

## CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES AMOSTRAS DE BIOCOMBUSTÍVEIS EM FUNÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Daniel Lima<sup>1</sup>; Madson Moreira Nascimento<sup>2</sup>; Lilian Lefol Nani Guarieiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia Química; Trabalho de pesquisa de iniciação científica – CNPq; daniel.lima@aln.senaicimatec.edu.br

<sup>2</sup> Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador - BA; lilian.guarieiro@fieb.org.br

### RESUMO

O presente teve como objetivo avaliar a qualidade de biocombustíveis (óleo vegetal hidrotratado - HVO, o etanol de primeira geração - 1G e o etanol de segunda geração - 2G) em função do teor de compostos orgânicos voláteis (COV). Os COV foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas. Como resultado foi observado que o HVO exibiu uma variedade de COV, predominantemente hidrocarbonetos saturados e insaturados de C<sub>6</sub> a C<sub>9</sub>, álcoois e ésteres, o etanol 1G revelou a presença de compostos aromáticos não típicos do seu processo de produção, sugerindo contaminação durante o transporte ou armazenamento em tanques previamente usados para transporte de gasolina ou diesel. Por outro lado, o etanol 2G mostrou-se mais puro, com apenas traços de 1,1-dioxietano, este último característico da destilação de biomassa. Esses resultados ressaltam a importância do controle de qualidade e do monitoramento das condições de armazenamento para garantir a integridade dos biocombustíveis.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sustentabilidade; Energia; SPME, GC-MS.

### 1. INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis são combustíveis considerados renováveis, com uma capacidade de reposição muito maior do que as observadas para combustíveis fósseis. Além disso, estes combustíveis contribuem para redução da emissão de compostos orgânicos tóxicos e do material particulado (MP) fino, que pode ser inalado e causar problemas no trato respiratório.<sup>1,2</sup>

O etanol é o biocombustível mais comum, sendo seguido do biodiesel e do biogás. Alguns estudos mostraram que a adição de biocombustíveis em misturas com diesel ou gasolina leva a uma redução significativa nas emissões de MP e compostos policíclicos aromáticos e derivados nitrados e oxigenados.<sup>1,3</sup> No entanto, são escassos os estudos avaliando a qualidade destes biocombustíveis, principalmente no que se refere a presença de compostos orgânicos voláteis, que não fazem parte da cadeia produtiva, tais como monoaromáticos (BTEX), naftalenos e alcanos de cadeia curta (<C<sub>20</sub>). Essas informações são essenciais para entender a real contribuição da adição de biocombustíveis em misturas contendo diesel/gasolina na redução das emissões de poluentes orgânicos. Diante do exposto, esse trabalho teve como objetivo avaliar o perfil de COV em amostras de diferentes biocombustíveis empregando-se a técnica de SPME/HS-GC-MS.

### 2. METODOLOGIA

Um total de três amostras de biocombustíveis foram avaliadas: HVO, etanol 1G e 2G. As amostras de HVO e etanol 2G foram gentilmente cedidas por uma empresa parceira. As amostras de etanol 1G foram coletadas em diferentes postos de combustível na Cidade de Salvador, Bahia, Brasil. Para a extração dos compostos voláteis, uma massa de aproximadamente 2,0000 g de cada amostra foi pesada em balança analítica diretamente em frascos de vidro de headspace de 20 mL, com tampa rosqueável e septo de silicone. Em seguida, as amostras foram aquecidas em um bloco de aquecimento de aço inox durante 10 minutos a 90°C, seguindo a metodologia descrita por Anyakudo, Adams e Schepdael<sup>4</sup>. Os compostos voláteis foram concentrados em uma fibra de SPME com Holder manual, composta de 100 % PDMS com 100 µm de espessura (Supelco, EUA). Para fins de controle de qualidade foram preparados brancos analíticos com água ultrapura seguindo-se a mesma metodologia utilizada para as amostras de biocombustíveis. Os COV detectados nos brancos não foram considerados na avaliação dos resultados.

