depósito para as palavras “*metod* andelectroquimic* ormethod* andelectrochemic* andacidnumberor índice or index and acidez or acidity and biodiesel*”



Fonte: A autoria própria, 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 detém o maior número de patentes dentro desta área, seguido do registro via PCT e do Canadá. Na África do Sul e Israel, encontram-se somente um registro de patente para ambos os países. Não foram encontrados registros de patentes no Brasil no tema proposto na base WIPO.

Figura 2. Número de documentos recuperados na base WIPO por país depositante para as palavras “*method* andelectroquimic* ormethodelectrochemic* andacidnumberor índice or index and acidez oracidityandbiodiesel*”. Onde: PCT = Tratado de Cooperação de Patentes; EP= Organização Européia de Patentes

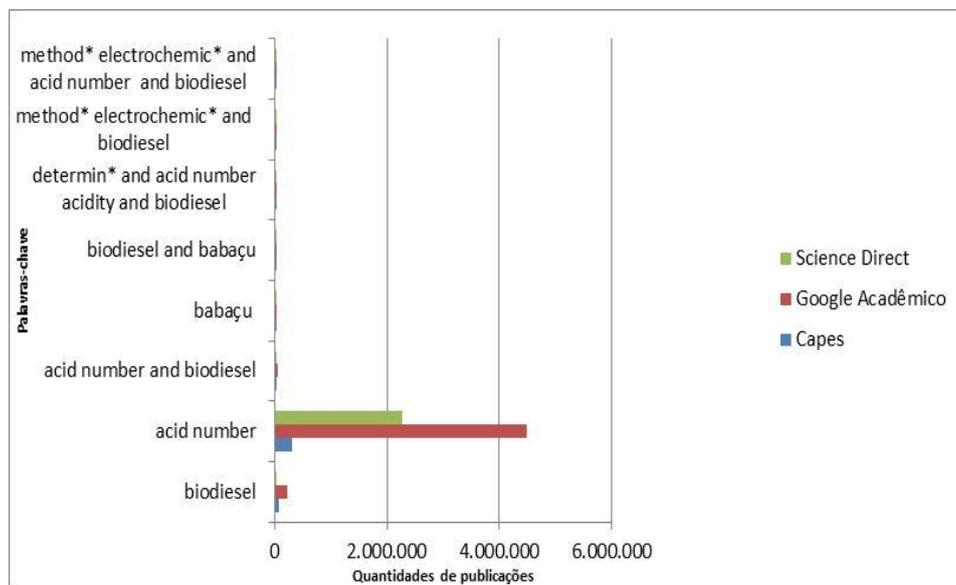


Fonte: Autoria própria, 2016.

Na Figura 3 observa-se uma projeção por assuntos descritos na produção científica analisada. Há uma maior quantidade de publicações científicas relacionadas aos termos “*biodiesel*” e “*acid number*” nos bancos de dados pesquisados (Capes, Google Acadêmico e *Science Direct*).

Observou-se que existem muitos artigos publicados nos bancos de dados Google Acadêmico com registro de 224.000 e 4.490.000 documentos (Tabela 3) relacionados aos termos “*biodiesel*” e “*acid number*”, respectivamente, como pode-se observar na Figura 3, quando agrupa-se estas palavras-chave (*acid numberand biodiesel*), pode verificar que há uma diminuição considerável com 41.600 documentos direcionadas ao tema proposto da pesquisa.

Figura 3. Distribuição bancos de dados Capes, Google Acadêmico e *Science Direct* por área pesquisada.



Fonte: Autoria própria, 2016.

CONCLUSÕES

A prospecção tecnológica mostrou que se tem avançado nas pesquisas de muitas patentes sobre este tema, embora o número de patentes relacionadas ao uso de métodos eletroquímicos para determinação do índice de acidez em biodiesel é ainda pouco explorado consistindo de oportunidades para pesquisa e desenvolvimento e tendo alto potencial para gerar inovação.

Há poucas publicações científicas analisadas nos bancos de dados (CAPES, Google Acadêmico e *Science Direct*), do tema proposto da pesquisa que mostra ser este assunto promissor para investimentos de pesquisa, desenvolvimento e apropriação de tecnologia.

A importância do controle de qualidade do biodiesel tem motivado à necessidade do desenvolvimento de procedimentos analíticos adequados e sensíveis, tais como métodos eletroquímicos, para o monitoramento da qualidade do biodiesel no que se refere aos parâmetros analíticos oficiais, neste estudo, a determinação da acidez do biodiesel

REFERÊNCIAS

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (BRASIL). Resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.

ASTM 664. Método de Teste Padrão para Ácido Número de Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica, 2013.

DE 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, 2011.

GONZALEZ, W. A.; MACHADO, C. R.; BARRETO, E. J. F.; DALL'OGGIO, E. L.; DE CASTRO Correia, J.; BORGES, L. E. P.; NUNES, P. P. Biodiesel e óleo vegetal in natura, **Ministério de Minas e Energia**, 2008.

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. Brasília, DF.: Câmara dos Deputados, Coordenação de publicação, p. 29-37, 2004. (Série Cadernos de Altos Estudos, n.1).

MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B., J. Am. Oil. Chem. Determining the Acid Number of Biodiesel. **JAOCS**, v. 83, n. 6, p. 567-570, 2008.

MARQUES, M. V.; SILVA, C.F.G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L.A.M. A Química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, n. 33, p.72-87, 2008.

MARTINIANO, L. C.; GONÇALVES, V. R. A.; YOTSUMOTO NETO, S.; MARQUES, E. P.; FONSECA, T. C. O.; PAIM, L.; GOUVEIA, A. S.; STRADIOTTO, N. R.; AUCELIO, R. Q.; CAVALCANTE, G. H. R.; MARQUES, A. L. B. Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions. **Fuel (Guildford)**, 2012.

PARENTE, E. J. S. **BIODIESEL**: Uma Aventura Tecnológica num Pais Engraçado. Fortaleza,CE: Tecbio, 2003.

SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. R. **Electrochemical Methods in Analysis of Biofuels**. In: Ognyan Ivanov. (Org.). Applications and Experiences of Quality Control. Applications and Experiences of Quality Control. 1ed. Rijeka, Croatia: InTech, v. 1, p. 451-494, 2011.

TORREZANI, L.; SACZK, A. A; OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N. R; OKUMURA, L. L. Voltammetric Determination of Phosphate in Brazilian Biodiesel Using Two Different Electrodes. **Electroanalysis**, New York, v. 23, p. 2456-2461, 2011.

INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. 2014. Disponível em: <<https://gru.inpi.gov.br/pPI/jsp/patentes/PatenteSearchBasico.jsp>>. Acesso em: 17 jun. 2014.

USPTO. United States Patent and Trademark Office's. 2014. Disponível em: <<http://www.uspto.gov/>>. Acesso em: 17 jun. 2014.

ESPACENET. European Patent Office. 2014. Disponível em: <http://worldwide.espacenet.com/advancedSearch?locale=en_EP>. Acesso em: 17 jun. 2014.

WIPO. Search International and National Patent Collections. 2014. Disponível em: <<http://www.wipo.int/patentscope/en/patents.html>>. Acesso em: 12 jul. 2014.