

## AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ETANOL EM FUNÇÃO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E HIDROCARBONETOS SATURADOS

**Madson Moreira Nascimento**<sup>1,2,3</sup>; Melise Lemos Nascimento<sup>4</sup>; Hamilton Cardoso<sup>2</sup>; Jailson Bittencourt de Andrade<sup>2,3</sup>; Lilian Lefol Nani Guarieiro<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Bolsista; Projetos internos – SENAI CIMATEC; madson.nascimento@fbter.org.br

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

<sup>3</sup> INCT em Energia e Ambiente; Salvador-BA; jailsondeandrade@gmail.com

<sup>4</sup> Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente; melise.lemos@gmail.com

### RESUMO

O etanol é um dos principais biocombustíveis utilizados no setor automotivo. Nas últimas décadas, o número de trabalhos envolvendo o estudo do efeito da adição de etanol em combustíveis fósseis, como gasolina e diesel, cresceu significativamente. No presente trabalho, métodos estatísticos de reconhecimento de padrões foram utilizados para avaliar a qualidade de amostras de etanol de primeira (1G) e de segunda geração (2G), em função da presença de contaminantes orgânicos, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), *n*-alcanos (C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>) e compostos orgânicos voláteis (COV), incorporados ao etanol principalmente em etapas de transporte deste biocombustível. A identificação e quantificação dos analitos foi realizada por GC-MS. A análise de componentes principais e de agrupando hierárquico foi utilizada na identificação de possíveis correlações entre variáveis e amostras. Como resultado, observou-se uma clara distinção entre amostras de etanol 1G coletadas em postos de combustível de amostras de etanol 1G de uso doméstico e etanol 2G.

**PALAVRAS-CHAVE:** Etanol; Contaminantes; HPA; Etanol 2G.

### 1. INTRODUÇÃO

O etanol é mundialmente conhecido por ser um biocombustível sustentável, uma vez que ele é oriundo de fontes renováveis. Nas últimas décadas, um número considerável de trabalhos publicados tem mostrado vantagens no uso do etanol em misturas com gasolina e diesel, principalmente na redução da emissão de material particulado (MP) e de substâncias potencialmente tóxicas associadas ao MP.<sup>1,2</sup>

A qualidade do etanol utilizado como biocombustível pode ser afetada devido a contaminação com compostos orgânicos (marcadores de combustíveis fósseis), principalmente durante o transporte em tanques contendo resíduos de gasolina ou diesel.<sup>3</sup> No entanto, estudos focados na avaliação da qualidade do etanol utilizado como biocombustível ainda são escassos. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a ocorrência e as concentrações de marcadores de combustíveis fósseis, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, hidrocarbonetos saturados (C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>) e compostos orgânicos voláteis (VOCs), em amostras de etanol 1G e etanol 2G, utilizando-se técnicas de reconhecimento de padrões. Uma análise de componentes principais (PCA) e de agrupamento hierárquico (HCA) foi empregada na avaliação de tendências, similaridade e formação de grupos entre as amostras em função dos marcadores orgânicos investigados.

### 2. METODOLOGIA

Todos os solventes utilizados neste estudo foram de grau HPLC/espectroscópico. As soluções de trabalho contendo 16 HPA foram preparadas na concentração analítica de 1,00 mg L<sup>-1</sup> em metanol, partindo-se de uma solução concentrada na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> (EPA 525 PAH Mix A). Uma alíquota dos padrões certificados (1000 mg L<sup>-1</sup>) contendo uma mistura de *n*-alcanos saturados de cadeia C<sub>7</sub> a C<sub>40</sub> foi diluída em *n*-hexano visando obter uma solução de concentração de 1 mg L<sup>-1</sup>.

Um total de 11 amostras de etanol foram adquiridas. Deste total, seis amostras de etanol 1G foram coletadas nos principais postos de combustível da cidade de Salvador, Bahia, Brasil, e quatro em supermercados (etanol hidratado), enquanto uma amostra etanol 2G foi gentilmente cedida pela empresa GRAMBIO, totalizando 11 amostras.