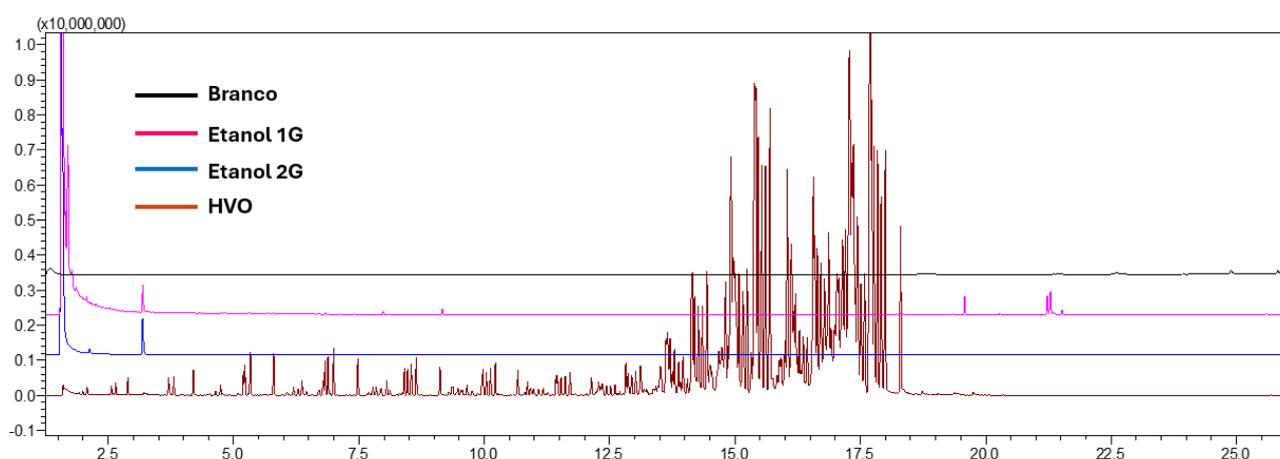
A separação e identificação dos compostos foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas modelo QP2010 SE (Shimadzu, Kyoto, Japão), equipado com coluna capilar DB-5MS (30 m x 0,25 mm I.D. x 0,25 µm espessura de filme). A aquisição de dados foi conduzida em modo Full Scan, varrendo uma faixa de massas de 45 a 400 Da. A temperatura inicial foi de 40°C, durante 1 minuto, então aumentada para 245°C a uma taxa de 10°C/min e permaneceu durante 2 minutos totalizando 26,17 minutos de corrida (ANYAKUDO, ADAMS E SCHEPDAEL; 2018). O hélio ultrapuro foi utilizado como o gás de arraste a uma vazão constante de 1,0 mL/min. O modo de injeção foi o split a 250°C. A identificação dos

análise foi realizada considerando-se o tempo de retenção dos compostos na amostra, perfil de fragmentação obtido pelo espectro de massas e comparação de espectros através do banco de dados da biblioteca NIST80 (NIST, USA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

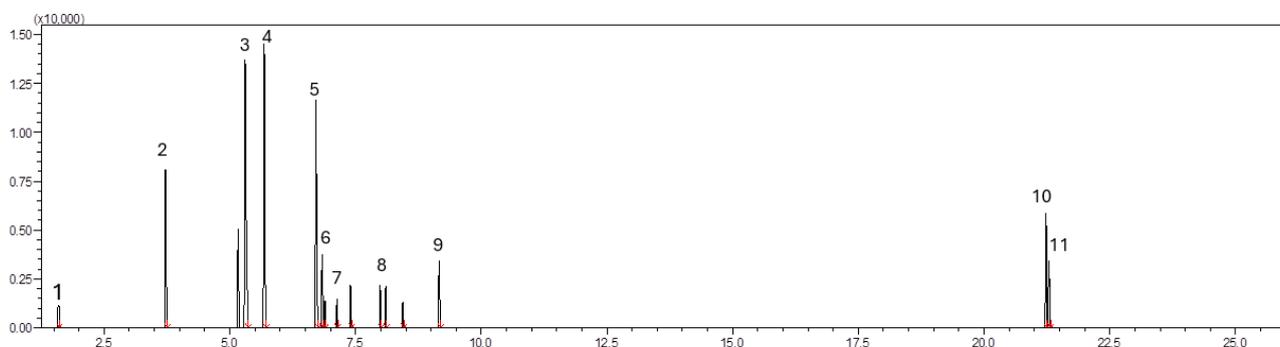
Os resultados das análises das amostras de biocombustíveis podem ser vistos no cromatograma da Figura 1. A sobreposição dos cromatogramas de cada amostra analisada relevou que o HVO se destacou devido a presença de vários COV detectados. No entanto, uma avaliação detalhada dos espectros de massa obtido da fragmentação dos compostos detectados nessa amostra indicou que a maioria dos compostos identificados foram hidrocarbonetos saturados e insaturados, compreendendo a fração de C<sub>6</sub> a C<sub>9</sub>, além de álcoois e ésteres. Não foram detectados BTEX e compostos policíclicos aromáticos, característicos de combustíveis fósseis.

