

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PABLO DE ANDRADE PAIXÃO

**SENSOR ELETROQUÍMICO FABRICADO VIA IMPRESSÃO 3D PARA
QUANTIFICAÇÃO DE MISTURAS ETANOL/ÁGUA VIA ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.**

CAMPO GRANDE

Maio/2024

PABLO DE ANDRADE PAIXÃO

**SENSOR ELETROQUÍMICO FABRICADO VIA IMPRESSÃO 3D PARA
QUANTIFICAÇÃO DE MISTURAS ETANOL/ÁGUA VIA ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves

CAMPO GRANDE

Maio/2024



Ata de Defesa de Dissertação
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Mestrado

Aos vinte e nove dias do mês de maio do ano de dois mil e vinte e quatro, às oito horas, na Videoconferência, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: Diego Carvalho Barbosa Alves (UFMS), Bruno Gabriel Lucca (UFMS) e Emilson Ribeiro Viana Júnior (UTFPR), sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho do aluno: **PABLO DE ANDRADE PAIXÃO**, CPF 05501200171, do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Curso de Mestrado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "**DISPOSITIVO FABRICADO VIA IMPRESSÃO 3D PARA QUANTIFICAÇÃO DE MISTURAS ETANOL/ÁGUA VIA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**" e orientação de Diego Carvalho Barbosa Alves. O presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra ao aluno que expôs sua Dissertação. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, o presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu parecer expresso conforme segue:

EXAMINADOR	ASSINATURA	AVALIAÇÃO
Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves (Interno)	_____	Aprovado
Dr. Bruno Gabriel Lucca (Externo)	_____	Aprovado
Dr. Emilson Ribeiro Viana Júnior (Externo)	_____	Aprovado
Dra. Ive silvestre de Almeida (Externo) (Suplente)	_____	_____
Dr. Joao Vitor Batista Ferreira (Interno) (Suplente)	_____	_____

RESULTADO FINAL:

Aprovação Aprovação com revisão Reprovação

OBSERVAÇÕES:

Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos pela presença.

Assinaturas:

 Documento assinado digitalmente DIEGO CARVALHO BARBOSA ALVES Data: 29/05/2024 12:18:16-0300 Verifique em https://validar.it.gov.br	 Documento assinado digitalmente PABLO DE ANDRADE PAIXAO Data: 29/05/2024 12:35:44-0300 Verifique em https://validar.it.gov.br
---	--

Presidente da Banca Examinadora

Aluno

Documento assinado digitalmente

BRUNO GABRIEL LUCCA
Data: 29/05/2024 11:27:45-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Documento assinado digitalmente

EMILSON RIBEIRO VIANA JUNIOR
Data: 31/05/2024 14:54:09-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dedico esse trabalho ao meu falecido pai, por me mostrar que nunca devemos desistir de nossas batalhas, mesmo quando ela esteja tirando a nossa vida. Quando eu era criança ele escreveu uma dedicatória para mim no seu livro e tese de doutorado, e para mim é uma honra poder retribuir, mesmo na sua ausência.

Dedico também a minha mãe, por continuar forte para que eu conseguisse suportar tamanha dor. Amo a senhora do fundo do meu coração.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Maria Helena, pelo companheirismo e por ser meu pilar de sustentação nos momentos mais difíceis da minha vida. Eu te amo.

Ao meu pai Roberto, por todo o ensinamento para a formação da minha personalidade. Eu te amo e sinto sua falta.

À minha companheira Camila, pelo companheirismo, pelas conversas e por estar ao meu lado nessa etapa da minha vida. Eu te amo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves, pelo norte dado a pesquisa, pelos momentos compartilhados de sabedoria, pelo profissionalismo e principalmente pela empatia e amizade.

Ao meu grupo de pesquisa Applied Nanomaterials & Devices, pelas contribuições e discussões acerca do meu trabalho.

Ao *Electrochemistry Research Group*, em especial ao Prof Dr. Cauê Alves Martins e ao Glinka Lino Duarte Estadulho, pela disponibilidade e fornecimento da impressão 3D.

À CAPES, pela oportunidade e pelo apoio financeiro.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

*“Ó majestoso Condor dos Andes,
leva-me ao meu lar, nos Andes,
Ó Condor.*

*Quero voltar à minha terra querida e viver
com meus irmãos Incas, que é o que mais anseio*

Ó Condor.”

Julio de La Paz

RESUMO

Desenvolvemos um sistema eletroquímico impresso em três dimensões miniaturizado e de baixo custo para quantificação rápida e precisa do teor de etanol em etanol combustível usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O design monolítico do sistema incorpora separadores de eletrodos termoplásticos isolantes, sendo apenas a tampa móvel, permitindo fácil montagem e manuseio. O dispositivo portátil, medindo aproximadamente 26 x 24 mm, tem capacidade máxima de 1 mL, tornando-o adequado para análises laboratoriais portáteis. Ao utilizar a constante dielétrica de etanol e misturas de etanol combustível com água, a célula EIE miniaturizada quantifica efetivamente o conteúdo de etanol. Para validar seu desempenho, comparamos medições de quatro postos de gasolina com um densímetro digital, e os valores obtidos em nosso sistema combinaram perfeitamente. Nosso dispositivo eletroquímico impresso em 3D miniaturizado e de baixo custo pode ser impresso e montado em menos de 2 horas, oferecendo uma solução econômica para quantificação rápida e precisa de etanol. Sua versatilidade, preço acessível e compatibilidade com plataformas de análise portáteis tornam-no altamente aplicável em diversos setores, incluindo controle de qualidade de combustível e análise *on-site* em locais remotos.

Palavras-chave: Teor de etanol, combustível, impressão 3D, espectroscopia de impedância

ABSTRACT

We developed a miniaturized and low-cost electrochemical 3D-printed system for rapid and accurate quantification of ethanol content in ethanol fuel using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The monolithic design of the system incorporates insulating thermoplastic electrode separators, with only the cover being mobile, allowing for easy assembly and handling. The portable device, measuring approximately 26 x 24 mm, has a maximum capacity of 1 mL, making it suitable for lab-on-a-chip and portable analysis. By utilizing the dielectric constant of ethanol and ethanol fuel mixtures with water, the miniaturized EIS-cell quantifies ethanol content effectively. To validate its performance, we compared measurements from four gas stations with a digital densimeter, and the values obtained from our system matched perfectly. Our miniaturized and low-cost electrochemical 3D-printed device can be printed and assembled in under 2 h, offering a cost-effective solution for fast and precise ethanol quantification. Its versatility, affordability, and compatibility with portable analysis platforms make it highly applicable in various industries, including fuel quality control and on-site analysis in remote locations.

Keywords: Ethanol content, fuel, 3d-printed, impedance spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a) Distribuição caótica de moléculas polares em ausência de campo elétrico. b) Alinhamento de moléculas polares em presença de campo elétrico	18
Figura 2 – a) Moléculas apolares possuem simetria em ausência de campo elétrico. b) Separação de cargas causada pela presença de campo elétrico ..	19
Figura 3 - Elementos de um capacitor de placas paralelas.....	20
Figura 4 - Corrente em um circuito RLC em série.....	21
Figura 5 - Representação de um gráfico da impedância como vetor planar. ...	22
Figura 6 - a) e c) mostram dois circuitos RC comuns. b) e d) mostram seus respectivos espectros de impedância	23
Figura 7 - Representação da técnica FMD.....	24
Figura 8 - Esquematização do processo utilizado para a obtenção das misturas de Etanol PA/Água.	28
Figura 9 - Esquematização do processo utilizado para a obtenção das misturas de EHC/Água.	29
Figura 10 - Dispositivos eletroquímico de espectroscopia de impedância eletroquímica de dois eletrodos impressa em 3D; (A) vista isométrica, (B,C) entrada, (D) tampa, (E) imagem do dispositivo montado com os eletrodos de inox e uma moeda para referência. Todas as dimensões são em milímetros e referentes ao dispositivo D3m.	30
Figura 11 - Esquematização da medida de espectroscopia de impedância.....	31
Figura 12 - Esquematização do procedimento da identificação da área geométrica do sensor capacitivo.	32
Figura 13 - Eletrodeposição da área efetiva dos eletrodos dos dispositivos. ...	35
Figura 14 - Gráfico Nyquist da água DI em relação ao tempo de medida.....	36
Figura 15 - Gráfico Nyquist do Etanol PA em relação ao tempo de medida. ...	37
Figura 16 - Constante dielétrica do etanol PA e da água DI em relação ao tempo de medida. N = 6.....	38
Figura 17 - Constante dielétrica de 30 amostras de etanol PA do mesmo lote.	39
Figura 18 - Constante dielétrica/teor de etanol da mistura etanol PA para o dispositivo D2m. N = 6.	40

