

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS TÉCNICAS ESI-MS E ATR/FTIR NA DETERMINAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE BX COM QUEROSENE E ÓLEO RESIDUAL

Itânia Pinheiro Soares*

Embrapa Agroenergia, Parque Estação Biológica, W3 Norte, 70770-901, Brasília - DF, Brasil

Renato Monteiro de Oliveira Russo, Ravi Govinda Dardot Prates, Rodinei Augusti, Isabel Cristina Pereira Fortes e Vânia Márcia Duarte Pasa

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais. Av. Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Recebido em 27/4/10; aceito em 23/2/11; publicado na web em 5/5/11

PERFORMANCE EVALUATION OF TECHNIQUES ESI-MS AND ATR / FTIR IN DETERMINATION OF BX ADULTERATION WITH OF KEROSENE AND RESIDUAL OIL. Direct infusion electrospray ionization mass spectrometry in the negative ion mode, ESI(-)-MS and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used together with partial least squares (PLS) as a tool to determine B3 adulteration (B3 - mixture of 3% v/v of biodiesel in diesel) with kerosene and residual oil.

Keywords: PLS; ESI(-)-MS; FTIR.

INTRODUÇÃO

O diesel é composto essencialmente por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa e pequenas concentrações de outros constituintes como anéis policíclicos e compostos de enxofre.¹ O biodiesel, por sua vez, é composto de misturas de ésteres de cadeia longa que pode ser obtido por transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. Devido a sua semelhança com o diesel de petróleo, normalmente, é utilizado em misturas de diferentes proporções com o diesel. O que ocorre normalmente é que quanto mais complexa a matriz de combustível mais favorecida poderá ser a prática de adulteração do combustível. O biodiesel puro é denominado de B100, enquanto que suas misturas com o diesel de petróleo são genericamente denominadas de BX, onde X é a porcentagem v/v de biodiesel no diesel.²

Dependendo dos teores de adulterantes adicionados aos combustíveis, o problema é de difícil percepção, especialmente se forem usadas apenas análises físico-químicas de rotina para controle de qualidade. Baixos teores são de difícil detecção, mas podem gerar grandes lucros ao adulterador, devido aos grandes volumes que envolvem os mercados de combustíveis. Mesmo com baixos teores de adulterante há um efeito cumulativo e os danos nos automóveis podem ser graves. Há formação de depósitos e travamento dos motores, trazendo grandes prejuízos aos proprietários dos automóveis e às montadoras, que são obrigadas a dar garantia de bom funcionamento dos motores por longos períodos de tempo.

Devido à complexidade apresentada por suas matrizes, os combustíveis são estudados, frequentemente, por análise de dados multivariados.³ Uma das técnicas que tem sido comumente empregada, juntamente com análise multivariada no estudo de biodiesel é a espectroscopia no infravermelho.

Soares *et al.*³ utilizaram espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier, com acessório de reflectância total atenuada (ATR/FTIR) e mínimos quadrados parciais (PLS) para

determinação de adulteração de biodieseis de oleaginosas diferentes com óleo de soja. Em um trabalho posterior, Soares *et al.*⁴ determinaram adulteração de B2 (mistura de 2% v/v no diesel) com óleo residual, utilizando dados de ATR/FTIR e calibração multivariada por PLS. No trabalho foi mostrado que com até 10% de adulteração o combustível continua dentro da especificação estabelecida pela legislação brasileira, ou seja, não foi possível detectar esses teores de adulteração através dos ensaios físico-químicos realizados.

Pereira *et al.*⁵ determinaram a adulteração de gasolina por análise multivariada aplicada aos dados de infravermelho (ATR-FTIR), enquanto, Skrobot *et al.*⁶ determinaram este mesmo tipo de adulteração utilizando dados obtidos pela técnica de cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS) associada também à análise multivariada.

Oliveira *et al.*⁷ utilizaram FTIR, espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e calibração multivariada para determinar o teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel. Pimentel *et al.*⁸ desenvolveram modelos de calibração multivariada utilizando dados de NIR para determinar teor de biodiesel, considerando a presença de óleo vegetal.