A determinação dos COV avaliados foi realizada através de um cromatógrafo a gás com detecção por espectrometria de massas (GC-MS QP2010-Ultra, Shimadzu, Japão). Os detalhes dos parâmetros cromatográficos e espectrométricos utilizados nas análises das amostras podem ser consultados nos trabalhos publicados por Paim et al.<sup>1</sup> e Bahia et al.<sup>5</sup> Para determinação de HPA, e *n*-alcanos, 3 mL da amostra de etanol foi transferida para um *vial* de 5 mL com tampa, seguido de agitação em vortex por 1 min na

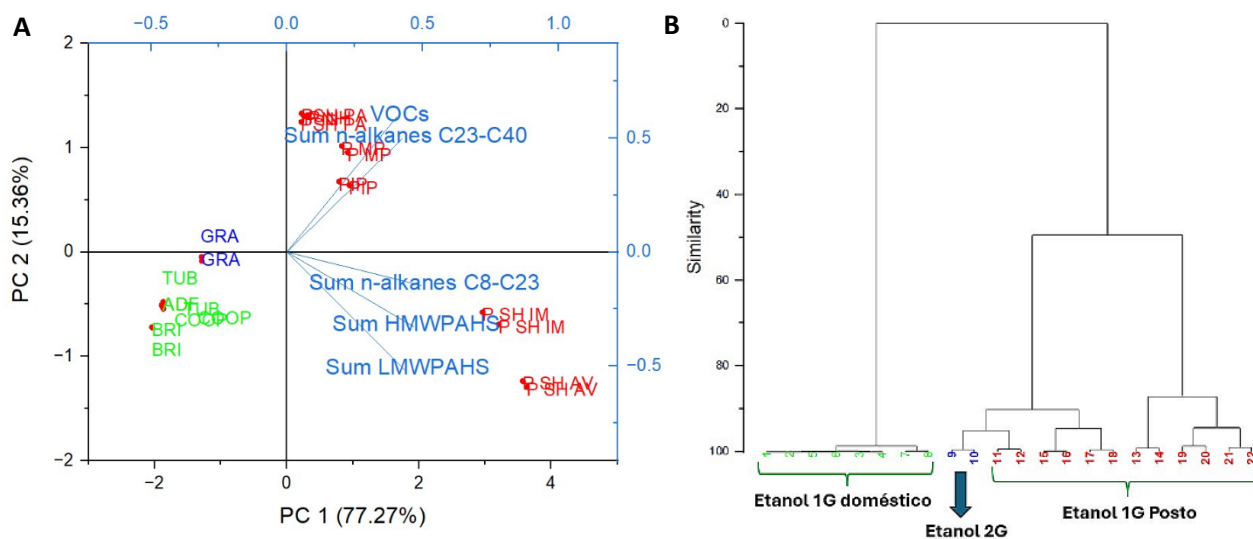
presença de sulfato de sódio. Em seguida, a amostra foi filtrada (filtro de membrana 0.45  $\mu\text{m}$ ) e concentrada em fluxo brando de nitrogênio para um volume de 500  $\mu\text{L}$ . O conteúdo foi transferido para um vial âmbar de 2 mL com *insert* de 250  $\mu\text{L}$  e injetado no GC-MS. A caracterização das amostras em função da presença de COV foi realizada utilizando-se a técnica de headspace estático (HS/GC-MS), seguindo-se a metodologia publicada por Anyakudo, Adams e Schepdael (2018)<sup>4</sup>. Para identificação dos compostos, utilizou-se o modo de aquisição de dados em “Full Scan”. Os compostos foram identificados avaliando-se o seu perfil de fragmentação e comparando-se os espectros de massas obtidos experimentalmente com aqueles disponíveis no banco de dados da biblioteca NIST80 (Maryland, EUA).

Para análise de componentes principais (PCA) e agrupamento hierárquico (HCA), foram utilizadas as concentrações dos HPA, *n*-alcanos e o número de COV identificados para montar uma matriz de 22 x 6, ou seja, 22 casos ou amostras dispostas em linhas e 6 variáveis (compostos) dispostas em colunas. Os critérios para extração das PCs foram baseados na avaliação da matriz de correlação, teste *scree* e autovalor  $\geq 1$ . Para a análise de agrupamento hierárquico, utilizou-se o método de Ward com distância euclidiana.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos da análise das amostras de etanol mostraram que somente nas amostras de etanol 1G coletadas em postos de gasolina foram encontradas concentrações significativas de HPA, *n*-alcanos (C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>), além da presença de COV, incluindo ésteres, alcanos de baixa massa molar, cicloalcanos, alcenos e alcinos. As concentrações de HPAs e *n*-alcanos variaram de 0,9 ng mL<sup>-1</sup> a 220 ng mL<sup>-1</sup> e 0,85  $\mu\text{g mL}^{-1}$  a 6,44  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , respectivamente. Em contrapartida, a amostra de etanol 2G apresentou somente concentrações de *n*-alcanos na fração mais leve - englobando as cadeias carbônicas de C<sub>8</sub> a C<sub>23</sub> – cujas concentrações variaram de 0,84  $\mu\text{g mL}^{-1}$  (C<sub>9</sub>) a 6,87  $\mu\text{g mL}^{-1}$  (C<sub>12</sub>).

