DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS SIMPLES E RÁPIDOS PARA O CONTROLE DE QUALIDADE DE BLENDAS DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS EMPREGANDO RMN DE BAIXO CAMPO

M.H.M. Killner[1], A.S. Carvalho[1], J.J.R. Rohwedder[2], L.A. Colnago[1]

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
killner.mario@gmail.com, scarvalho.andre@gmail.com, luiz.colnago@embrapa.br
(2) Instituto de Química, UNICAMP, Rua Monteiro Lobato s/n, 13083-970, Campinas, SP,
jarbas@iqm.unicamp.br

Resumo: O presente trabalho demonstra algumas aplicações da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^{1}H) de baixo campo (média e baixa resolução) na determinação de parâmetros de qualidade de misturas de combustíveis fósseis e biocombustíveis, através da determinação do teor de etanol em gasolina e biodiesel em diesel. Os resultados encontrados demonstram o grande potencial de aplicação das técnicas de RMN ^{1}H de baixo campo para a determinação rápida e *in situ* (para atividades de fiscalização) de parâmetros de qualidade dos combustíveis empregados atualmente no Brasil.

Palavras-chave: RMN ^{1}H, baixo campo, biocombustíveis.

DEVELOPMENT OF SIMPLE AND FAST METHODS FOR QUALITY CONTROL OF FUELS (BLEND OF FOSSIL FUELS AND BIOFUELS) USING LOW-FIELD NMR

Abstract: The present paper demonstrates some applications of low-field Proton Nuclear Magnetic Resonance (^{1}H NMR) on the determination of quality parameters of fuels, specifically for blends of fuels used in Brazil such as gasoline/ethanol and diesel/biodiesel. The found results reveal the great potential of the low-field ^{1}H NMR techniques for the quality control of fuels used in Brazil, highlighting the fastness and possibility of *in situ* measurements.

Keywords: ^{1}H NMR, low-field, biofuels.

1. Introdução

O contínuo crescimento da demanda mundial por combustíveis juntamente com a aprovação de regulamentações mais restritivas referentes à qualidade dos combustíveis, visando minimizar os impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, corroboram com a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias analíticas aplicáveis aos combustíveis derivados do petróleo, bem como para a nova matriz energética dos biocombustíveis, que está em franca expansão no Brasil (MILAZZO et al., 2013), fortemente acelerada na última década. Dentro desse mercado, o biodiesel, produzido através de óleos vegetais, juntamente com o etanol são os dois combustíveis mundialmente mais utilizados como aditivos ou como substituintes aos combustíveis fósseis derivados do petróleo.

O Brasil, por ser um dos líderes mundiais na produção de biocombustíveis, necessita fortemente do desenvolvimento de novas técnicas e métodos analíticos que acompanhem o crescimento do setor. Além disso, os países desenvolvidos, por não possuírem uma produção significativa deste tipo de combustíveis na sua matriz energética, empreenderão poucos esforços no desenvolvimento de instrumentação analítica dedicada ao setor de biocombustíveis. É importante que ocorra um avanço tecnológico na área de desenvolvimento de métodos analíticos visando atender a realidade nacional dos insumos aqui utilizados e dos seus produtos e misturas, que em muitos casos, apresentam peculiaridades não observadas em outros países. Este desenvolvimento deve trazer benefícios diretos para a sociedade uma vez que deve contribuir para as melhorias nas áreas de produção, determinação de parâmetros de qualidade e fiscalização, tornando a indústria nacional mais competitiva, protegendo os consumidores e os cofres públicos e reduzindo os impactos ambientais.

Nesse sentido, o presente trabalho demonstra o potencial de aplicação da espectroscopia de RMN de baixo campo para a determinação de alguns parâmetros de qualidade de gasolina e diesel, através da determinação do teor de etanol em gasolina e biodiesel em diesel.

1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de baixo campo

O termo Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo é utilizado para classificar a utilização da Espectroscopia de RMN com campos magnéticos inferiores a 2 T, o que corresponde a uma frequência de ressonância de *Larmor* para o ^{1}H igual a 85 MHz. Dentro da definição de espectroscopia de RMN de Baixo Campo existe ainda a subdivisão entre Espectroscopia no Domínio do Tempo, DT-NMR do inglês *Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance*, que compreende a faixa de 2 a 85 MHz para a frequência de ressonância do próton) e Espectroscopia de Média Resolução (MR-NMR, do inglês *Medium-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*), que compreende a faixa de 10 a 85 MHz, para a frequência de ressonância do próton (DALITZ et al., 2012).

As aplicações típicas da Espectroscopia no Domínio do Tempo são a Relaxometria e Difusometria, que requerem muito menos homogeneidade do campo magnético (B_0) e baixo custo de aquisição da instrumentação necessária no desenvolvimento da técnica.

Diferentemente, a Espectroscopia de Média Resolução é usualmente empregada no monitoramento de processos, onde vantagens da técnica de DT-NMR como robustez, rapidez e baixo custo são combinadas com as da técnica de RMN de Alto Campo (também conhecida como RMN de Alta Resolução) como alta homogeneidade do campo magnético (B_0), o que permite seu emprego também em estudos estruturais.