Outras metodologias têm sido utilizadas em análise de biodiesel, como a determinação de óleo residual em B2 utilizando PLS e espectrofluorimetria sincronizada.⁹ A técnica emprega varredura simultânea nos monocromadores de emissão e exatidão, mantendo-se uma diferença de comprimento de onda fixa entre eles. A técnica apresenta vantagens com relação à análise em apenas um dos modos, como a formação de bandas mais finas e definidas e a possibilidade de se selecionar um $\Delta\lambda$ que aumente apenas a intensidade da emissão da espécie de interesse.

Uma técnica bastante promissora na análise de combustíveis é a espectrometria de massas com ionização de *electrospray*, pois ela apresenta uma série de vantagens, tais como pequena quantidade de amostra, rapidez, sensibilidade e boa reprodutibilidade. Assim, podemos citar alguns trabalhos recentemente publicados: Catharino *et al.*¹⁰ traçaram perfis de origens de biodieseis utilizando ESI-MS; também utilizando dados de ESI-MS Eide and Zahlsen¹¹ classificaram amostras de biodiesel misturadas com diesel através de análise

*e-mail: itania.soares@embrapa.br

multivariada por análise de componentes principais (PCA). Prates *et al.*¹² quantificaram biodiesel na mistura diesel/biodiesel utilizando ESI-MS e PLS.

Dentre os temas discutidos em análise de combustíveis, a adulteração é particularmente importante, pois além de lesar o consumidor, podendo trazer danos para o motor do veículo, gera evasão de divisas, uma vez que impostos deixam de ser recolhidos com essa prática.

A metodologia atualmente empregada pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para quantificar o teor biodiesel na mistura com diesel é a espectroscopia de infravermelho médio. A metodologia emprega análise univariada. Possui suas limitações e, em alguns casos, pode produzir resultados inconsistentes. Além disso, a metodologia empregada não contempla a presença de adulterantes na mistura.

Diante do exposto, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de determinar adulterantes na mistura de forma rápida e eficiente.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver metodologias para determinar adulteração de BX com querosene e óleo residual utilizando as técnicas ESI-MS e FTIR, associadas à calibração multivariada e comparar a eficiência dessas técnicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de B3 e adulterantes

O óleo residual consistiu em óleo de soja coletado após uso em processos de frituras, nos restaurantes da Universidade Federal de Minas Gerais. O querosene foi adquirido em mercado local.

Foram utilizadas três amostras distintas de B3, consideradas dentro das especificações na legislação brasileira, coletadas em postos revendedores no estado de Minas Gerais. A partir dessas amostras foram construídos dois conjuntos, simulando um sistema de adulteração, utilizando como adulterante óleo residual e querosene.

A concentração de adulterante variou de 1 a 40% (v/v) com incremento de 1%. Na construção dos modelos foi utilizado um conjunto com 30 amostras de cada adulterante para o conjunto de calibração e 10 amostras de cada adulterante para o conjunto de validação, totalizando 80 amostras.

Análises de ESI(-)MS

Alíquotas de 100 μL dessas amostras de B3 (adulteradas) foram pipetadas e colocadas em microtubos. Em seguida, foram adicionados 1 mL de uma solução metanol/água 1:1 v/v (Metanol, HPLC grade, Merck e água Milli-Q) e 100 μL de uma solução aquosa de amônia, 1 mol L^{-1} . A extração foi realizada sob vigorosa agitação por 30 s, utilizando-se um agitador marca Vortex, modelo Phoenix AP-56.

Alíquotas de 200 μL da fase aquosa-metanólica foram injetadas com uma microsseringa, diretamente na fonte do espectrômetro de massa (LCQ-Fleet, Thermo-Scientific), equipado com um detector *ion trap* e ionização por *electrospray* (ESI). As análises foram feitas com uma injeção em fluxo de 20 $\mu\text{L min}^{-1}$ e temperatura de 275 °C capilar. As tensões dos vasos capilares e cone utilizados foram, respectivamente, -30 V e 3 kV. Os espectros de massa foram adquiridos na faixa de 50 1000 m/z . Cada análise foi feita em triplicata, sendo cada uma delas a média de 50 varreduras. A média dos espectros em triplicata foi tratada quimiometricamente usando-se o software Solo (Matlab R2006b).

