

## PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA SOBRE O TEOR DE ENXOFRE EM DIESEL COM ÊNFASE EM FLUORESCÊNCIA

Alessandra Tanajura<sup>1\*</sup>; Saionara Luna<sup>2</sup>; Cristina M. Quintella<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, Bahia, Brasil.

Rec.: 10.05.2015 Ace.:07.08.2016

### RESUMO

Os óxidos de enxofre liberados pelos motores dos automóveis são prejudiciais à saúde humana, havendo grande mobilização de utilização de diesel limpo, ou seja, com baixa concentração de enxofre. Este combustível é essencial para o funcionamento de máquinas industriais e de motores em geral, causando contaminação para o meio ambiente. Diante da necessidade de uso deste combustível, se faz necessário a determinação do teor de enxofre utilizando técnicas analíticas para obter esses resultados e caracterizá-los. A determinação do teor de enxofre e a caracterização do diesel ou biodiesel podem ser realizadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectrofluorimetria, FIL e fluorescência de raios-X. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo fazer um levantamento de patentes que abordam os métodos na determinação de enxofre nos biocombustíveis.

Palavras-Chave: Enxofre. Biocombustível. Fluorescência.

### ABSTRACT

Sulfur oxides released by car engines are harmful to human health, with large mobilization of clean diesel use, ie with low concentration of sulfur. This fuel is essential for the operation of industrial machines and engines in general, causing contamination of the environment. Faced with the need to use this fuel, it is necessary to determine the sulfur content using analytical techniques to achieve these results and characterize them. The determination of the sulfur content and characterization of the diesel or biodiesel can be made by infrared spectroscopy (FTIR), spectrofluorimetry, LIF and fluorescence X-rays. Thus, this study aimed to take stock of patents that discuss the methods in the determination of sulfur in biofuels.

Keywords: Sulfur. Biofuel. Fluorescence.

Área tecnológica:

\*Autor para correspondência. E-mail: alessandratanjura@gmail.com

## INTRODUÇÃO

A partir de 1º de Janeiro de 2013, os óleos diesel A S50 e B S50 deixaram de ser comercializados e foram substituídos integralmente pelo óleo diesel A S10 e B S10, respectivamente e a partir de 1º de Janeiro de 2014, os óleos diesel A S1800 e B S1800 deixaram de ser comercializados como óleos diesel de uso rodoviário (ANP, 2011a).

A comercialização de combustíveis adulterados ou fora das especificações da ANP acarreta em interdição do posto revendedor entre outros prejuízos (ANP, 2011b). Fica vedada a comercialização dos óleos diesel A ou B que não se enquadrem nas especificações estabelecidas nas normas vigentes (ANP, 2011a). Os óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) estão classificados como compostos de emissão que apresentam perigos à saúde, porém possuem regulamentação (NEEFT; MAKKEE; MOULIJN 1996).

Existem vários métodos para determinar enxofre em diesel e suas misturas com biodiesel. Um dos métodos analíticos utilizados para a separação, identificação e quantificação de compostos contendo enxofre e seus grupos de óleos diesel é a cromatografia de gás abrangente bidimensional acoplada a um detector de quimioluminescência de enxofre (RUIXIANG et al., 2003).

Outro procedimento para a determinação de enxofre total em derivados de petróleo (querosene, gasolina e diesel) seria empregar plasma indutivamente acoplado a espectrometria de emissão óptica (ICP OES) (SANTELLE et al., 2008).

Pode-se determinar o teor de enxofre em combustíveis por diferentes métodos analíticos: energia dispersiva de raios-X fluorescentes (EDXRF) e com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de emissão óptica (ICP-OES) (MISKOLCZI et al., 2006).

É comum a utilização de Mínimos quadrados parciais (PLS), (iPLS) e (siPLS) para a determinação simultânea de parâmetros de qualidade das misturas de biodiesel em diesel, teor de biodiesel, massa específica, teor de enxofre e ponto de fulgor utilizando dados espectroscópicos na região do infravermelho médio obtido com uma reflectância atenuada horizontal total (HATR) como acessório (FERRÃO et al., 2011).

Estes métodos apesar de terem boa precisão e exatidão são em geral caros e de resultados analíticos demorados. Dessa forma, se faz necessário à criação de um método que de forma rápida, precisa e com baixo custo que informe no momento de distribuição do combustível se há conformidade ou não quanto ao teor de enxofre de acordo com a legislação vigente.

## METODOLOGIA

Nesta pesquisa, foram levantados os dados que constam em bancos de patentes sendo escolhida a base “*European Patent Office*” (EPO).

