

## Quantificação e identificação química do agente de redução de NOx AdBlue (AUS32) usando ATR-FTIR

Benefícios do FTIR Agilent Cary 630 para realizar medições de líquidos de forma fácil, rápida e confiável



### Autores

Geethika Weragoda,  
Wesam Alwan e  
Fabian Zieschang  
Agilent Technologies, Inc.

### Resumo

O espectrômetro FTIR Agilent Cary 630 é um instrumento simples e fácil de usar para a análise de AdBlue comercial. Neste estudo, um FTIR Cary 630 equipado com o módulo ATR de diamante de reflexão simples foi utilizado para a identificação de AdBlue comercial, conforme especificado na norma ISO 22241-2. O estudo foi estendido para quantificar ureia em AdBlue comercial usando uma curva de calibração linear construída com auxílio do aplicativo Agilent MicroLab Quant. A quantificação usando o FTIR oferece uma alternativa mais fácil e econômica aos métodos ISO 22241-2 para quantificações de rotina de ureia em AdBlue usando o software Agilent MicroLab FTIR.

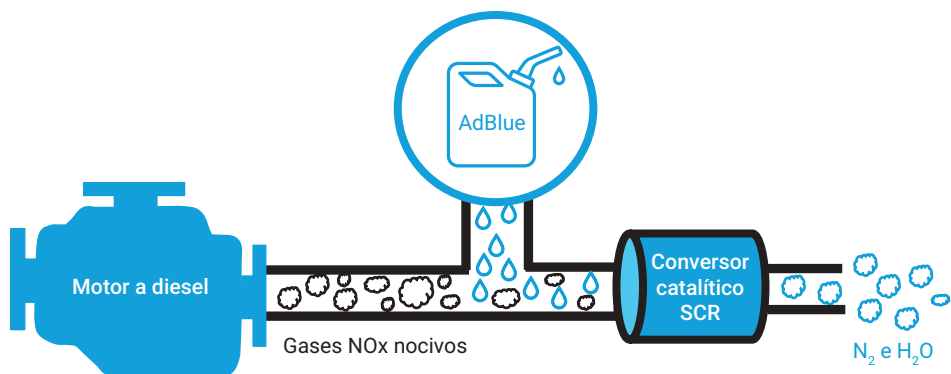
## Introdução

AdBlue é o nome comercial da solução aquosa de ureia a 32,5% p/p de alta pureza, cujas especificações de qualidade são reguladas pela norma ISO 22241. Também é conhecido como DEF (Diesel Exhaust Fluid - Fluido de escape diesel) nos EUA, ARLA32 no Brasil e sob o nome técnico AUS32 fora da Europa. Independentemente do nome, esta substância deve sempre atender às mesmas especificações. O AdBlue é usado em veículos com motores a diesel, em que a redução catalítica seletiva (SCR) é implementada. Na prática, o AdBlue é injetado no sistema de escape do motor a diesel para reduzir emissões nocivas de óxido de nitrogênio (NOx), que são prejudiciais ao meio ambiente. Durante este processo, o AdBlue é injetado no tubo de escape após o conversor catalítico SCR. Como resultado do calor, a ureia se decompõe em amônia e os gases NOx prejudiciais sofrem redução catalítica seletiva para formar gás nitrogênio e vapor de água (Figura 1).<sup>1</sup>

O AdBlue está com alta demanda e atualmente enfrenta uma escassez de ureia refinada, o principal ingrediente do AdBlue. O aumento da demanda de AdBlue acompanhou os mais rígidos padrões globais de combustível, principalmente na Europa. Portanto, é importante determinar a identidade, qualidade e características químicas do AdBlue para garantir que ele atenda aos requisitos especificados nas normas ISO 22241. Na ISO 22241-2, Anexo J, a espectroscopia FTIR é especificada como técnica analítica para a identificação de AdBlue, com concentração de ureia superior a 10% p/p. A norma ISO 22241-2 também especifica um método de combustão (Anexo B) e um método de índice de refração (Anexo C) para a quantificação do teor de ureia no AdBlue. No entanto, a aplicação desses métodos de quantificação pode ser demorada e requer produtos químicos, equipamentos de laboratório e funcionários experientes. Esta nota de aplicação explora a espectroscopia FTIR como uma alternativa mais fácil e econômica para quantificações de rotina.