Análises de ATR-FTIR

Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos usando-se um espectrômetro de IR ABB Bomen, modelo MB 102, equipado com um

acessório de ATR e detector de sulfato de triglicerina deuterada. Todos os espectros foram coletados à temperatura de 16 ± 1 °C, com 16 varreduras e resolução espectral de 2 cm^{-1} . Depois de registrar cada espectro, se fazia a limpeza da cela com tratamentos sucessivos de heptano. A média dos espectros em triplicata foi tratada quimiometricamente usando-se o software Solo (Matlab R2006b).

Tratamento de dados

ESI-MS

Os dados espectrais foram usados para a construção das matrizes ($n \times 950$). As médias das triplicatas de cada amostra (n) sendo representadas na matriz por um vetor linha (1×950). Os dados espectrais foram convertidos em arquivos Excel 2003 (Microsoft, Inc.) contendo as massas nominais e respectivas intensidades de sinal. Os modelos foram construídos com as matrizes considerando a intensidade de todos os íons gerados.

O procedimento empregado para a construção das matrizes envolveu a utilização de rotinas, ou sub-rotinas de linguagem computacional, para que os espectros fossem alinhados. Através do software que acompanha o ESI-MS, os dados espectrais puderam ser obtidos na forma de uma matriz com duas colunas, as massas nominais dos picos detectados e suas respectivas intensidades de sinal. Porém, para o tratamento quimiométrico foram necessárias matrizes de dados com os valores obtidos para todas as variáveis envolvidas na análise. O procedimento é necessário, pois, cada espectro possui um número diferente de picos e os íons detectados variam de amostra para amostra. Dessa forma, as matrizes de cada espectro, ao serem extraídas, diferem entre si no número de linhas. Uma rotina própria foi criada no Matilab, de forma a se obter uma matriz contendo os valores médios das intensidades de sinal de cada pico, na qual os espectros se alinhavam de acordo com o valor de m/z .

ATR/FTIR

Os dados espectrais foram usados para a construção das matrizes ($n \times 1730$). As médias das triplicatas de cada amostra (n) sendo representadas na matriz por um vetor linha (1×1730). Os dados espectrais foram convertidos em arquivos Excel 2003 (Microsoft, Inc.) contendo o número de onda e a absorvância. Os modelos foram construídos com toda faixa espectral.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar da eficiência da ferramenta PLS utilizada em curvas analíticas onde se pretende quantificar um analito, a escolha do tipo de pré-processamento dos dados antes da construção dos modelos pode afetar seriamente a eficiência do modelo.

Dessa forma, foram feitos testes preliminares para cada adulterante e técnica para otimizar os modelos. Os pré-processamentos que apresentaram melhores resultados foram *autoscale* para o adulterante querosene, nas técnicas ESI-MS e FTIR; correção ortogonal de sinal para óleo residual, na técnica ESI e *mean center* para óleo residual, na técnica FTIR.

Testes preliminares foram feitos também no modo de ionização para técnica ESI-MS. Os melhores resultados foram obtidos no modo negativo.

Para verificar a concordância entre os valores reais e a capacidade de predição do modelo utilizado foram geradas curvas analíticas. As curvas analíticas para determinação de querosene são mostradas na Figura 1 e as curvas para determinação de óleo residual, na Figura 2. As Figuras 1 e 2 trazem as amostras de calibração, utilizadas para construção dos modelos e as amostras de validação, que foram utilizadas, exatamente, para testar a eficiência desses modelos, ou seja,