Figura 1. Cromatograma obtido da análise das amostras de biocombustíveis por SPME/HS-GC-MS.



Em contrapartida, a amostra de etanol 1G coletada em um posto de combustível, embora tenha exibido uma quantidade menor de substâncias detectadas, apresentou em sua composição a presença de compostos monoaromáticos, tais como benzeno, cumeno, tolueno, etil benzeno e xileno, além de hidrocarbonetos cíclicos e ésteres de cadeia longa (Figura 2). Levando-se em consideração que estes COV não fazem parte do processo produtivo do etanol 1G, que envolve etapas de fermentação e destilação, suspeitou-se que estes compostos tenham sido incorporados ao etanol 1G durante as operações de transportes em tanques contaminados com gasolina ou diesel, ou durante o armazenamento. Os resultados mostrados na Tabela 1 indicaram que COV monoaromáticos como tolueno, etil benzeno e *p*-xileno representaram mais de 50 % da composição total da amostra em área de pico.

Figura 2. Cromatograma obtido em modo *Scan* da injeção de uma amostra de etanol 1G no GC-MS.



[1] etanol, [2] tolueno, [3] *p*-xileno, [4] etil benzeno, [5] fenilacetaldéido, [6] Cumeno, [7] 1,2,3-trimetilbenzeno, [8] Bicyclopentadieno, [9] Tetrahidrodiciclopentadieno, [10] Octadecadienoato de metila, [11] Cis-9-octadecenoato de metila.

Em relação a amostra de etanol 2G, observou-se um perfil muito similar ao branco (somente água ultrapura), exceto pela detecção do etanol e de um outro pico identificado como 1,1-dioxetano, o qual é formado durante processos de destilação de biomassa. Deste modo, observou-se que a amostra de etanol 2G distinguiu-se das demais amostras de biocombustíveis devido ao seu baixo teor de impurezas.

Tabela 1. Principais COV detectados na amostra de etanol 1G.

Tr	Etanol 1G	Fórmula	Similaridade	Area de pico	Percentual (%)
1.59	Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	97	2005	1.7
3.72	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	12328	10.2
5.30	p-xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	86	26786	22.1
5.68	etil benzeno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	90	23252	19.2
6.71	fenilacetaldéido	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	91	18752	15.5
6.83	Cumeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	90	5495	4.5
7.40	1,2,3-trimetilbenzeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	90	2600	2.1
7.98	Biciclopentadieno	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	94	3031	2.5
9.16	Tetrahidrociclopentadieno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	95	5020	4.1
21.23	Octadecadienoato de metila	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	96	8742	7.2
21.28	Cis-9-octadecenoato de metila	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	93	5743	4.7
-	Outros	-	-	7452	6.1
-	Total	-	-	121206	100

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise do perfil de diferentes biocombustíveis, considerando a presença de compostos orgânicos voláteis, revelou que a amostra de etanol 2G exibiu uma pureza superior em comparação às amostras de HVO e etanol 1G. Contudo, os compostos voláteis identificados no HVO limitaram-se a hidrocarbonetos e ésteres típicos do seu processo de produção. Por outro lado, a amostra de etanol 1G, obtida em um posto de abastecimento, mostrou indícios experimentais de uma possível contaminação por hidrocarbonetos monoaromáticos, sugerindo uma possível contaminação cruzada com combustíveis fósseis durante o transporte em caminhões-tanque..

#### Agradecimentos

SENAI-CIMATEC; FAPESB, PRH27.1 ANP/FINEP, CNPq..

#### 5. REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup>PAIM, J. N. *et al.* Emissions of PAHs, Nitro-PAHs and Quinones (Oxy-PAHs) Associated to PM1.0 and PM2.5 Emitted by a Diesel Engine Fueled with Diesel-Biodiesel-Ethanol Blends. *Atmosphere*, v. 14, n. 4, 1 abr. 2023.
- <sup>2</sup>PINTO, A. C. *et al.* Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 16, n. 6B, p. 1313–1330, 2005. Disponível em: <www.scielo.br,>.
- <sup>3</sup>ARMAS, O.; GARCÍA-CONTRERAS, R.; RAMOS, Á. Pollutant emissions from engine starting with ethanol and butanol diesel blends. *Fuel Processing Technology*, v. 100, p. 63–72, 2012.
- <sup>4</sup>ANYAKUDO, F.; ADAMS, E.; VAN SCHEPDAEL, A. Analysis of volatile organic compounds in fuel oil by headspace GC-MS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 98, n. 4, p. 323–337, 16 mar. 2018.