A espectroscopia FTIR é uma técnica rápida e de fácil implementação que fornece informações sobre a identidade e quantidade de uma amostra. A análise FTIR requer um volume mínimo de amostra e, na maioria dos casos, não é necessário preparar a amostra ou usar consumíveis. Quando a luz é transmitida através de uma solução de ureia (AdBlue), a radiação infravermelha é absorvida e produz um espectro com picos característicos que permitem a sua identificação. Os espectros de FTIR coletados para amostras de AdBlue comercial são comparados com a solução padrão de ureia a 32,5% p/p para uma identificação rápida e fácil.

O espectrômetro FTIR Agilent Cary 630, equipado com um módulo de amostragem de reflectância total atenuada (ATR) de diamante, é adequado para analisar AdBlue comercial (Figura 2). Sendo o menor espectrômetro FTIR de bancada do mundo, o FTIR Cary 630 combina robustez, flexibilidade e alto desempenho em um design ultracompacto, ideal para análises de rotina. O FTIR Cary 630 pode ser reconfigurado rapidamente com um módulo de amostragem, sem necessidade de alinhamento por parte do usuário. O software Agilent MicroLab fornece orientações passo a passo com imagens instrutivas para orientar



**Figura 1.** O AdBlue, em conjunto com a tecnologia de redução catalítica seletiva, converte os gases NOx nocivos em gás nitrogênio e vapor de água.



**Figura 2.** Espectrômetro FTIR Agilent Cary 630 com o módulo de amostragem de reflexão total atenuada de diamante.

os usuários intuitivamente por todo o fluxo de trabalho analítico, facilitando o uso. O software usa uma abordagem baseada em métodos que permite a criação de métodos para identificação e quantificação. Os resultados são exibidos de forma simples, com resultados codificados por cores baseados em limites personalizáveis, tornando a revisão de dados rápida e intuitiva (Figura 3).

## Parte experimental

### Instrumentação

Neste estudo, foi usado o espectrômetro FTIR Agilent Cary 630 equipado com um módulo ATR de diamante de reflexão simples. Foi colocado um pequeno volume de amostra no cristal de ATR, e a aquisição dos dados foi realizada usando o software Agilent MicroLab, versão 5.7. Os parâmetros foram selecionados conforme mostrado na Tabela 1 (o cristal de ATR foi limpo com água destilada antes de cada análise).

**Tabela 1.** Parâmetros experimentais para o módulo FTIR-ATR Agilent Cary 630.

Parâmetros	Configuração
Faixa espectral	4.000 a 650* $\text{cm}^{-1}$
Varreduras do background	16
Varreduras da amostra	256
Resolução espectral	4* $\text{cm}^{-1}$

\* Especificado na ISO -22241

### Materiais e métodos

#### Parte A: Determinação da identidade do AdBlue comercial

**Preparo da solução padrão de ureia a 32,5% p/p:** A solução padrão de ureia a 32,5% p/p foi preparada em um frasco volumétrico de 10 mL dissolvendo totalmente 3,25 g de cristais de ureia (CAS 57-13-6) em água destilada.

#### Amostras para a análise:

- Solução de ureia preparada internamente com concentração de 32,5% p/p.
- Amostra de AdBlue comercial adquirida em um posto de gasolina local.

#### Parte B: Quantificação de ureia em AdBlue comercial

**Preparo de amostras padrão:** Foram preparadas dez amostras padrão de ureia (CAS 57-13-6) com concentrações conhecidas (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 60% p/p) em frascos volumétricos de 10 mL, com as diluições apropriadas. Essas amostras padrão foram usadas para criar um método de quantificação com uma curva de calibração linear construída usando o aplicativo MicroLab Quant, incluído no pacote de software Agilent MicroLab.