Figura 19 - Constante dielétrica/teor de etanol da mistura etanol PA para o dispositivo D3m. N = 6.	41
Figura 20 - Comparação das constantes dielétricas da mistura etanol PA entre os dispositivos. N = 6.	42
Figura 21 - Constante dielétrica/Teor de etanol da mistura do posto de gasolina. A inserção destaca a curva na faixa de 90 a 100%. N = 6.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor mínimo de etanol dos tipos de etanol combustível.....	17
Tabela 2 - Constante dielétrica de alguns materiais.....	17
Tabela 3 - Valores das constantes dielétricas do etanol PA e da água DI para diferentes tempos de medida.	38
Tabela 4 - Parâmetros da regressão linear das medidas das constantes dielétricas das misturas do Etanol Comercial.....	44
Tabela 5 - Comparação entre o teor de etanol obtido pelo sistema proposto e pelo densímetro digital. N = 6.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CAD – Desenho assistido por computador

CG – Cromatografia Gasosa

EA – Etanol Anidro

EAC – Etanol Anidro Combustível

EHC – Etanol Hidratado Combustível

EHCP – Etanol Hidratado Combustível Premium

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FDM – Fused Deposition Modeling

PLA – Ácido Polilático

Proálcool – Programa Nacional do Álcool

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	ETANOL.....	16
2.2	DIELÉTRICOS	17
2.2.1	Visão molecular de dielétricos	18
2.3	CAPACITORES	20
2.4	IMPEDÂNCIA.....	21
2.5	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	22
2.6	IMPRESSÃO 3D	23
2.7	SENSORES ELÉTRICOS	25
3	METODOLOGIA	27
3.1	EQUIPAMENTOS E MATERIAIS.....	27
3.1.1	Obtenção das amostras de etanol combustível.....	27
3.1.2	Preparo das soluções.....	27
3.2	DISPOSITIVO 3D.....	29
3.3	MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS).....	30
3.3.1	Identificação da área geométrica do sensor capacitivo	31
3.3.2	Determinação da Capacitância e da Constante Dielétrica.....	32
3.3.3	Teste de estabilidade.....	32
3.3.4	Teste de repetição	33
3.3.5	Comparação entre dispositivos.....	33
3.4	TRATAMENTO DOS DADOS	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA DO SENSOR CAPACITIVO.....	35
4.2	TESTE DE ESTABILIDADE	36
4.3	TESTE DE REPETIÇÃO	39
4.4	COMPARAÇÃO ENTRE DISPOSITIVOS	40

4.5	CURVA DE CALIBRAÇÃO EHC COMERCIAL.....	42
4.6	COMPARAÇÃO DA METODOLOGIA COM EHC DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS DE CAMPO GRANDE	44
5	CONCLUSÕES	45
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
	ANEXO 1.....	49

1 INTRODUÇÃO

A produção de energia renovável ganhou importância significativa devido ao seu potencial para mitigar os impactos sociais e ambientais, reduzir a poluição do ar e aumentar a qualidade de vida em geral. Como resultado, os biocombustíveis surgiram como um substituto sustentável dos combustíveis fósseis, proporcionando uma alternativa ecológica. O bioetanol, obtido através da fermentação de fontes de biomassa, incluindo cana-de-açúcar e milho, apresenta baixas emissões de poluentes e pode potencialmente substituir os combustíveis convencionais derivados de petróleo e gás natural [1]. Por exemplo, o bioetanol é popular no Brasil devido à sua relação custo-benefício e ao reduzido impacto ambiental quando usado em motores automotivos [2, 3]. Em 2022, foram produzidos 30,7 milhões de litros de etanol no Brasil, sendo 12,3 milhões de litros de etanol anidro e 18,4 milhões de litros de etanol hidratado [4].

O bioetanol tem duas aplicações em motores automotivos: o etanol anidro (EA), quando misturado à gasolina, e o etanol hidratado combustível (EHC), quando utilizado exclusivamente como combustível [5]. O bioetanol adulterado com água danifica os veículos, acelerando a corrosão e o desgaste das peças do motor devido à liberação de uma quantidade incomum de água por um período prolongado [6]. Assim, o bioetanol adulterado em água é um problema comum que as agências reguladoras nacionais devem abordar, especialmente para o EHC, devido à alta miscibilidade e coloração semelhante das duas substâncias. Portanto, é crucial implementar procedimentos rigorosos de controle de qualidade do bioetanol para garantir benefícios ambientais e manutenção do motor.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) do Brasil regulamenta um limite máximo de 4,5% (v/v) ou 7,5% (m/m) de água em EHC [6]. Existem três métodos padrão para quantificar água no etanol para garantir a qualidade em EHC: (i) densímetro digital através da quantificação do peso do etanol; (ii) cromatografia gasosa (CG) através da determinação do volume de etanol; e (iii) método Karl Fischer através da obtenção da massa de água [6]. Apesar de práticos, os métodos existentes apresentam algumas desvantagens. O densímetro é de baixo custo e simples, mas não é altamente preciso e apresenta limites de quantificação limitados [7]. CG e Karl Fischer são

técnicas precisas, mas são caras e requerem operadores bem treinados [8]. Nesse contexto, ainda há necessidade de desenvolver métodos de baixo custo, simples, rápidos, precisos e com baixo consumo de amostras para identificar e quantificar a adulteração de água no etanol combustível.

Vários métodos alternativos foram propostos para quantificação de água em etanol, incluindo abordagens analíticas baseadas em espectroscopia de absorção no infravermelho [9], língua eletrônica [10], transdutor fototérmico transparente [11–13], análise de assinatura acústica em sinais ultrassônicos [14], diferença na solubilidade do cloreto de sódio em etanol e água [7] e espectroscopia de fluorescência [3].

No contexto da análise de biocombustíveis, a espectroscopia de impedância eletroquímica emergiu como uma ferramenta analítica promissora para monitorar e avaliar o biodiesel e misturas diesel-biodiesel [15, 16], processos de envelhecimento do combustível biodiesel [17] e para avaliar a corrosão de metais em misturas de bioetanol-gasolina [18]. A maioria das células eletroquímicas utilizadas para esse fim baseia-se em um sistema capacitivo, que deve possuir uma área superficial maior e uma curta distância entre as placas paralelas do capacitor para fornecer condições de análise da constante dielétrica dessas misturas. Mesmo que esses desafios sejam superados, a célula eletroquímica enfrentará o desafio de utilizar um grande volume de analito. Neste cenário, dispositivos miniaturizados com dimensões milimétricas/micrométricas já foram aplicados com sucesso; entretanto, eles são construídos por fotolitografia, o que aumenta significativamente o custo geral do dispositivo, é demorado e requer um operador bem treinado [19].

A tecnologia de impressão 3D tem permitido o desenvolvimento de novos dispositivos no campo eletroquímico [20]. A fabricação aditiva é rápida, de baixo custo e pode ser usada para prototipar dispositivos desde a macroescala [21–23] até a microescala [24–26]. Aqui nós prototipamos um sistema eletroquímico impresso em 3D miniaturizado e de baixo custo para quantificar de forma rápida e precisa o teor de etanol através da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ETANOL

O etanol em seu estado puro e na temperatura normal, é um líquido incolor, de odor característico, volátil, inflamável e tóxico. Substância totalmente miscível em água e solúvel na maioria dos solventes orgânicos comuns. Devido às suas características, ele é o representante mais importante dos álcoois, sendo empregado em quase todas as indústrias, como por exemplo em fabricação de substâncias de interesse sintético, biocombustível e bebidas alcoólicas [27].

O etanol pode ser obtido pelo processo de fermentação natural ou por métodos sintéticos [27]. A maior parte da produção de etanol global (~93%) é obtida pelo processo de fermentação [28]. Uma grande variedade de biomassa pode ser utilizada para a produção de etanol, desde que possua uma quantidade considerável de açúcar ou de material que possa ser convertido em açúcar, sendo a cana-de-açúcar, o milho e a beterraba-sacarina as biomassas mais utilizadas [27–29].

Devido às preocupações relacionadas com aquecimento global, problemas ambientais, e interesse em diversidade e segurança energética, o etanol combustível tornou-se uma alternativa energética atrativa. O advento do Proálcool (Programa Nacional do Álcool) no fim da década de 70, tornou o Brasil pioneiro na utilização de etanol combustível em larga escala [30, 31].

Existem duas formas de se utilizar o etanol como combustível:

- 1) Etanol anidro combustível (EAC) – Acrescentado em uma mistura com gasolina A para produzir gasolina C, causando a elevação da octanagem e diminuição das emissões de monóxido de carbono.
- 2) Etanol hidratado combustível (EHC) – Utilizado como combustível em motores de combustão interna de ignição por centelha. Pode também ser Premium (EHCP), possuindo valores de parâmetros diferentes [6, 32].

As especificações do teor mínimo de etanol do EAC, EHC e do EHCP se encontram na Tabela 1, com base na Resolução ANP nº 907, de 18 de novembro de 2022 [6]. Outras especificações se encontram no Anexo 1.

Tabela 1 – Teor mínimo de etanol dos tipos de etanol combustível [6].