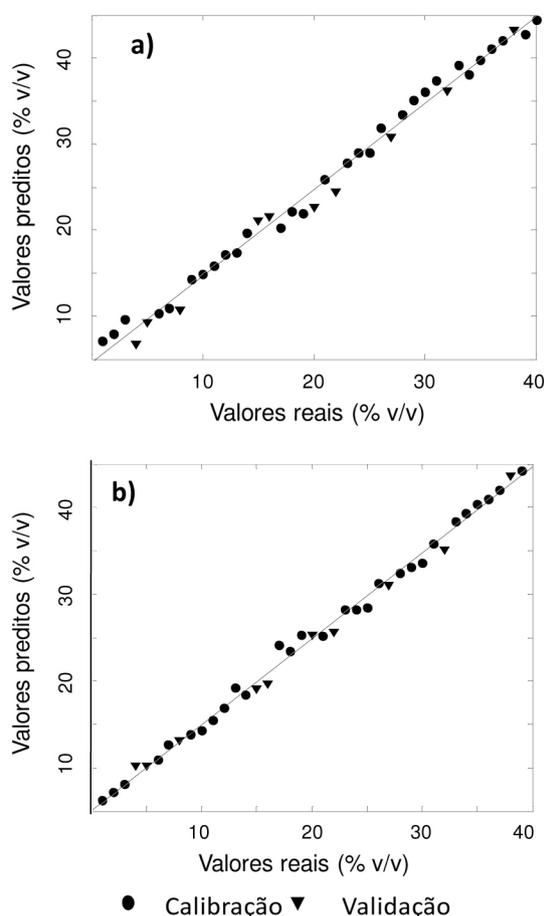


Figura 1. Regressão PLS para quantificar querosene na mistura diesel/biodiesel, utilizando: a) ESI(-)MS e b) ATR/FTIR

a capacidade do modelo prever novas amostras. Observa-se nas Figuras 1 e 2 que a dispersão de dados foi semelhante ao longo das curvas analíticas, isto é, visualmente, as técnicas ESI-MS e FTIR são igualmente eficientes na determinação de adulteração da mistura diesel/biodiesel, tanto por querosene, quanto por óleo residual. Pode-se observar também que os modelos apresentaram divergências pequenas entre os valores reais e os valores preditos, tanto para as amostras de calibração quanto para as amostras de validação. No entanto, a dispersão foi menor na determinação de adulteração de óleo residual utilizando a técnica FTIR. No modelo gerado, os dados apresentaram, então, uma maior concordância entre os valores reais e os preditos.

Além da avaliação do gráfico dos valores reais contra os valores preditos, na calibração multivariada são utilizados alguns parâmetros que permitem a avaliação do modelo utilizado. A raiz quadrada do erro médio de calibração (RMSEC), raiz quadrada do erro médio de previsão (RMSEP) e coeficiente de correlação (r^2) são apresentados na Tabela 1. Observa-se na Tabela 1 que os coeficientes de correção foram muito próximos para os adulterantes e para os modelos, variando de 0,996 a 0,999. Na determinação de querosene a técnica FTIR apresentou menores valores de RMSEC e RMSEP comparados à técnica ESI-MS. O fato da técnica ESI-MS apresentar maiores erros de calibração e predição pode ser devido à complexidade da matriz e à alta sensibilidade da técnica.

Já na determinação de óleo residual, a técnica ESI-MS apresentou menor RMSEC e maior RMSEP comparada a técnica FTIR. O óleo residual apresenta, além de mono, di e triglicerídeo, ácidos graxos livres. Ainda assim, a matriz formada por BX e óleo residual é mais simples que a matriz BX e querosene, devido à semelhança de compostos presentes no querosene com compostos presentes no diesel.

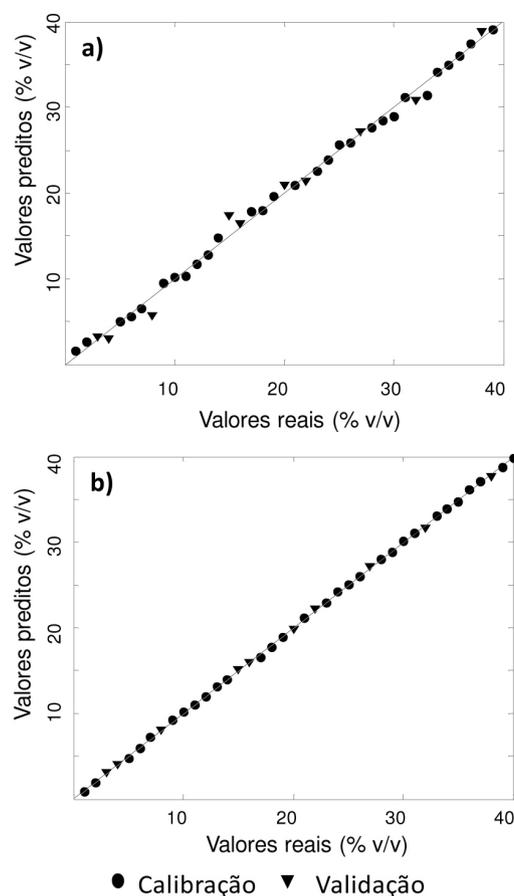


Figura 2. Regressão PLS para quantificar óleo residual na mistura diesel/biodiesel, utilizando: a) ESI(-)MS e b) ATR/FTIR