Os documentos de patente foram importados, sem a utilização de software, e depois processados utilizando buscas na internet, referências e procedimentos auxiliados por mineração de dados com o *software Vantage Point*<sup>®</sup>.

O mapeamento tecnológico tem como objetivo apresentar o cenário atual de patentes referente à determinação do teor de enxofre utilizando técnicas analíticas

Com o objetivo de escolher a melhor estratégia de busca, foi feita a combinação de diversas palavras-chave e dois códigos relacionados ao assunto, como mostra a Tabela 1. As linhas em verde indicam a estratégia de busca que melhor atende o objetivo da pesquisa. Os códigos G01N21 e C10L1 utilizados no estudo estão relacionados com as análises de materiais utilizando meios ópticos e combustíveis carbonáceos líquidos respectivamente.

TANAJURA, A.; LUNA, S.; QUINTELLA, C.M.. Prospecção tecnológica sobre o teor de enxofre em diesel com ênfase em fluorescência.

Tabela 1: Escopo com as estratégias de busca

Substância			Técnica	Código		Resultado
sulf*	brim*	sulp*	fluores*	C10L1	G01N21	
x						100000
	x					9485
		x				100000
			x			100000
				x		73942
					x	100000
x	x	x	x			4728
x	x	x		x		5690
x	x	x			x	3574
x	x	x	x	x		5
x	x	x	x		x	542
x	x	x	x	x	x	0
x	x	x	x	x	x	547
				x	x	202

Fonte: Autoria própria, 2015.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a evolução anual do depósito de patentes relacionados ao teor de enxofre em diesel com ênfase em fluorescência.

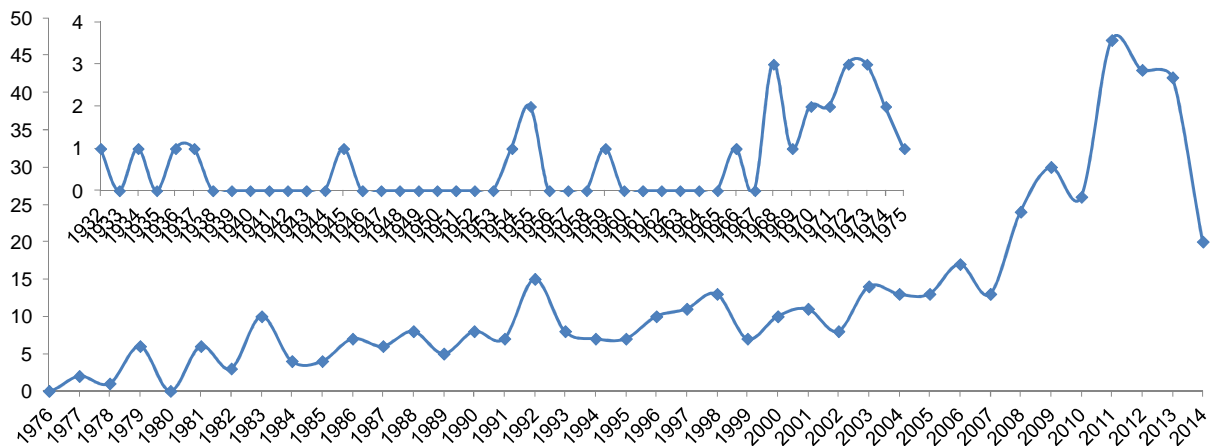
Observa-se o início do depósito de patentes a partir do ano de 1932 e, até o ano de 1967, o número de depósitos totalizaram apenas 9 documentos depositados dentro do período de aproximadamente três décadas.

A partir do ano de 1968, observa-se um maior número de depósitos indicando o desenvolvimento da tecnologia de forma crescente.

Em 2011, foram depositados 47 documentos de patentes relacionados a determinação do enxofre através do método de fluorescência e suas combinações.

A partir de 2013, observa-se uma queda no número de depósito e isso pode ser justificado pelo período de sigilo das patentes e que é de direito do inventor segundo a lei da inovação.

**Figura 1.** Evolução anual.



Fonte: Autoria própria, 2015.