Característica	Unidade	Limite		
		EAC	EHC	EHCP
Teor mínimo de etanol	% volume	98,0	94,5	96,3

2.2 DIELÉTRICOS

Dielétricos são materiais isolantes que possuem como característica a separação de cargas na presença de um campo elétrico. Cavendish (em 1773) e Faraday, independentemente (em 1837), descobriram que, quando se é colocado um material dielétrico entre as placas de um capacitor, sua capacitância aumenta. Caso o espaço entre as placas esteja totalmente preenchido pelo dielétrico, a capacitância aumenta por um fator ϵ_r que apenas depende da natureza do dielétrico. Esse fator é chamado de constante dielétrica e está descrito na Equação (1) [33–35].

$$C = \epsilon_r C_0 \rightarrow \epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

onde C_0 é a capacitância no vácuo.

A Tabela 2 mostra alguns materiais e suas respectivas constantes dielétricas. Por definição, a constante dielétrica do vácuo é igual a 1 [35].

Tabela 2 - Constante dielétrica de alguns materiais [35].

Material	Constante dielétrica
Ar (1 atm)	1,00054
Poliestireno	2,6
Papel	3,5
Porcelana	6,5
Etanol	25
Água (20°C)	80,4
Água (25°C)	78,5
Titanato de estrôncio	310

2.2.1 Visão molecular de dielétricos

Em um aspecto atômico e molecular, materiais dielétricos podem se apresentar de duas maneiras: dielétricos polares e dielétricos apolares.

Dielétricos polares apresentam moléculas que possuem quantidades iguais de carga negativa e positiva, porém sua distribuição ocorre de maneira não simétrica, isto é, ocorre uma concentração de cargas positivas em um lado, e de negativas no outro lado, como por exemplo, as moléculas de água, representada pela Figura 1a. Quando não há um campo elétrico (\vec{E}) aplicado no dielétrico, as moléculas são orientadas ao acaso. Quando há um campo elétrico, elas se orientam devido ao torque exercido pelas forças elétricas, conforme mostrado na Figura 1b. Entretanto, a orientação não é perfeita devido a agitação térmica [36].

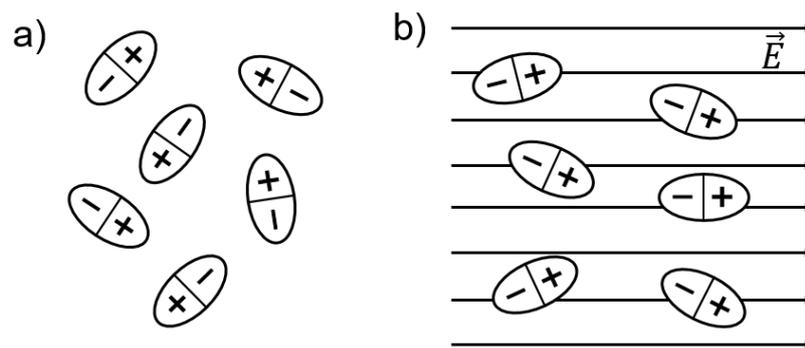


Figura 1 – a) Distribuição caótica de moléculas polares em ausência de campo elétrico. b) Alinhamento de moléculas polares em presença de campo elétrico. Imagem do autor.

Dielétricos apolares apresentam moléculas com distribuição de carga simétrica, esquematizado na Figura 2a. Quando colocados em um campo elétrico, ocorre uma atração das cargas positivas no sentido do campo e uma repulsão das cargas negativas no sentido oposto, gerando uma redistribuição das cargas no interior das moléculas, demonstrada na Figura 2b [36].

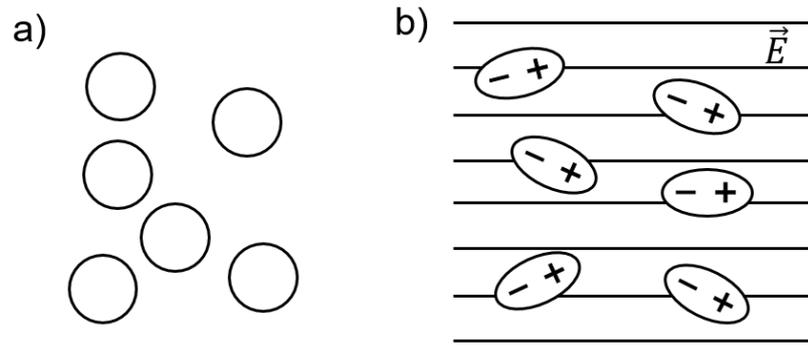


Figura 2 – a) Moléculas apolares possuem simetria em ausência de campo elétrico. b) Separação de cargas causada pela presença de campo elétrico

Tanto nos casos de dielétricos polares ou apolares, ocorre uma redistribuição de cargas no dielétrico em presença de um campo elétrico, criando uma camada de carga superficial em cada lado do dielétrico [36]. Para essa redistribuição de carga, dá-se o nome de polarização (\vec{P}), descrita na equação (2).

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo e χ_e é a susceptibilidade elétrica do material dielétrico.

Quando a separação de cargas ocorre, um campo elétrico local é criado, chamado de campo elétrico de deslocamento (\vec{D}), descrito pela equação (3).

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3)$$

A carga elétrica livre (q) presente no dielétrico pode ser descrita pelas equações (4) ou (5).

$$q = \int \vec{D} \cdot d\vec{A} \quad (4)$$

$$q = \varepsilon_0 \int \varepsilon_r \vec{E} \cdot d\vec{A} \quad (5)$$

2.3 CAPACITORES

Capacitores são dispositivos utilizados para armazenar energia elétrica. O modelo básico de um capacitor consiste em dois eletrodos separados por um dielétrico, sendo o dielétrico um material puro para que essa propriedade possa determinar o comportamento elétrico do aparelho [33, 35].

A quantidade de carga (q) acumulada no capacitor é diretamente proporcional à diferença de potencial entre as placas (V) sendo descrita por $q = CV$. Essa constante de proporcionalidade (C) é chamada de capacitância, que depende da geometria das placas, porém não depende da diferença de potencial nem da carga [35].

A Figura 3 mostra um capacitor plano de placas paralelas, que possui sua capacitância no vácuo descrita como mostra a Equação (6) [34].

$$\begin{aligned} q &= CV = \varepsilon_0 EA \\ V &= Ed \\ &\downarrow \\ C_0 &= \frac{\varepsilon_0 A}{d} \end{aligned} \quad (6)$$

onde A é a área da placa do capacitor e d é a distância entre as placas.



Figura 3 - Elementos de um capacitor de placas paralelas. Imagem do autor.

Utilizando as equações (1) e (6), chegamos na equação (7), que descreve a constante dielétrica de um material não condutor inserido entre as placas paralelas de um capacitor em função da capacitância e da geometria do dispositivo.

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \quad (7)$$

2.4 IMPEDÂNCIA

Diferentemente de um circuito de corrente contínua, onde apenas o resistor oferece resistência à passagem de corrente, em um circuito de corrente alternada (Figura 4) capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem da corrente elétrica e recebem os nomes de reatâncias capacitiva e indutiva, respectivamente [37].

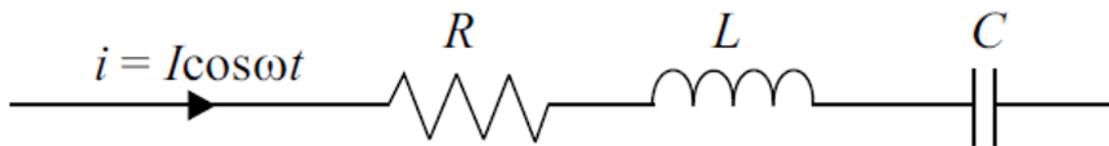


Figura 4 - Corrente em um circuito RLC em série [37].

O somatório das ações de resistência e reatâncias de um determinado circuito elétrico recebe o nome de impedância (Z) e é descrita pela equação (8). De forma semelhante à expressão da Lei de Ohm, a impedância representa a “resistência global” do circuito [37].

$$Z = \frac{V}{I} \quad (8)$$

A impedância também pode ser descrita em função da resistência e das reatâncias, como descrito pela equação (9).

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (9)$$

onde X_L é a reatância do indutor e X_C é a reatância do capacitor.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A espectroscopia de impedância é um método poderoso para caracterização de propriedades elétricas de diversos tipos de materiais sólidos ou líquidos. Se tornou uma ferramenta analítica popular pois envolve uma simples medida elétrica e seus resultados podem ser correlacionados com várias variáveis complexas dos materiais, como: corrosão, propriedades dielétricas e transporte de massa. É útil como procedimento empírico de controle de qualidade, mas também pode contribuir para interpretar processos eletrônicos e eletroquímicos fundamentais [38].

Uma das particularidades da espectroscopia de impedância é utilizar um circuito elétrico equivalente para analisar os dados obtidos experimentalmente, estimar os parâmetros e caracterizar o material [38].

Por definição, impedância é um vetor planar que possui componentes reais e imaginárias, como representado na Figura 5, e é descrita por $Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$. Em geral, a impedância é dependente da frequência (ω) e só pode ser real quando $\theta = 0$, ou seja $Z(\omega) = Z'(\omega)$, que ocorre em comportamentos puramente resistivos, caso contrário teremos uma componente real e uma imaginária [38].