**Amostras de controle:** Para avaliar o método de quantificação, foram preparadas cinco amostras de ureia (CAS 57-13-6) com concentrações conhecidas (6, 12, 29, 33 e 43% p/p) como controle em frascos volumétricos de 10 mL por meio da dissolução total de cristais de ureia em água destilada nas proporções adequadas.

#### Amostras para a análise:

- Solução padrão de ureia a 32,5% p/p preparada na Parte A.
- Amostra de AdBlue comercial adquirida em um posto de gasolina local.



**Figura 3.** O software Agilent MicroLab reconhece automaticamente o módulo de amostragem conectado e aplica os parâmetros adequados. O software guia o usuário, passo a passo, pelo fluxo de trabalho analítico usando imagens instrutivas. Os resultados são codificados por cores e exibidos diretamente após a aquisição de dados, tornando a revisão de dados rápida e intuitiva.

## Resultados e discussão

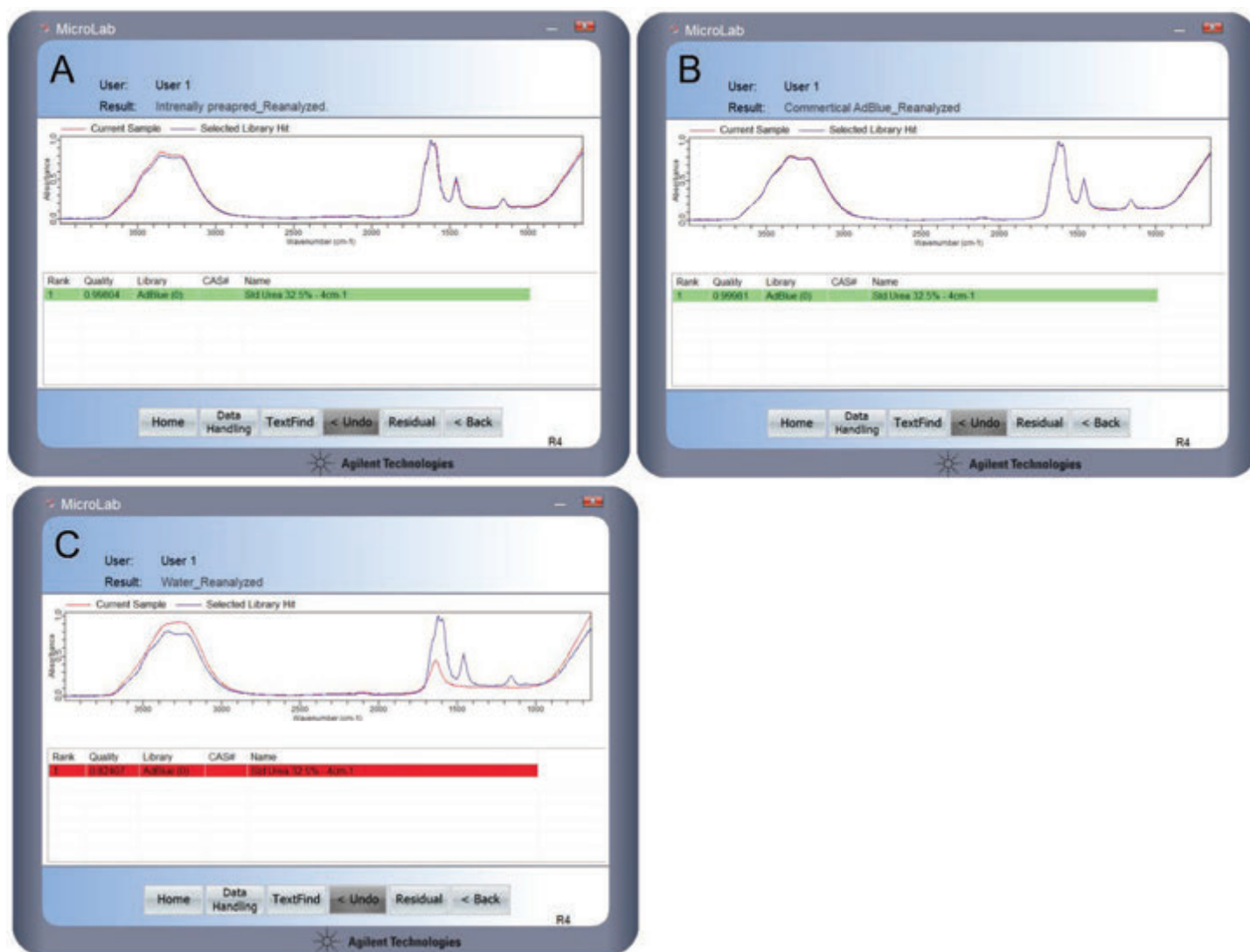
### Parte A: Determinação da identidade do AdBlue comercial