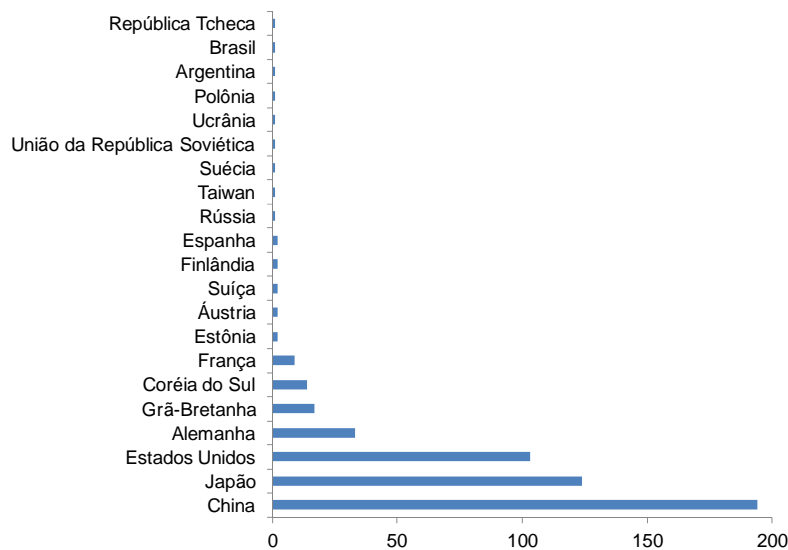
A Figura 2, elaborada a partir dos países extraídos do número de prioridade mais antigo do documento de patente, lista os países com mais de um documento depositado.

A China é o maior detentor da tecnologia com 194 documentos, seguido do Japão com 124, dos Estados Unidos com 103, da Alemanha com 33, da Grã-Bretanha com 17, da Coreia do Sul com 14, da França com 9 documentos e os demais países com pelo menos 1 documento de patente depositado.

A China determina o teor de enxofre através das técnicas de fluorescência e também pela combinação de métodos e preparação de substâncias. Essas pesquisas foram desenvolvidas recentemente por esse país com a intenção de aumentar o seu cenário tecnológico.

Contudo o que já foi dito, percebe-se que a tecnologia esta sendo desenvolvida por países desenvolvidos e subdesenvolvidos.

**Figura 2.** Países detentores da tecnologia.



Fonte: Autoria própria, 2015.

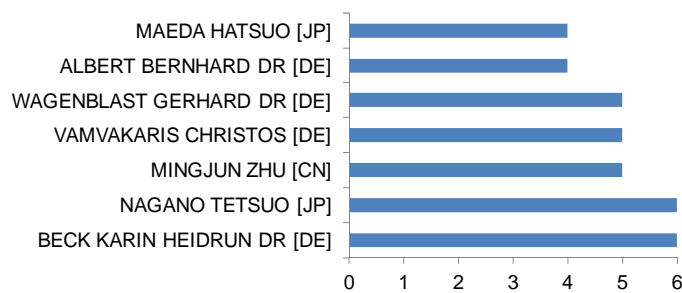
A Figura 3 mostra os principais inventores detentores da tecnologia em estudo.

Entre os sete inventores, observa-se que quatro são da Alemanha, dois do Japão e um da China. Tal constatação esta coerente com o *ranking* das principais organizações depositantes.

Observa-se que existem inventores com nacionalidade alemã, japonesa e chinesa. O inventor Beck Karin Heidrum Dr (DE) e o Nagano Tetsuo (JP) depositaram 6 patentes cada que refere-se a utilização de processos para determinação de enxofre com óleo mineral e com o uso de fluorescência por absorção, seguidos do Mingjunzhu (CN), Vamvakaris Christos (DE) e Wagenblast Gerhard Dr (DE) com 5 documentos que refere-se ao uso de detector de enxofre através da fluorescência UV e Albert Bernhard Dr (DE) e Maeda Hatsuo (JP) com 4 documentos depositados.

Percebe-se também que o estudo é direcionado para o controle de qualidade do diesel comercializado nos postos combustíveis assim como para a utilização do mesmo no maquinário utilizado nas indústrias.

**Figura 3.** Principais inventores detentores da tecnologia.



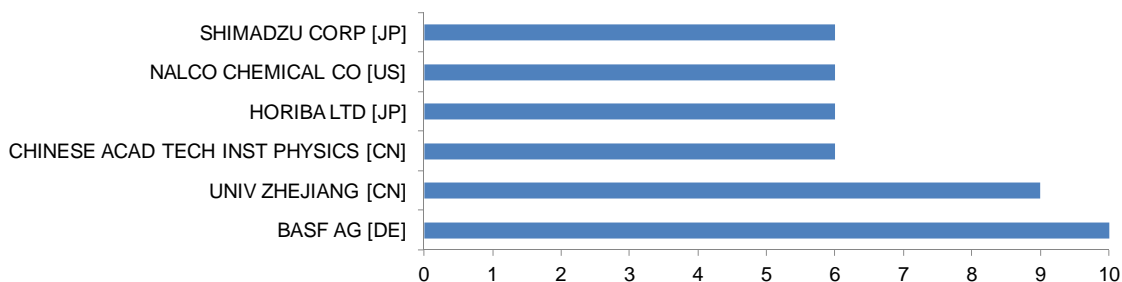
Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura 4 relaciona as organizações detentoras da tecnologia, sendo 5 empresas e 1 instituição de ensino.