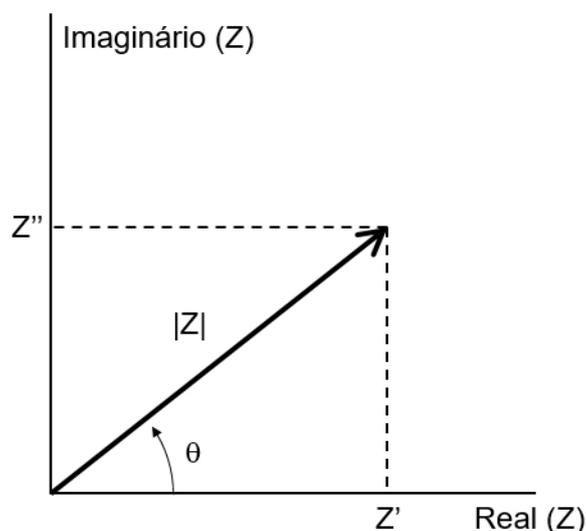


Figura 5 - Representação de um gráfico da impedância como vetor planar. Adaptado de [38].

A Figura 6 apresenta dois circuitos RC simples e seus respectivos espectros de impedância. O espectro de impedância do circuito equivalente da Figura 6a é normalmente presente em resultados de EIE para sólidos e líquidos. Qualquer sistema eletrodo-material em uma célula de medida possui, em paralelo, capacitância geométrica (C) e resistência (R) das partículas do interior da amostra, resultado no espectro apresentado na Figura 6a. O espectro de impedância da Figura 6b apresenta além do semicírculo, um comportamento linear. Essa resposta é um indicativo de um processo de difusão no sistema. Para o componente elétrico que modela a difusão em um circuito elétrico equivalente se dá o nome de elemento de difusão de Warburg (W), onde sua impedância é chamada de impedância de Warburg [38].

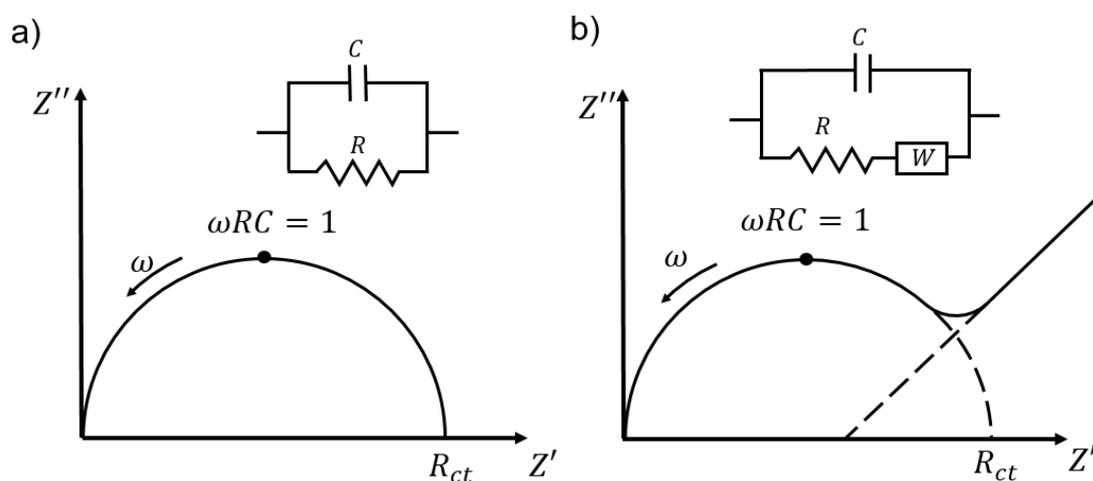


Figura 6 - a) e c) mostram dois circuitos RC comuns. b) e d) mostram seus respectivos espectros de impedância. Imagem do autor.

2.6 IMPRESSÃO 3D

Nas últimas décadas, a tecnologia de impressão 3D tem progredindo rapidamente, impactando de forma significativa o mundo comercial e industrial [39]. A impressão 3D é uma manufatura aditiva, ou seja, ocorre o processo de adição de material por camadas, gerando objetos tridimensionais [40]. O processo começa com um modelo computacional de um objeto (CAD) e utiliza uma tecnologia para fazer a adição de material [41]. Atualmente, diversas opções

de impressora 3D estão presentes no mercado internacional e brasileiro, com empresas desenvolvendo suas próprias máquinas e desenvolvendo hardware e software de código aberto, possibilitando preços bastante acessíveis [42]. Neste contexto, a tecnologia tem sido aplicada cada vez mais em diversas áreas de pesquisa científica. Podemos citar três das tecnologias mais comuns:

- 1) Tecnologia a base de polímeros líquidos: Constrói um objeto a partir de um líquido, aplicando energia para realizar a solidificação camada por camada [41].
- 2) Tecnologia a base de pó: Utiliza calor ou outro agente para fundir as partículas de pó [41].
- 3) Tecnologias a base de fusão e deposição: Deposita o material em local pré-definido. Por exemplo a técnica FDM (*fused deposition modeling*), ilustrada na Figura 7. [41]

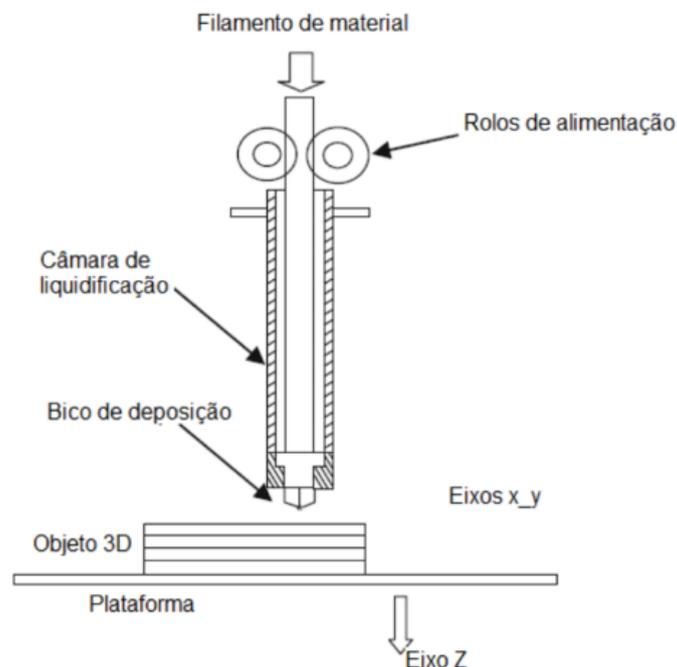


Figura 7 - Representação da técnica FMD [40].

A Figura 7 apresenta um esquema do processo FDM. O filamento termoplástico é movimentado na câmara de ação por rolos de alimentação, onde

resistências térmicas irão elevar a temperatura até o ponto de amolecimento do plástico, então o cabeçote se desloca ao longo dos eixos x e y adicionando o material. Após a finalização da camada, o cabeçote se desloca no eixo z, repetindo o processo até a finalização do objeto [40].

2.7 SENSORES ELÉTRICOS

Diversos pesquisadores [9–11, 15] vêm desenvolvendo trabalhos a respeito de misturas água-etanol e estudos utilizando medidas elétricas para detectar não conformidades em combustíveis, tais como excesso de água e metanol.

Souza (2013) apresentou um estudo onde foi proposta a espectroscopia de impedância como uma alternativa mais barata para a quantificação de biodiesel em misturas biodiesel/diesel. O método demonstra que existe um comportamento linear da constante dielétrica e da condutividade elétrica com o teor de biodiesel, sugerindo a viabilidade do método [15].

Queiroz (2016) desenvolveu uma língua eletrônica (sistema multissensorial composto que utiliza técnicas matemáticas para processar o sinal baseado em reconhecimento de padrões e análises multivariáveis) capaz de determinar o teor de água em etanol baseada em medições de capacitância. Foi utilizada uma análise de componentes principais para tratar os dados de capacitância, sendo possível determinar o teor de água na faixa de 0 – 20% em misturas com etanol, com erro menor que 1%, dentro da legislação brasileira, onde o teor máximo de água é 7,5% [10].

Souza (2016) propõe utilizar a técnica de espectroscopia fototérmica para determinar a concentração de água em soluções de água/etanol. Sabe-se que é particularmente difícil determinar a quantidade para baixas concentrações de água. No entanto, utilizando a técnica proposta, foi possível determinar a porcentagem de água em soluções de água/etanol no intervalo de 1,5 – 12 % [11].

Vesnin (2022) apresentou um estudo onde foram investigados os espectros de absorção no infravermelho na região de 1,5 - 1,3 μm de vapor saturado de álcoois e misturas contendo álcool. Foi proposto um método baseado em regressão linear múltipla para determinar a composição de

água/álcool. Com o método desenvolvido foi possível determinar pequenas quantidades (<1%) de metanol em grandes quantidades de volume de etanol e água [9].