O software MicroLab guia os usuários por todo o fluxo de trabalho analítico usando imagens instrutivas e um design de fácil navegação. Foi criado um método FTIR para a identificação de rotina de soluções de AdBlue no software MicroLab, conforme especificado na norma ISO 22241-2. O método de identificação de AdBlue foi criado adicionando o espectro de FTIR da amostra padrão de ureia a 32,5% p/p em uma nova

biblioteca espectral. Usando este método, os espectros de FTIR das amostras de AdBlue comercial são comparados com a amostra de referência. Após a aquisição de dados, o software automaticamente faz a comparação da biblioteca e calcula o Índice de qualidade de correspondência (HQI) para cada amostra. O HQI indica quão bem o espectro medido corresponde ao espectro de referência da biblioteca. Então, o HQI pode ser usado como critério de aprovação/reprovação. Os usuários podem definir limites de codificação de cores e o software aplica automaticamente a identificação.

Isso permite uma fácil interpretação e identificação de amostras fora do espectro. As amostras identificadas com alta confiança são exibidas em verde, enquanto as amostras identificadas com baixa confiança são exibidas em vermelho.

Para testar o método de identificação de AdBlue criado acima, foram analisadas a solução de ureia preparada internamente a 32,5% p/p e uma solução de AdBlue comercial. Após a aquisição de dados, o software aplicou automaticamente o algoritmo de pesquisa por similaridade e forneceu os resultados de identificação.



**Figura 4.** Um método qualitativo de rotina para identificar amostras de AdBlue comercial com alto grau de confiança. Os resultados codificados por cores indicam (A) uma amostra de ureia a 32,5% p/p preparada internamente, (B) uma amostra de AdBlue comercial e (C) água. O código de cores facilita a interpretação dos resultados e reduz o risco de erro do operador.

Conforme mostrado nas Figuras 4A e 4B, o software identificou corretamente as amostras com um HQI de 0,99804 e 0,9998 (sendo 1 o maior valor teórico), respectivamente, com resultados codificados na cor verde. Quando um espectro de FTIR de água foi analisado, um resultado codificado em vermelho exibiu um HQI de 0,82407, confirmando a incompatibilidade espectral (Figura 4C). Esses resultados demonstram que o FTIR Cary 630 com um módulo de ATR de diamante fornece um método rápido e fácil para identificar automaticamente AdBlue comercial, conforme especificado no padrão ISO 2224-2 (Anexo J).