2. Materiais e Métodos

As amostras de gasolina com diferente teores de álcool foram preparadas a partir de uma amostra de gasolina A, fornecida pela refinaria REPLAN, a partir da adição de diferentes quantidades de etanol anidro (grau P.A.).

As amostras de diesel/biodiesel com diferente teores de biodiesel foram preparadas a partir de uma amostra de diesel mineral, fornecida pela refinaria REPLAN, a partir da adição de diferentes quantidades de biodiesel de soja (tanto para ésteres etílicos como metílicos).

Para as medidas de MR-RMN ^{1}H foi empregado um espectrômetro de RMN de bancada (*Spinsolve*, Magritek GmbH) com campo magnético de 1 T (42 MHz para a frequência de Larmor do ^{1}H) e homogeneidade do campo magnético melhor que 0,04 ppm para a região da amostra.

Para as medidas de DT-NMR ^{1}H foi utilizado um sensor magnético unilateral construído com peças de NdFeB, como descrito em CABEÇA et al. (2011). Para o controle do sensor foi utilizado um console *CAT-100* (Tecmag), um amplificador de potência *3205 AMT* e em pré-amplificador *Miteq AU 1114*. A frequência de ressonância empregada nas medidas foi de 16,5 MHz. As análises foram realizadas com uma sequência de pulsos CPMG empregando larguras de pulso de 2 μs, τ = 200 μs, tempo de aquisição de 64 μs, 1000 ecos, tempo de reciclagem de 0,5 s e 500 scans.

3. Resultados e Discussão

3.1. Determinação do teor de álcool em amostras de gasolina

A determinação do teor de álcool etílico anidro presente em amostras de gasolina foram realizadas empregando o espectrômetro de RMN de bancada e também o sensor magnético unilateral para medidas de DT-NMR.

A Figura 1 mostra alguns espectros de MR-RMN ^{1}H obtidos para diferentes amostras de gasolina empregadas na construção da curva de calibração. As determinações foram realizadas diretamente empregando o valor da área sobre o pico dos prótons etilênicos do álcool dividido pela área total do espectro.

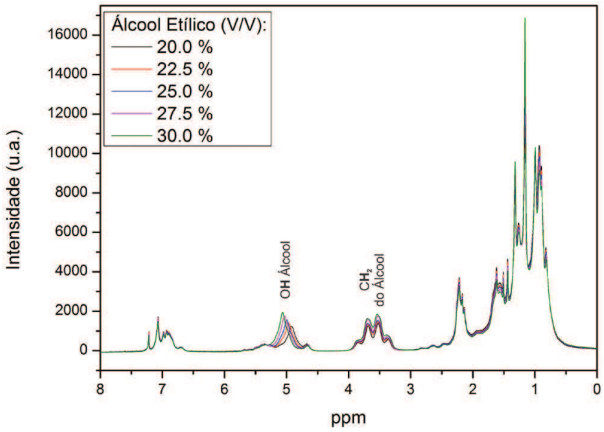

Figura 1. Espectros de MR-RMN ^{1}H de diferentes amostras de gasolina, contendo diferentes teores de álcool etílico.

Para a construção de uma curva de calibração, para a determinação dos teores de álcool etílico em gasolina empregando as medidas de DT-NMR, foram utilizados os valores de T2, obtidos pela aplicação das sequências CPMG às amostras de gasolina posicionadas sob o sensor magnético. A Figura 2 mostra os dois instrumentos empregados na determinação do teor de álcool em gasolina utilizados neste estudo.

Ambas as curvas de calibração (empregando MR-RMN ^{1}H e TD-RMN ^{1}H) apresentaram coeficientes de correlação (R^2) maiores que 0,99 para a faixa de concentração de álcool estudada (10 a 30 % V/V). Apesar do espectrômetro de bancada (*Spinsolve*) apresentar um tempo de medida menor que o sensor magnético unilateral (1 minuto e 6 minutos, respectivamente) o sensor magnético unilateral mostra-se mais apropriado para medidas de fiscalização *in situ*, uma vez que, suas dimensões são bastante reduzidas (12 cm x 12 cm x 5 cm) e que o sensor dispensa a necessidade de porta amostras especiais como tubos de vidro, uma vez que a medida é realizada apenas com o contato do sensor com o recipiente que contém a amostra, além de apresentar um custo inúmeras vezes menor.

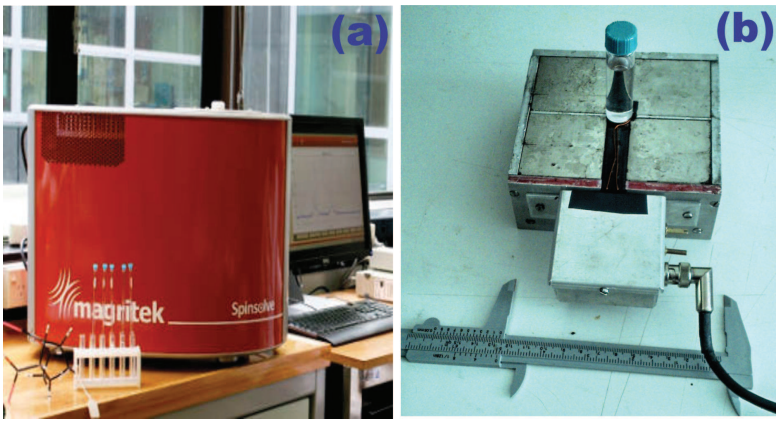

Figura 2. Instrumentos empregados para a aquisição dos espectros de RMN ^{1}H, onde: (a) espectrômetro de bancada Spinsolve e (b) sensor magnético unilateral.