Este presente trabalho propõe um método alternativo para a quantificação de etanol em misturas de água em etanol, utilizando espectroscopia de impedância e a tecnologia de impressão 3D. O próximo capítulo apresenta a metodologia utilizada neste trabalho.

3 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a relação dos reagentes, equipamentos e materiais utilizados. Assim como os métodos de preparo das misturas água/etanol e das amostras de etanol comercial. Finalizando com o desenho técnico das células impressas em 3D e método de análises usadas neste trabalho.

3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes reagentes: Etanol Etílico Absoluto PA (CRQ Química® 99,5% de pureza); Água deionizada (Direct-Q 3 UV Merck Millipore); EHC A (Posto Combustível A); EHC B (Posto Combustível B); EHC C (Posto Combustível C); EHC D (Posto Combustível D); Cloreto de cobre (CuCl_2) em pó.

O eletrodo do dispositivo foi fabricado a partir de fitas de aço inox 316 com espessura de 1 mm e largura de 21 mm, as fotografias foram obtidas a partir da câmera de celular (Samsung Galaxy S20).

Para aferição do teor de álcool foi utilizado o densímetro de álcool (Gay-Lussac e Cartier), o densímetro de álcool digital (DMA 4500 M), e impedancímetro (Hewlett Packard 4192).

3.1.1 Obtenção das amostras de etanol combustível

O etanol combustível comercial foi obtido em um posto local. Utilizou-se frascos de vidro com volume total de 1 L, previamente limpos com acetona e secos. Os frascos foram manuseados de maneira a evitar perdas por evaporação do EHC.

3.1.2 Preparo das soluções

As misturas etanol PA/água foram realizadas considerando porcentagem massa/massa. A Figura 8 mostra a esquematização utilizada para a obtenção das misturas, aferindo as massas na balança de precisão de 4 casas decimais e

variando as percentagens. O estudo considerou uma gama de misturas, considerando de 0 a 90% de etanol em água com passo de 10% e posteriormente a faixa de 90 a 100% com passo de 1%. Para as misturas de Etanol PA/Água foram usadas frações de massa de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 e 99,5% de Etanol PA.

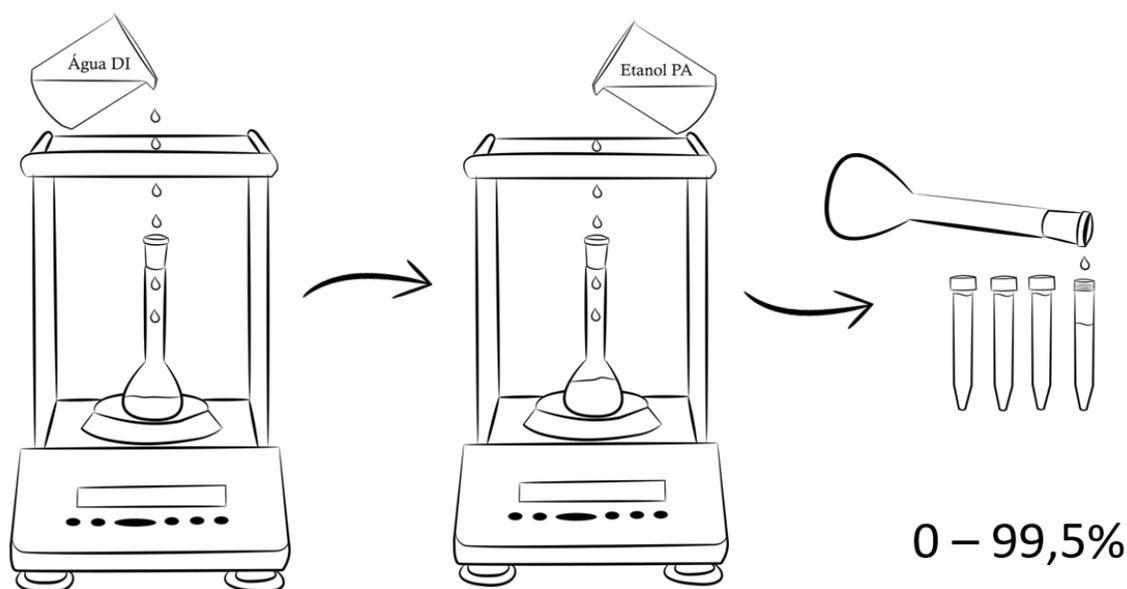


Figura 8 - Esquemática do processo utilizado para a obtenção das misturas de Etanol PA/Água.

Já para as soluções EHC/Água, optou-se pela preparação em fração volumétrica de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 91, 92, 93, 94 e 95%, pois o densímetro de álcool (Gay-Lussac e Cartier) foi utilizado como ferramenta de aferição de fracionamento, calibrado volumetricamente e em 20°C, segundo suas especificações. O teor máximo de etanol foi delimitado pelo teor máximo encontrado na amostra de EHC comercial.

A Figura 9 mostra a esquematização utilizada para a obtenção das misturas. O primeiro passo foi garantir uma temperatura do ambiente estável. Posteriormente foi adicionado o volume mínimo de álcool na proveta que permitisse a aferição da densidade e retirada uma alíquota. Em seguida foi adicionado água até atingir o valor da densidade desejado e retirada uma nova alíquota de 1 mL. Este procedimento foi repetido para atingir as frações indicadas previamente.

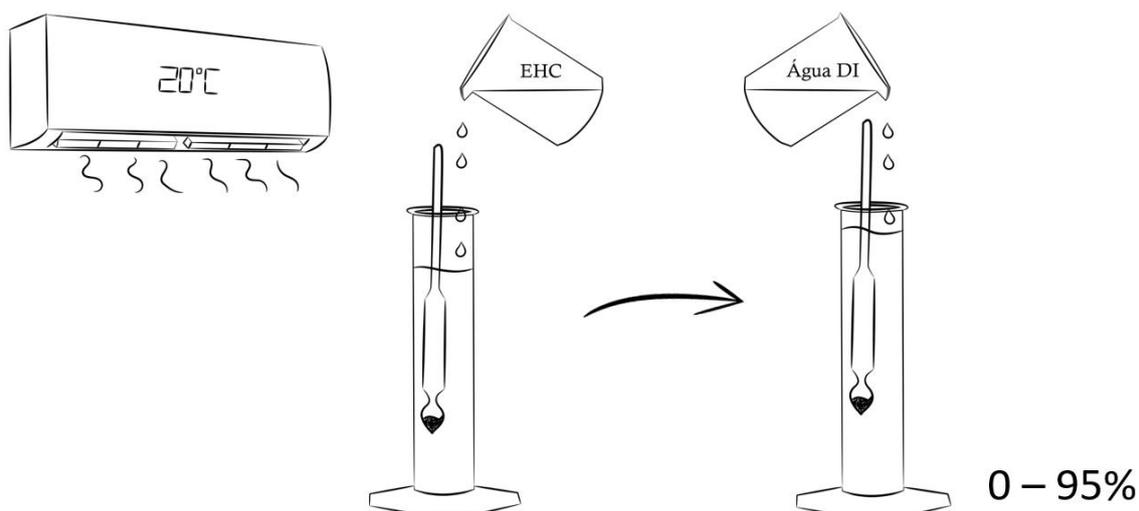


Figura 9 - Esquematização do processo utilizado para a obtenção das misturas de EHC/Água.

As amostras foram mantidas sob refrigeração e abertas somente para a retirada das alíquotas necessárias para a medição.

3.2 DISPOSITIVO 3D

Os dispositivos eletroquímicos foram impressos em 3D com a tecnologia FDM, utilizando PLA (Marca Sethi 3D, espessura de 1,75 mm) na impressora Sethi® 3D, modelo S3. Os dispositivos foram modelados em CAD usando Autodesk Inventor® 2022, e fatiados com Simplify 3D®. Esse sistema miniaturizado foi idealizado para ser uma célula monolítica com tampa. A parte interna dos dispositivos possui dois separadores de eletrodos que garantem o espaçamento das placas metálicas sempre na mesma distância. O primeiro dispositivo, que será chamado de Dispositivo D3m, a distância entre os eletrodos é de três (3) milímetros. Já o segundo dispositivo, que será chamado de Dispositivo D2m, a distância é de dois (2) milímetros. Os dispositivos são formados por uma caixa, como pode ser visualizada na Figura 10A, e um pequeno espaçador que permite que os eletrodos de aço inox 316 sejam posicionados. A parte superior possui duas ranhuras para permitir a passagem do eletrodo, (Figura 10B e 7C). A Figura 10E mostra uma imagem do dispositivo D3m em comparação com uma moeda, demonstrando seu tamanho relativo a um objeto bem conhecido. O dispositivo e a tampa foram impressos com camada

de resolução de 0,1 mm, o que levou 1 hora e 11 minutos de impressão. O dispositivo tem apenas 4,13 g e custa aproximadamente R\$ 2,97 para ser produzido em PLA.