### Parte B: Quantificação de ureia em AdBlue comercial

De acordo com a norma ISO 22241-2, ambos os métodos de combustão e de índice de refração podem ser usados para a determinação do teor de ureia no AdBlue. No entanto, a aplicação desses métodos pode ser demorada para análises de rotina. Além disso, esses métodos exigem material de referência certificado, equipamento de laboratório, funcionários experientes e podem ser aplicados apenas para determinar o teor de ureia na faixa de 30 a 35% p/p. Portanto, é importante avaliar métodos alternativos para a análise de rotina do teor de ureia em AdBlue comercial.<sup>2</sup> Esta nota de aplicação explora a espectroscopia FTIR como uma alternativa fácil e econômica aos métodos ISO 22241 para quantificações de rotina.

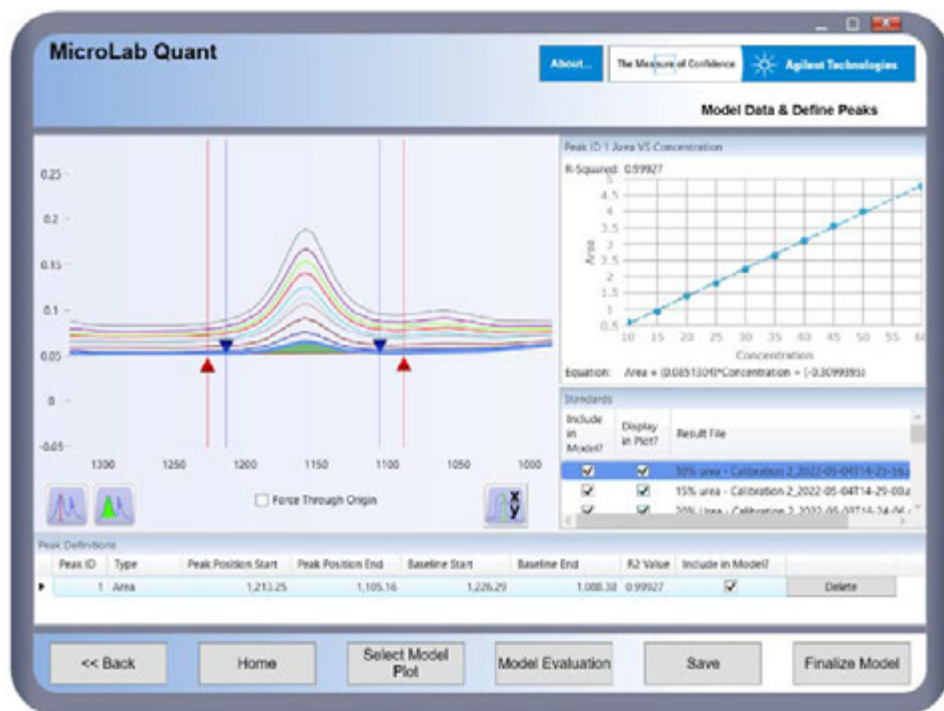
### Criando um modelo de quantificação (curva de calibração)

O aplicativo MicroLab Quant foi usado para criar uma curva de calibração linear. Consulte o material de instruções Agilent "Alcohol level determination in hand sanitizers by FTIR" (5994-2827EN) para obter instruções passo a passo sobre como criar um modelo de quantificação. Foram coletados espectros de FTIR de dez amostras padrão de ureia com concentrações conhecidas (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 60% p/p). O pico característico da ureia, localizado em  $1.157\text{ cm}^{-1}$ , foi utilizado para desenvolver a curva de calibração usando a área sob a curva. Conforme mostrado na Figura 5, o gráfico da área do pico em função da concentração indica que o modelo de quantificação apresenta excelente

linearidade, com um coeficiente de correlação  $R = 0,99934$ . Este modelo foi salvo como "Quantificação AdBlue" para a análise de amostras. O método de quantificação de AdBlue recém-criado foi avaliado usando: 1) erros padrão totais, calculado usando o aplicativo MicroLab Quant, e 2) medições de exatidão com base em estudos de repetibilidade.<sup>2</sup>

### Avaliação do modelo de quantificação

Após a criação do modelo de quantificação, ele pode ser avaliado no aplicativo MicroLab Quant. Isso pode ser feito de duas maneiras: usando a função **Cross Validation** (Validação cruzada) ou **Independent Set** (Definição independente) na aba **Model Evaluation** (Avaliação de modelo) (Figura 5).