Tabela 1. Resultados dos modelos de calibração

	Técnica	RMSEC	r^2	RMSEP
Querosene	ESI	0,76	0,996	1,04
Querosene	FTIR	0,18	0,999	0,27
Óleo residual	ESI	0,59	0,997	1,27
Óleo residual	FTIR	0,76	0,996	1,05

Para verificar a eficiência dos modelos foi aplicado o teste-F, considerando os valores de RMSEP apresentados na Tabela 1. Para o F-tabelado foram utilizados 39 graus de liberdade para cada modelo e 95% de confiança. O resultado do teste-F é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Teste-F para comparar os modelos

	Teste-F	F-tabelado
Querosene	14,84	2,32
Óleo residual	1,46	

Podemos observar na Tabela 2 que o valor encontrado no teste-F para o querosene foi bastante superior ao valor tabelado. Os resultados encontrados nas duas técnicas são considerados estatisticamente diferentes. Dessa forma, a técnica FTIR aparece como a mais eficiente na determinação de querosene, uma vez que gerou os menores erros de predição.

Na determinação de óleo residual o resultado do teste-F foi inferior ao valor tabelado. Podemos inferir com 95% de confiança que as

duas técnicas empregadas são igualmente eficientes na determinação do adulterante.

CONCLUSÃO

As técnicas ESI e FTIR mostraram grande potencial na determinação de adulterante em BX, com teores variando de 1 a 40%.

Nas condições empregadas neste trabalho, as técnicas ESI e FTIR mostraram-se igualmente eficientes na determinação de óleo residual. Já na determinação de querosene a técnica FTIR foi mais satisfatória, gerando menores erros ao longo da curva analítica.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio concedido e ao Laboratório de Ensaios de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais (LEC/UFMG).

REFERÊNCIAS

1. Yang, H.; Ring, Z.; Briker, Y.; McLean, N.; Friesen, W.; *Fuel* **2002**, *81*, 65.
2. <http://www.anp.gov.br>, acessada em Junho 2010.
3. Soares, I. P.; Rezende, T. F.; Silva, R. C.; Castro, E. V. R.; Fortes, I. C. P.; *Energy Fuels* **2008**, *22*, 2079.
4. Soares, I. P.; Rezende, T. F.; Fortes, I. C. P.; *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4143.
5. Pereira, R. C. C.; Skrobot, V. L.; Castro, E. V. R.; Fortes, I. C. P.; Pasa, V. M. D.; *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1097.
6. Skrobot, V. L.; Castro, E. V. R.; Pereira, R. C. C.; Pasa, V. M. D.; Fortes, I. C. P.; *Energy Fuels* **2005**, *19*, 2350.
7. Oliveira, J. S.; Montalvão, R.; Daher, L.; Suarez, A. Z.; Rubim, J. C.; *Talanta* **2006**, *69*, 1278.
8. Pimentel, F. P.; Teixeira, L. S. G.; Ribeiro, G. M. S.; Cruz, R. S.; Stragevitch, L.; Filho, J. G. A. P.; *Microchem. J.* **2006**, *82*, 201.
9. Corgozinho, C. N. C.; Barbeira, P. J. S.; Pasa, V. M. D.; *Talanta* **2008**, *76*, 479.
10. Catharino, R. R.; Milagre, H. M. S.; Saraiva, A. S.; Garcia, C. M.; Schuchardt, U.; Eberlin, M. N.; *Energy Fuels* **2007**, *21*, 3698.
11. Eide, I.; Zahlse, K.; *Energy Fuels* **2007**, *21*, 3702.
12. Prates, R. G. D.; Augusti, R.; Fortes, I. C. P.; *Energy Fuels* **2010**, *24*, 3183.