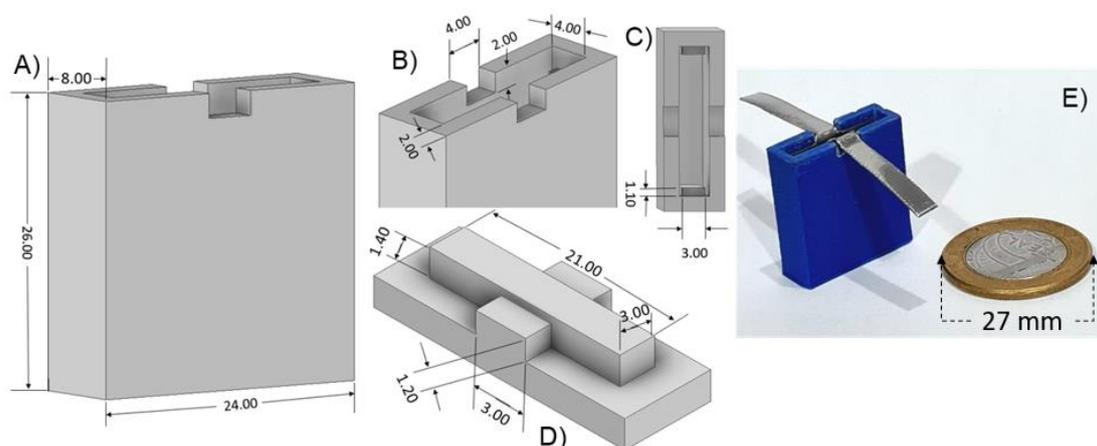


Figura 10 - Dispositivos eletroquímico de espectroscopia de impedância eletroquímica de dois eletrodos impressa em 3D; (A) vista isométrica, (B,C) entrada, (D) tampa, (E) imagem do dispositivo montado com os eletrodos de inox e uma moeda para referência. Todas as dimensões são em milímetros e referentes ao dispositivo D3m.

3.3 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Os softwares utilizados foram: Imp-X 1.1 (Desenvolvido por Robson Jaques, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul), ZView 2 (Versão 3.0a, Scribner Associates, Inc.), OriginPro 9.0.0 (OriginLab Corporation) e ImageJ (Versão 1.54d, Wayne Rasband and contributors).

As medidas de impedância foram realizadas com as soluções de etanol PA e as soluções de EHC comercial utilizando o impedancímetro (Hewlett Packard 4192) e adaptador para possibilitar medidas com dois eletrodos. Antes de cada análise, estabilizou-se o equipamento, esperando 30 minutos antes de iniciar cada medida. Para cada medida foi utilizado 1 mililitro de cada solução, inserindo no sensor capacitivo com auxílio de uma micropipeta, seguido de uma varredura com os seguintes parâmetros, frequência de 5 Hz a 13 MHz com amplitude de 1V e BIAS de 0V, como mostra a Figura 11. Após cada aferição de

dados, a célula passava por um processo de limpeza, constituído por lavagem com água deionizada e secagem com nitrogênio seco.

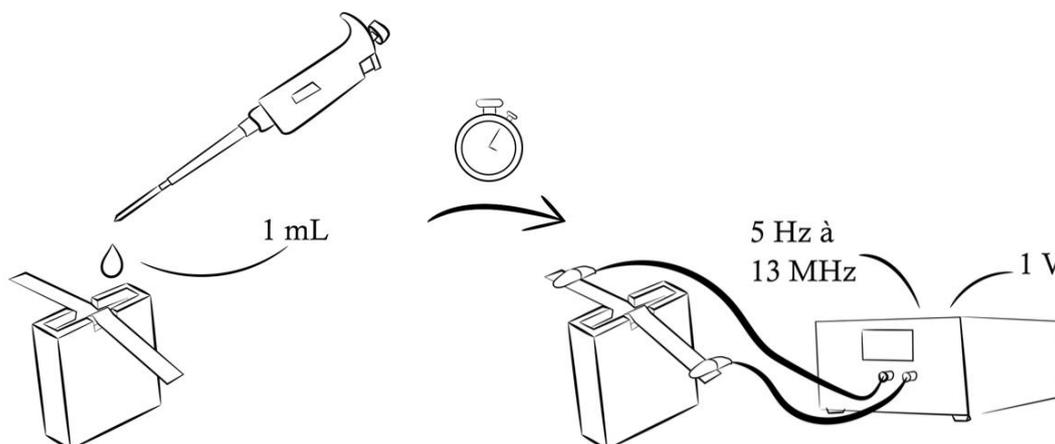


Figura 11 - Esquemática da medição de espectroscopia de impedância.

3.3.1 Identificação da área geométrica do sensor capacitivo

Para efetuar o cálculo correto da capacitância e, conseqüentemente, da constante dielétrica, é preciso saber o valor da área geométrica que o líquido ocupa, entre as placas do dispositivo. Para a identificação da área geométrica do sensor capacitivo, foi efetuado o processo de eletrodeposição de cobre na superfície dos eletrodos de aço. A escolha desse processo se deu por ser mais preciso na medida da área, levando em consideração o espaçamento de apenas 2 milímetros entre as placas e possíveis formações de bolhas ao adicionar o líquido na célula.

Neste procedimento foi utilizado 1 mL de cloreto de cobre (CuCl_2) para preencher o interior da célula, seguido da aplicação de 1,8 V por 1 minuto. Uma fina película de cobre foi formada sobre o aço. O procedimento é mostrado na Figura 12. Utilizando o software ImageJ (software para realização de medidas de comprimento e área), a área geométrica foi obtida de uma foto do eletrodo ao lado de uma régua. A foto foi tirada com o auxílio de um celular Samsung Galaxy S20, nivelado paralelamente ao plano focal.

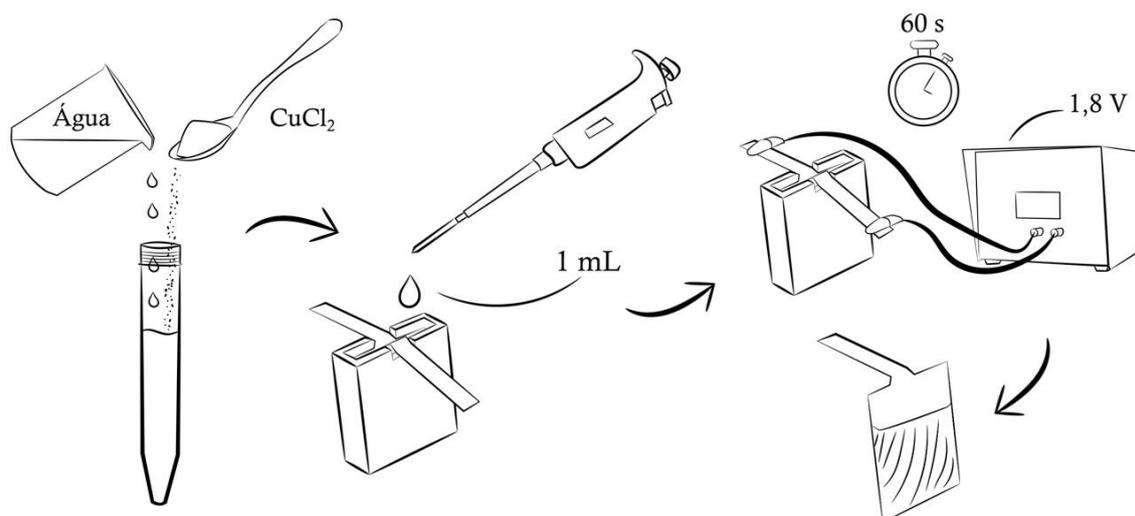


Figura 12 - Esquemática do procedimento da identificação da área geométrica do sensor capacitivo.

3.3.2 Determinação da Capacitância e da Constante Dielétrica

Os dados da espectroscopia de impedância obtidos com o software IMP-X foram importados para o software Zview e com isso foi possível utilizar o método de Circle Fit disponível, disponível neste programa, que utiliza o circuito equivalente R-C para estabelecer os valores de resistência (resistência inerente do material) e capacitância (capacitância de dupla camada). Para esta metodologia, foi somente utilizado o semicírculo apresentado, ignorando a impedância de Warburg. Calculou-se a constante dielétrica utilizando os dados de capacitância e com a equação (7). Repetiu-se esse processo para cada conjunto de dados coletados.

3.3.3 Teste de estabilidade

Para o teste de estabilidade, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância para amostras de Etanol PA e de Água Deionizada em intervalos de tempo de 30 segundos, 2 minutos, 4 minutos, 8 minutos e 12 minutos após a introdução da amostra na célula.

3.3.4 Teste de repetição

Para o teste de repetição, foram realizadas 30 medidas de espectroscopia de impedância com etanol PA.

3.3.5 Comparação entre dispositivos

Para a comparação entre os dispositivos, foram realizadas medidas de espectroscopia com as misturas de Etanol PA/Água para os dois dispositivos e os resultados comparados entre si. Para cada amostra foram realizadas 6 medições EIE e, com isso, foi realizada a média das constantes dielétricas para cada mistura.