**Figura 5.** A área do pico entre  $1.213,25\text{ cm}^{-1}$  e  $1.105,16\text{ cm}^{-1}$  foi utilizada para avaliar a linearidade da resposta espectral do ATR-FTIR. A curva de calibração e os cálculos de coeficiente de correlação são executados automaticamente pelo software.

**Validação cruzada:** Esta função foi usada para prever as concentrações das amostras padrão que foram usadas para criar a curva de calibração. Conforme mostrado na Figura 6, as concentrações previstas têm alta precisão, com um erro padrão total de 0,18.

**Validação de definição independente:**

Esta função foi usada para avaliar o modelo de quantificação de AdBlue usando amostras de controle com concentrações conhecidas de ureia (6, 12, 29, 33 e 43% p/p). Foram coletados os espectros de FTIR dessas amostras e foram adicionados os arquivos de dados correspondentes clicando no botão **Add Files** (Adicionar arquivos). A concentração da amostra foi então inserida na tabela. As concentrações previstas e o erro total associado foram obtidos automaticamente ao clicar no botão **Predict** (Prever). Conforme mostrado na Figura 7, a previsão do modelo de quantificação de AdBlue para as concentrações de amostras de controle foi exata com um erro padrão total de 0,19.

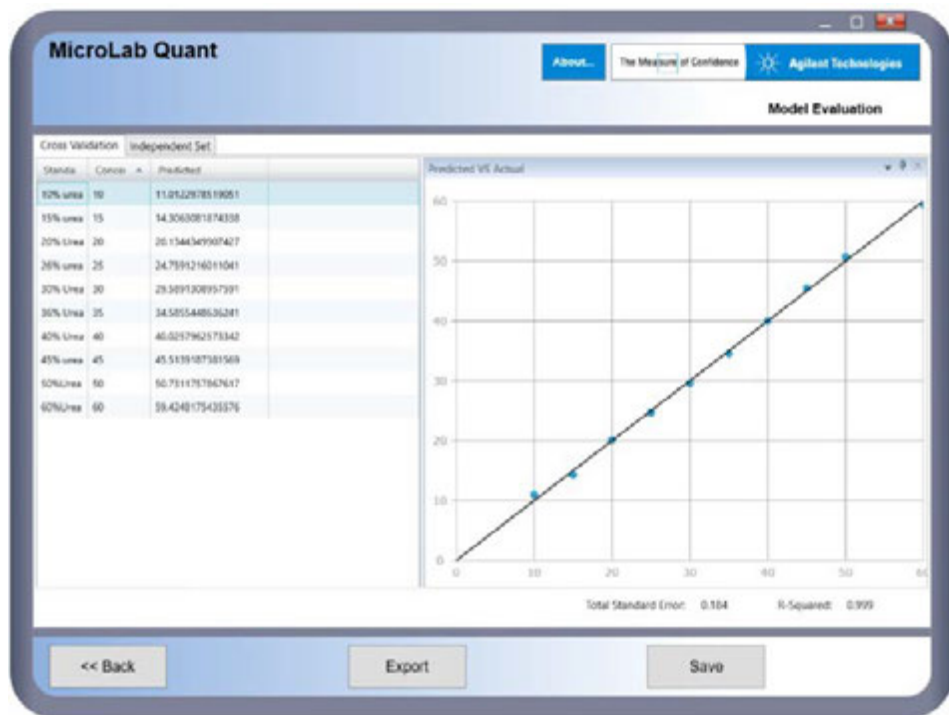


Figura 6. Validação cruzada do modelo de quantificação de AdBlue. Os cálculos foram realizados automaticamente usando a função de validação cruzada disponível no aplicativo Agilent MicroLab Quant.