A Basf AG, se destaca com 10 patentes depositadas seguida da Universidade Zhejiang, com 9 patentes e as demais empresas com 6 patentes.

Quando analisada a nacionalidade das organizações depositantes dos documentos patentários observa-se que se destacam os países: Alemanha, China, Japão e Estados Unidos sendo responsáveis, respectivamente, por 10 patentes, 15 patentes sendo dividida para uma empresa e uma instituição de ensino, 12 patentes distribuídas para duas empresas e 6 patentes depositadas.

**Figura 4.** Principais organizações detentoras da tecnologia.



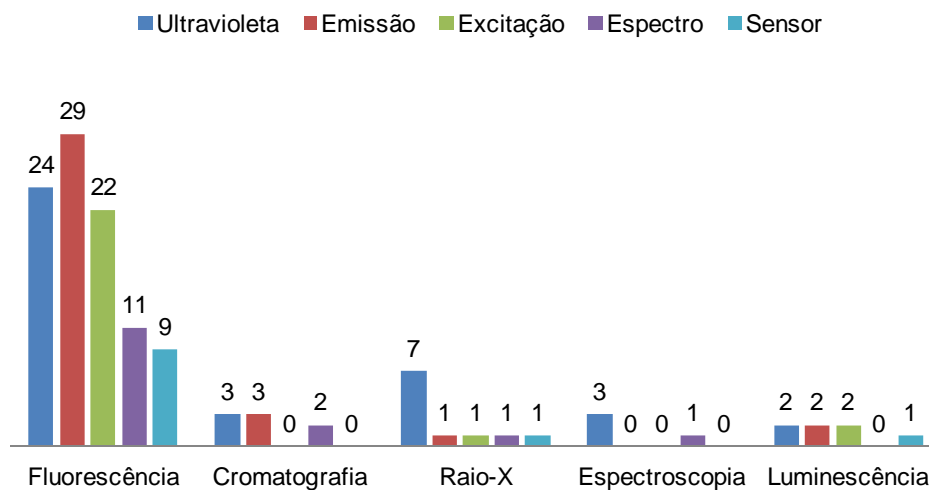
Fonte: Aatoria própria, 2015.

A Figura 5 apresenta as técnicas utilizadas para determinação do teor de enxofre com diferentes dispositivos.

Além disso, observa-se que a fluorescência utiliza de todos os dispositivos em seus instrumentos para realização da análise, sendo 29 patentes para emissão seguido da ultravioleta com 24, excitação com 22, espectro com 11 e com sensor 9 patentes. A Cromatografia utiliza de sensor, emissão e espectro, o Raio-X usa de todos os dispositivos, a Espectroscopia de dois dispositivos, a ultravioleta e do espectro e a Luminescência utiliza ultravioleta, emissão, excitação e sensor.

Vale salientar que a fluorescência tem maior destaque dentre as demais técnicas, podendo ser atribuído ao fato da facilidade do seu manuseio, por ser uma análise não destrutiva para a amostra e por apresentar resultado rápido.

**Figura 5.** Técnicas versus dispositivos.



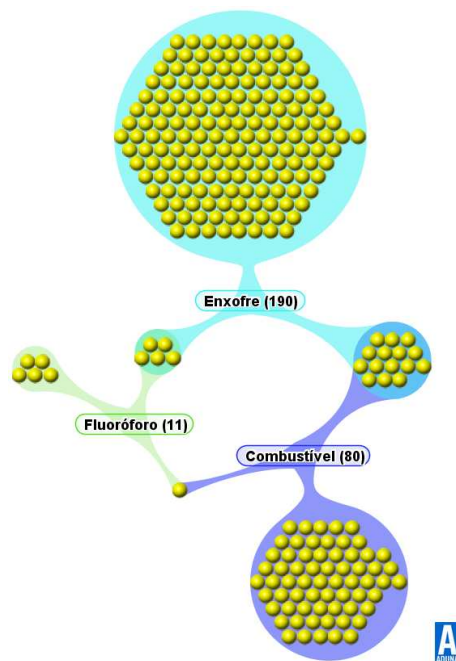
Fonte: Aatoria própria, 2015.

A Figura 6 apresenta a rede de relacionamento entre as substâncias que se destacaram dentro da pesquisa realizada.