3.2. Determinação do teor de biodiesel em diesel

O espectrômetro de RMN de bancada foi também empregado para a determinação rápida do teor de biodiesel em diesel. Para isso, uma curva de calibração empregando a integral dos prótons metoxílicos do biodiesel foi construída na faixa de 2% a 10% (V/V) de biodiesel em diesel. O coeficiente de correlação (R^2) determinado para a curva construída foi maior que 0,99, o que indica o grande potencial de aplicação do método para a medida rápida do teor de biodiesel em diesel.

Além da determinação rápida do teor de biodiesel em diesel, o emprego do espectrômetro de bancada *Spinsolve* possibilita, devido à alta resolução espectral, a discriminação rápida entre ésteres metílicos e etílicos que podem ser adicionados ao diesel, o que é de extrema importância principalmente no Brasil, onde a disponibilidade de etanol para a produção de biodiesel é maior. A Figura 3 mostra cinco espectros de diesel contendo diferentes teores de ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos onde é notória a distinção entre os dois diferentes tipos de biodiesel, possibilitada pela identificação dos sinais dos prótons metoxílicos, presentes apenas em ésteres metílicos e prótons etoxílicos, presentes apenas em ésteres etílicos.

4. Conclusões

O trabalho desenvolvido demonstra o grande potencial de aplicação das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear, de baixo campo, na determinação de álcool em gasolina e biodiesel em diesel, que são dois parâmetros de qualidade importantes para o monitoramento da qualidade de combustíveis empregados no Brasil. As determinações, para ambas as técnicas, são rápidas e dispensam o pré-tratamento das amostras além de não utilizarem solventes deuterados para sua aplicação, o que é comum na utilização da espectroscopia de RMN.

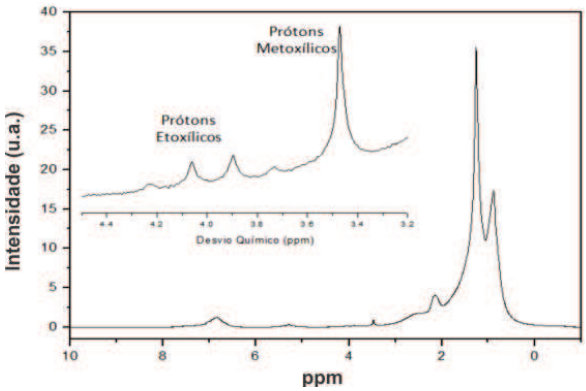

Figura 3. Espectro de MR-RMN ^{1}H de baixo campo adquirido de uma amostra de diesel B4 para ésteres metílicos e B5 para ésteres etílicos. O gráfico inserido destaca os prótons metoxílicos (em 3,46 ppm) dos ésteres metílicos e prótons etoxílicos (em 4,00 ppm) dos ésteres etílicos.

Como etapa futura no desenvolvimento do trabalho pretende-se avaliar as técnicas aqui demostradas na determinação do teor de álcool etílico em gasolina e biodiesel em diesel para amostras comerciais coletadas em diferentes regiões do Brasil.

Deve-se salientar que o sensor unilateral apresenta um grande potencial para medidas *in situ*, o que viabiliza sua aplicação em inspeções de fiscalização diretamente nos postos revendedores de gasolina, além de apresentar um custo instrumental algumas vezes menores quando comparado ao espectrômetro de média resolução.

Outra virtude na utilização do espectrômetro de bancada é a possibilidade de discriminação entre ésteres metílicos e etílicos de biodiesel presentes no diesel, o que não é facilmente realizado pela técnica analítica de referência empregada hoje nos laboratórios de fiscalização de combustíveis (infravermelho médio, MIR).

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer à FAPESP pela bolsa de pós-doutoramento concedida a Mario Henrique M. Killner (processo FAPESP 2013/25802-2).

Referências

Cabeça, L. F.; Marconcini, L. V.; Mambrini, G. P.; Azeredo, R. B. V.; Colnago, L. A.; Monitoring the Transesterification Reaction Used in Biodiesel Production, with a Low Cost Unilateral Nuclear Magnetic Resonance Sensor. Energy & Fuels, v. 25, p. 2696-2701, 2011.

Dalitz, F.; Cudaj, M.; Maiwald, M.; Guthausen, G.; Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, v. 60, p. 52–70, 2012.

Milazzo, M.F.; Spina, F.; Cavallaro, S.; Bart, J.C.J.; Sustainable soy biodiesel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 27, p. 806-852, 2013.