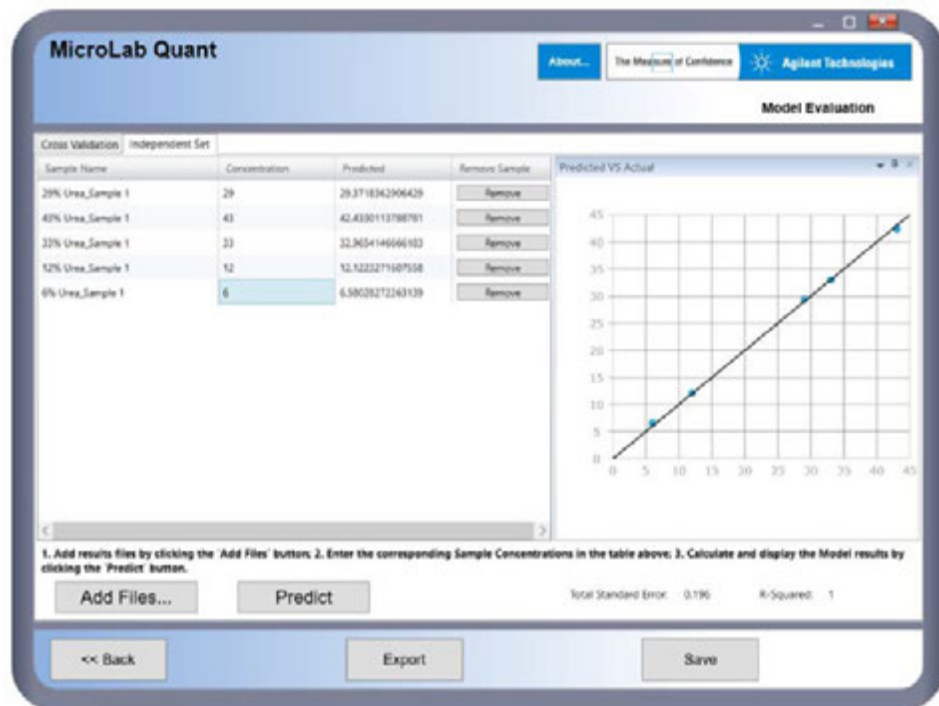


Figura 7. Avaliação do modelo de quantificação de AdBlue usando a função Independent Set (Definição independente) disponível no aplicativo MicroLab Quant.

### Precisão e exatidão da medição.

A precisão e a exatidão da medição foram avaliadas usando a amostra padrão de ureia a 32,5% p/p seguindo o procedimento descrito em Fojtikova, P. *et al.*<sup>2</sup> A exatidão foi expressada como a recuperação percentual da quantidade teórica do analito na amostra e a precisão foi expressada como uma repetibilidade pelo desvio padrão relativo. A amostra padrão de ureia a 32,5% p/p foi dividida em seis porções, as quais foram analisadas usando o método de quantificação de AdBlue (o cristal de ATR foi limpo com água destilada antes de cada análise). Conforme mostrado na Tabela 2, o FTIR Cary 630 com módulo ATR de diamante de reflexão simples apresentou excelente exatidão com um desvio padrão de apenas 0,3% e precisão >99% nas medições de concentração.

**Tabela 2.** Repetibilidade para seis porções de amostra padrão de ureia a 32,5% p/p usando o FTIR Agilent Cary 630 com módulo ATR de diamante de reflexão simples.