A PCA e HCA foi empregada visando reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados, além de avaliar as principais correlações entre as variáveis e as amostras. Com base no teste *scree*, observou-se que as duas primeiras componentes principais acumularam mais de 90 % da variância do conjunto de dados.



**Figura 1.** Análise exploratória aplicada na classificação das amostras de etanol em função da presença de HPA, *n*-alcanos e COV. A) teste *scree* para seleção das PCs, B) gráfico *biplot* 3D PC1 x PC2 e C) análise de agrupamento hierárquico.

O gráfico de pesos PC1 x PC2 da Figura 1B mostra a distribuição dos fatores (compostos) avaliados. A PC1 foi a componente que apresentou a maior descrição da variância dos dados (77.3%) e os fatores que mais contribuíram para esta PC foram os HPAs de baixa massa molar (LMW) e os HPAs de elevada massa molar (HMW), bem como os alcanos de cadeia curta (C<sub>8</sub>-C<sub>23</sub>). Os *n*-alcanos de cadeia carbônica longa (C<sub>24</sub>-C<sub>40</sub>) e os COV apresentaram pesos elevados em PC2.

De modo geral, foi observado que as amostras de etanol de uso doméstico adquiridas em farmácia (cor verde) e etanol 2G foram claramente distinguidas das amostras de etanol coletadas em postos de combustível (vermelho). As amostras de etanol 1G coletadas em postos de combustível se destacaram devido às elevadas concentrações de HPA, *n*-alcanos de cadeia curta (C<sub>8</sub>-C<sub>23</sub>) e do número de COV identificados,

os quais são considerados contaminantes orgânicos característicos de fontes petrogênicas, como gasolina ou diesel.

O dendrograma obtido a partir da análise hierárquica corrobora o que foi observado na análise da PCA e mostra como as amostras se correlacionam em função da similaridade em sua composição química (Figura 1C). As amostras de etanol de farmácia foram todas agrupadas em um único grupo em função da ausência de contaminantes orgânicos. A amostra de etanol 2G foi classificada juntamente com uma amostra de etanol 1G coletada em posto de combustível, principalmente devido a elevada concentração de *n*-alcanos de cadeia carbônica curta (C<sub>8</sub>-C<sub>25</sub>), uma vez que não foram encontrados HPAs e VOCs nessa amostra. Em contrapartida, observou-se que as amostras de etanol 1G de posto de gasolina apresentaram um perfil bem distinto das amostras de etanol doméstico e 2G. Essas amostras foram classificadas em um grande grupo em função das concentrações elevadas de contaminantes como HPAs, *n*-alcanos e voláteis. Em razão destes contaminantes não serem encontrados naturalmente no etanol 1G produzido a partir da fermentação da cana-de-açúcar, uma possível hipótese é que o transporte do etanol 1G até os postos de combustível seja realizado no mesmo caminhão que transporta gasolina ou diesel.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de técnicas estatísticas de reconhecimento de padrões, como PCA e HCA mostrou-se efetiva na classificação de amostras de etanol contaminadas com marcadores de combustíveis fósseis, principalmente HPA, *n*-alcanos e COV. De modo geral, as amostras de etanol 1G de uso doméstico e etanol 2G mostraram-se isentas de contaminação por derivados de petróleo, enquanto as amostras de etanol 1G coletadas em postos de combustível apresentaram evidências convincentes de contaminação, possivelmente durante o transporte em caminhões-tanque.

#### Agradecimentos

SENAI-CIMATEC, INCT de Energia e Ambiente, CAPES, FAPESB, CNPq, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH 27.1), à FINEP, gestora do programa, ao SENAI CIMATEC e projeto Kirimurê.

#### 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>HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. Ethanol-diesel fuel blends - A review. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 3, p. 277–285, 2005.
- <sup>3</sup>BELICANTA; J. ALCHORNE, J. A.; DA SILVA, M. T. The brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality, and distribution logistics. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 33, n. 4, pp. 1091 - 1102, 2016.
- <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.
- <sup>5</sup>BAHIA, P. V. B. *et al.* Microscale solid-liquid extraction: A green alternative for determination of *n*-alkanes in sediments. *Journal of Chromatography A*. v. 1685, 2022, 463635.