3.4 TRATAMENTO DOS DADOS

Para avaliação do efeito do teor alcóolico sobre a constante dielétrica, realizou-se o tratamento estatístico utilizando o software Origin. Seguindo as etapas:

- 1) Determinação do coeficiente de determinação (R^2);
- 2) Cálculo das sensibilidades (S), limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ);

$$S = \text{coeficiente angular do gráfico} \quad (10)$$

$$LD = 3. \frac{DPa}{S} \quad (11)$$

onde DPa = desvio padrão do intercepto com o eixo Y e S é a sensibilidade;

$$LQ = 10. \frac{DPa}{S} \quad (12)$$

- 3) Comparação dos resultados obtidos pelo modelo proposto com o método de densímetro digital, calculando a concordância entre métodos (CM) utilizando a equação (13), e o erro relativo (ER) utilizando a equação (14).

$$CM = \frac{\text{Valor obtido pelo método proposto}}{\text{Valor obtido pelo densímetro digital}} \cdot 100 \quad (13)$$

$$ER = \frac{\text{erro absoluto}}{\text{Valor obtido pelo densímetro digital}} \cdot 100 \quad (14)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA DO SENSOR CAPACITIVO

Após o procedimento de deposição de cobre na superfície do eletrodo de aço no dispositivo, o eletrodo foi retirado, seco e fotografado ao lado de uma régua, assim, a imagem pode ser tratada no programa ImageJ. A Figura 13 mostra a micrografia do filme de cobre após a eletrodeposição nos eletrodos dos dispositivos.



Figura 13 - Eletrodeposição da área efetiva dos eletrodos dos dispositivos.

Utilizando o ImageJ, foi possível constatar a área geométrica do eletrodo do dispositivo D3m, sendo de 2,929 cm². Já para o dispositivo D2m, a área efetiva encontrada foi de 5,199 cm². O volume de 1 mL foi usado para a eletrodeposição nos dois casos, conseqüentemente a área geométrica do

eletrodo no dispositivo D3m é menor que no dispositivo D2m uma vez que a distância entre as placas é maior.

4.2 TESTE DE ESTABILIDADE

A Figura 14 apresenta o gráfico Nyquist da água DI com aferição após diferentes tempos de permanência no dispositivo. Nota-se que o comportamento se mantém semelhante.

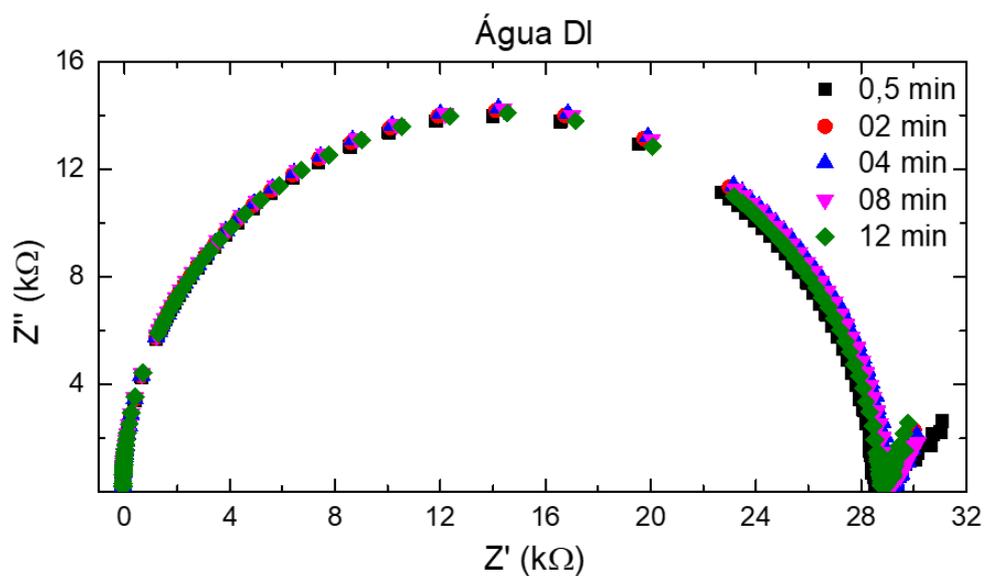


Figura 14 - Gráfico Nyquist da água DI em relação ao tempo de medida.

Quando o etanol PA foi estudado, percebeu-se um comportamento dependente do tempo de permanência da solução no dispositivo. A Figura 15 mostra o gráfico Nyquist do etanol PA em diferentes tempos de medida. Nota-se que o raio do semicírculo diminui com o aumento do tempo de medida.

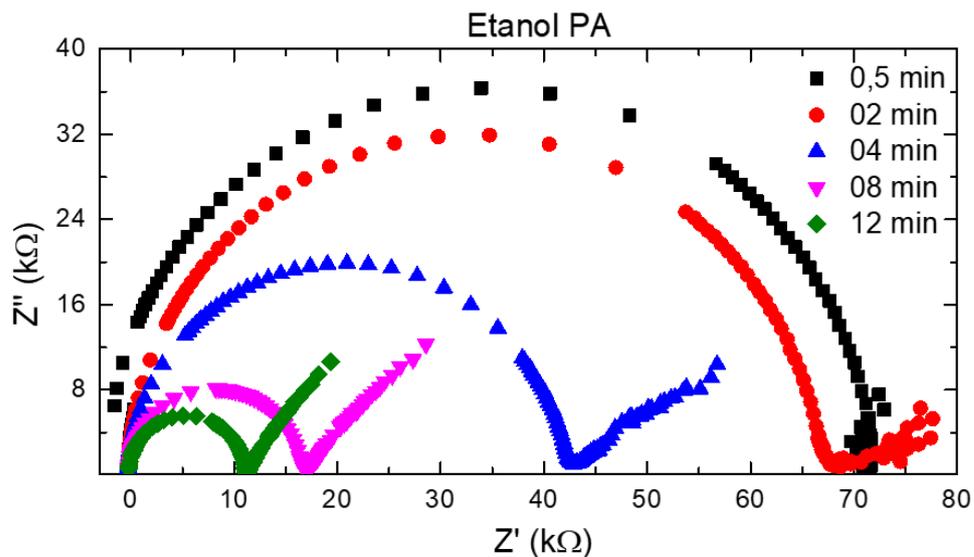


Figura 15 - Gráfico Nyquist do Etanol PA em relação ao tempo de medida.

Quando comparados os resultados dos dois casos, fica evidente que o raio do semicírculo obtido para a água DI não muda com o passar do tempo, enquanto para o etanol há uma variação significativa. Foi levantada a hipótese de que isso acontece por causa da volatilidade do etanol PA, mudando a área geométrica utilizada dos eletrodos, visto que após várias medidas, a tampa se encontrava úmida.

A Figura 16 apresenta o gráfico dos valores das constantes dielétricas do etanol PA e da Água DI para diferentes tempos de medida obtidas com o procedimento apresentado na seção 3.3.2 **Determinação da Capacitância e da Constante Dielétrica**. Nota-se uma diminuição da constante dielétrica nos dois casos.

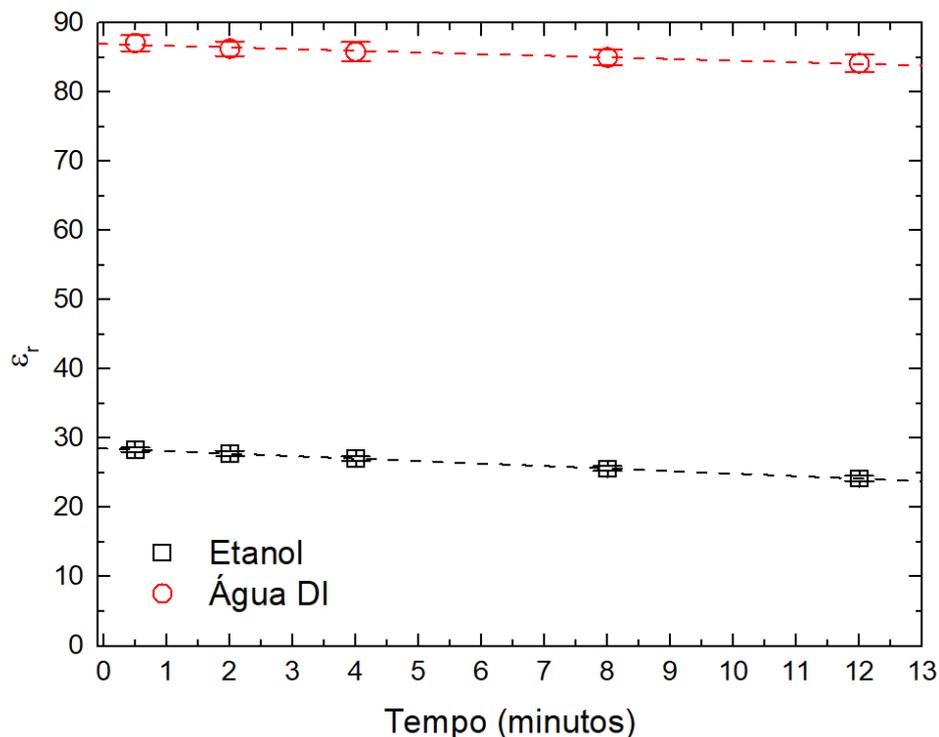


Figura 16 - Constante dielétrica do etanol PA e da água DI em relação ao tempo de medida. N = 6

A Tabela 3 apresenta os valores das constantes dielétricas do Etanol PA e da água DI para diferentes tempos de medida. Entre a primeira e a última medida, o etanol tem uma diminuição de 14,70% no valor. Já a água DI, diminui 3,35% no seu valor.