Amostra (ureia padrão a 32,5% p/p)	Concentração (% p/p)
Porção de amostra 1	31,9
Porção de amostra 2	32,5
Porção de amostra 3	32,7
Porção de amostra 4	32,3
Porção de amostra 5	32,9
Porção de amostra 6	32,4
Concentração média	32,5
Precisão (%)	>99%
Exatidão (% de desvio padrão)	0,3

### Análise de amostras de AdBlue comercial

Na análise, foram usadas uma amostra de AdBlue comercial adquirida em um posto de gasolina local e a solução padrão de ureia a 32,5% p/p. A concentração de ureia de uma amostra de AdBlue é definida na norma ISO 22241-2 como a média aritmética das três medições arredondadas para o 0,1% mais próximo. Para ser consistente com o método ISO, cada amostra foi dividida em três partes, e foram coletados os espectros de FTIR. Cada espectro de FTIR foi analisado usando o método de quantificação de AdBlue. Foram obtidos resultados altamente exatos para as concentrações médias de cada amostra. Os desvios padrão calculados foram 0,4% para a solução padrão de ureia a 32,5% p/p e 0,6% para a amostra de AdBlue comercial (Tabela 3). Esses resultados indicam que o software Agilent MicroLab é uma alternativa fácil, exata e econômica para a análise de rotina do teor de ureia em AdBlue comercial.

**Tabela 3.** Análise de AdBlue comercial e soluções de ureia a 32,5% p/p preparadas internamente usando o módulo ATR do FTIR Agilent Cary 630 em conjunto com o modelo de quantificação de AdBlue criado usando o aplicativo MicroLab Quant.

Amostra		Concentração (% p/p)	Concentração média (% p/p)
Solução padrão de ureia a 32,5% p/p	Porção de amostra 1	31,9	32,4 ± 0,4
	Porção de amostra 2	32,5	
	Porção de amostra 3	31,7	
AdBlue comercial	Porção de amostra 1	32,9	32,4 ± 0,6
	Porção de amostra 2	32,6	
	Porção de amostra 3	31,8	

### Um método alternativo rápido, exato e simples para a quantificação de AdBlue

A criação do modelo de quantificação, incluindo 10 amostras padrão, levou aproximadamente 30 minutos. Incluindo a limpeza do cristal, coleta do background, coleta de dados para 10 padrões (256 varreduras por amostra), além da geração do modelo de quantificação correspondente. Uma vez que o modelo de quantificação foi implementado em um método MicroLab para análise de rotina, a análise de uma amostra levou aproximadamente 2,5 minutos, incluindo a limpeza do cristal, coleta do background e coleta do espectro da amostra (256 varreduras por amostra). No entanto, a redução do número de varreduras por amostra permite análises mais rápidas e maior capacidade de processamento da amostra (por exemplo, 128 varreduras exigiram aproximadamente 1,5 minutos). O FTIR Cary 630, com um módulo ATR de diamante de reflexão simples, forneceu um método alternativo rápido e confiável para a quantificação do teor de ureia em AdBlue comercial com um risco mínimo de erro do operador.

## Conclusão

O espectrômetro FTIR Agilent Cary 630 é um instrumento simples e fácil de usar para a análise de AdBlue comercial. Nesta nota de aplicação, o FTIR Cary 630 com um módulo ATR de diamante de reflexão simples foi usado para criar um método rápido e fácil para identificar AdBlue comercial, conforme especificado na norma ISO 22241-2. A espectroscopia FTIR é uma alternativa mais fácil e econômica aos métodos ISO 22241-2 para quantificações de rotina de ureia em AdBlue usando o software Agilent MicroLab. O FTIR-ATR Cary 630 gera uma curva de calibração altamente linear com excelente repetibilidade, demonstrando a eficácia da instrumentação, método e resultados analíticos.

## Referências

1. Foerter, D. C; Whiteman, C. S. Typical Installation Timelines for NOx Emissions Control Technologies on Industrial Sources. *Institute of Clean Air Companies (ICAC)* Dezembro de **2006**.
2. Fojtikova, P. *et al.* Tracking AdBlue Properties During Tests of Selective Catalytic Reduction (SCR) Systems - the Suitability of Various Analytical Methods for Urea Content Determination. *Int. J. Energy Res.* **2020**, *44*, 2549–2559.

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE69273453

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2022  
Impresso nos EUA, 4 de agosto de 2022  
5994-5092PTBR