Observa-se que o enxofre se destaca com 190 documentos de patentes depositadas, seguida do combustível com 80 e fluoróforo com 11 patentes depositadas.

É notório que a maioria dos documentos depositados referem-se a determinação do enxofre através da fluorescência e diferentes métodos utilizando substâncias para auxiliar na determinação.

**Figura 6.** Rede de relacionamento entre as substâncias.



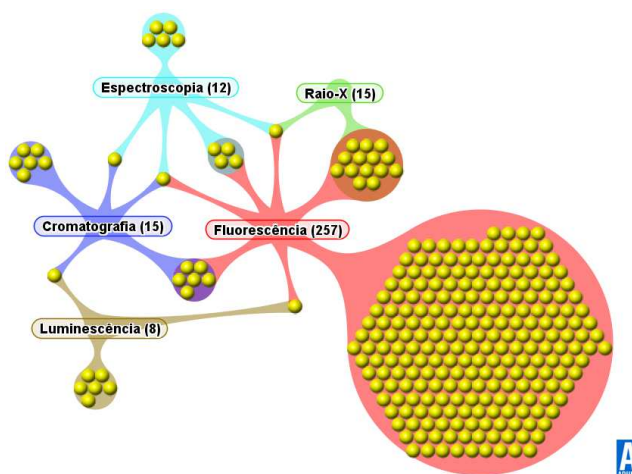
Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura 7 mostra a rede de relacionamento entre as técnicas analíticas utilizadas para determinar o teor de enxofre no diesel.

Percebe-se que a fluorescência apresenta 257 patentes, seguida da cromatografia e raio-X com 15 patentes, respectivamente, da espectroscopia com 12 e da luminescência com 8 patentes depositadas.

Observa-se o relacionamento da fluorescência com as demais técnicas encontradas na pesquisa, sendo a relação de 6 patentes com a cromatografia, 14 patentes com o raio-X, 4 patentes com a espectroscopia e 1 patente com a luminescência.

Por fim, nota-se que as relações entre as técnicas não estão associadas apenas à determinação do teor de enxofre, mas também das quantidades residuais dos seus compostos por meio de métodos de detecção de alta sensibilidade.

**Figura 7.** Rede de relacionamento entre as técnicas.

Fonte: Autoria própria, 2015.

## CONCLUSÃO

A partir do estudo dos documentos de patentes depositados no mundo entre o período de 1932 a 2014 observa-se a evolução do desenvolvimento da tecnologia no que diz respeito à determinação do teor de enxofre e seus compostos por métodos e aparatos inventivos.

No que diz respeito aos países de origem da tecnologia patenteada, é revelado que a China teve destaque entre os demais países com o uso de técnicas analíticas e pela combinação de métodos juntamente com a preparação de substâncias.

A maioria das patentes depositada foi por inventores independentes, seguido de empresa e academia. O maior número de pedidos está relacionado à necessidade de controle de qualidade do diesel e combustíveis utilizados na maioria das indústrias e postos de combustíveis.

Com relação às técnicas encontradas nas patentes pesquisadas pode-se afirmar que são as mais indicadas para fins de análise da concentração de enxofre nos bicombustíveis.

## REFERÊNCIAS

- [1] ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 65, de 9.12.2011. DOU 12.12.2011a.
- [2] ANP. Agência Nacional Do Pretróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Cartilha do posto revendedor de combustíveis**. 5ª edição, Rio de Janeiro, 2011b.
- [3] NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Diesel particulate emission control. **Fuel Processing Technology**, v. 47, n. 1, 1996.
- [4] RUIXIANG, H.; YANYAN, L.; WEI, L.; JINCHENG, Z.; HAIBO, W.; JINGHUA, W.; XIN, L.; HONGWEI, K.; GUOWANG, X. Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1019, n. 1–2, p. 101-109, 26 nov. 2003.



[5] SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B.; BEZERRA, M. A.; FREIRE, A. S. Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions. **Original Research Article Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 63, n. 7, p. 800-8-4, jul. 2008.

[6] MISKOLCZI, N.; BARTHA, L.; BORSZÉKI, J.; HALMOS, P. Determination of sulfur content of diesel fuels and diesel fuel-like fractions of waste polymer cracking. **Talanta**, v. 69, n. 3, p. 776-780, 15 mai. 2006.

[7] FERRÃO, M. F.; VIERA, M. S.; PAZOS, R. E. P.; FACHINI, D.; GERBASE, A. E.; MARDER, L. Simultaneous determination of quality parameters of biodiesel/diesel blends using HATR-FTIR spectra and PLS, iPLS or siPLS regressions. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 701-706, fev. 2011.