Tabela 3 - Valores das constantes dielétricas do etanol PA e da água DI para diferentes tempos de medida.

Tempo (min)	ϵ_r Etanol PA	ϵ_r Água DI
0,5	28,36±0,35	87,08±1,15
2	27,83±0,37	86,28±1,06
4	27,07±0,31	85,83±1,37
8	25,61±0,35	85,00±1,10
12	24,19±0,37	84,16±1,28

Com base nos resultados apresentados, optou-se pela utilização do tempo fixo de 30 segundos para o tempo de medição por três motivos:

- 1) Devido a mudança dos valores em decorrência do tempo, é necessário fixar um tempo de medida.

- 2) Menores tempos causam menores variações do valor real da amostra.
- 3) O menor tempo hábil entre a introdução da amostra e o começo da medida foi de 30 segundos.

4.3 TESTE DE REPETIÇÃO

A Figura 17 apresenta o gráfico das constantes dielétricas em relação ao número de medidas (repetições), utilizando 30 segundos como procedimento padrão para etanol PA no dispositivo D3m. A média da constante dielétrica apresentada foi de $26,77 \pm 0,42$ com desvio padrão relativo de 1,57%.

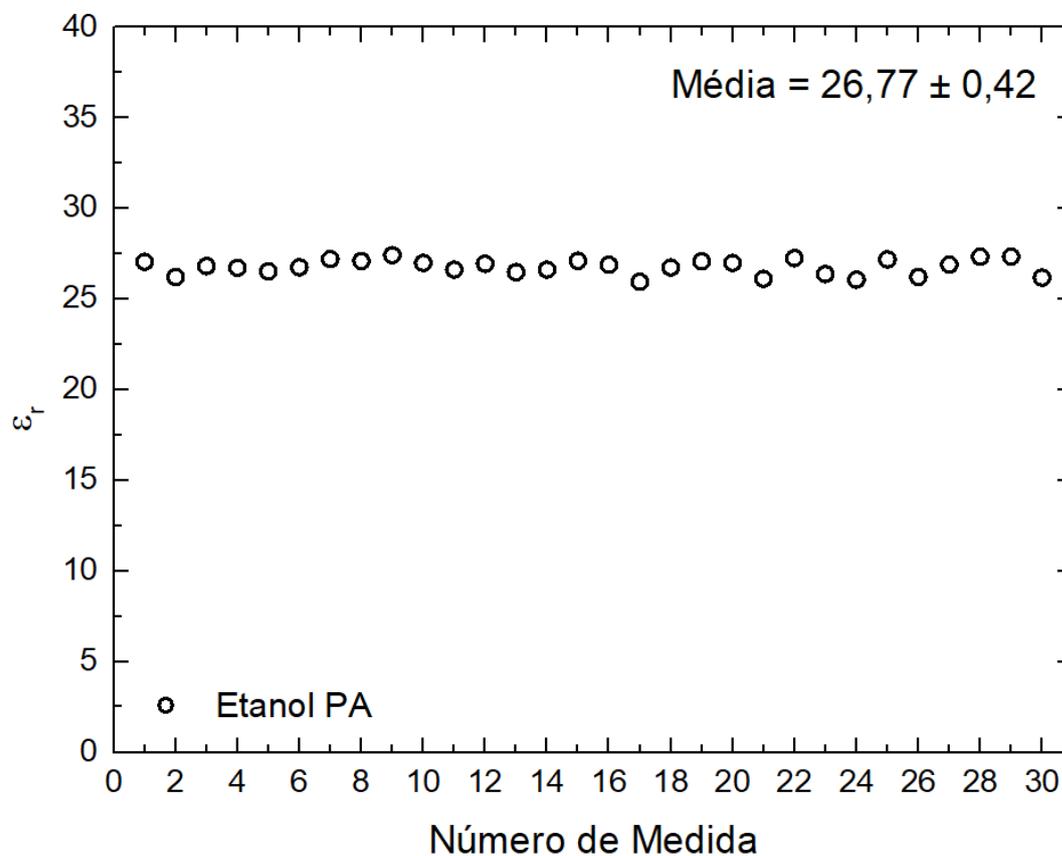


Figura 17 - Constante dielétrica de 30 amostras de etanol PA do mesmo lote.

Percebe-se pelo gráfico que a constante dielétrica apresenta um comportamento estável.

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE DISPOSITIVOS

A Figura 18 apresenta o gráfico das constantes dielétricas em função do teor de etanol PA da mistura realizadas no dispositivo D2m. É possível notar a relação linear do teor de etanol e constante dielétrica e seu coeficiente de determinação. A inclinação da curva obtida foi de $-0,64 \pm 0,01$ com valor R^2 de 0,993.

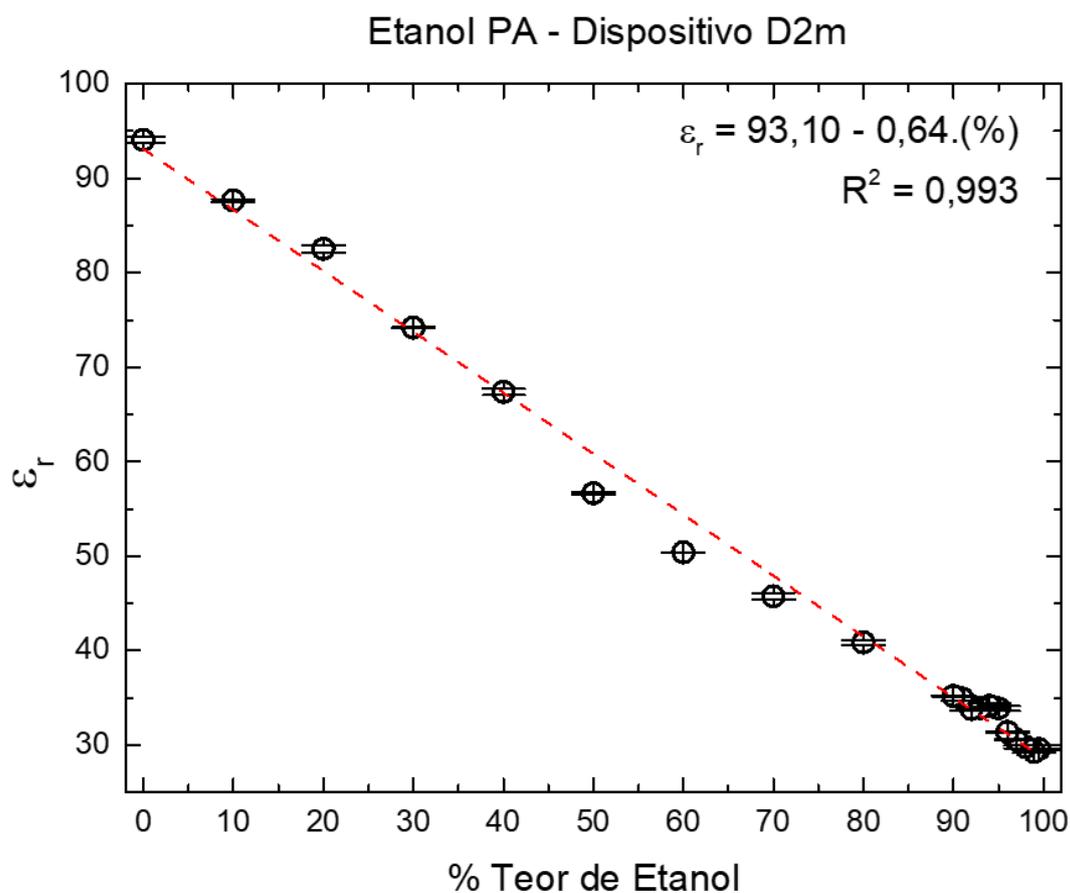


Figura 18 - Constante dielétrica/teor de etanol da mistura etanol PA para o dispositivo D2m.

N = 6.

A Figura 19 apresenta o gráfico das constantes dielétricas em relação ao teor de etanol PA da mistura realizadas no dispositivo D3m. A Figura também mostra a relação linear do teor de etanol e constante dielétrica e seu coeficiente de determinação. A inclinação da curva obtida foi de $-0,56 \pm 0,01$ com valor R^2 de 0,991.

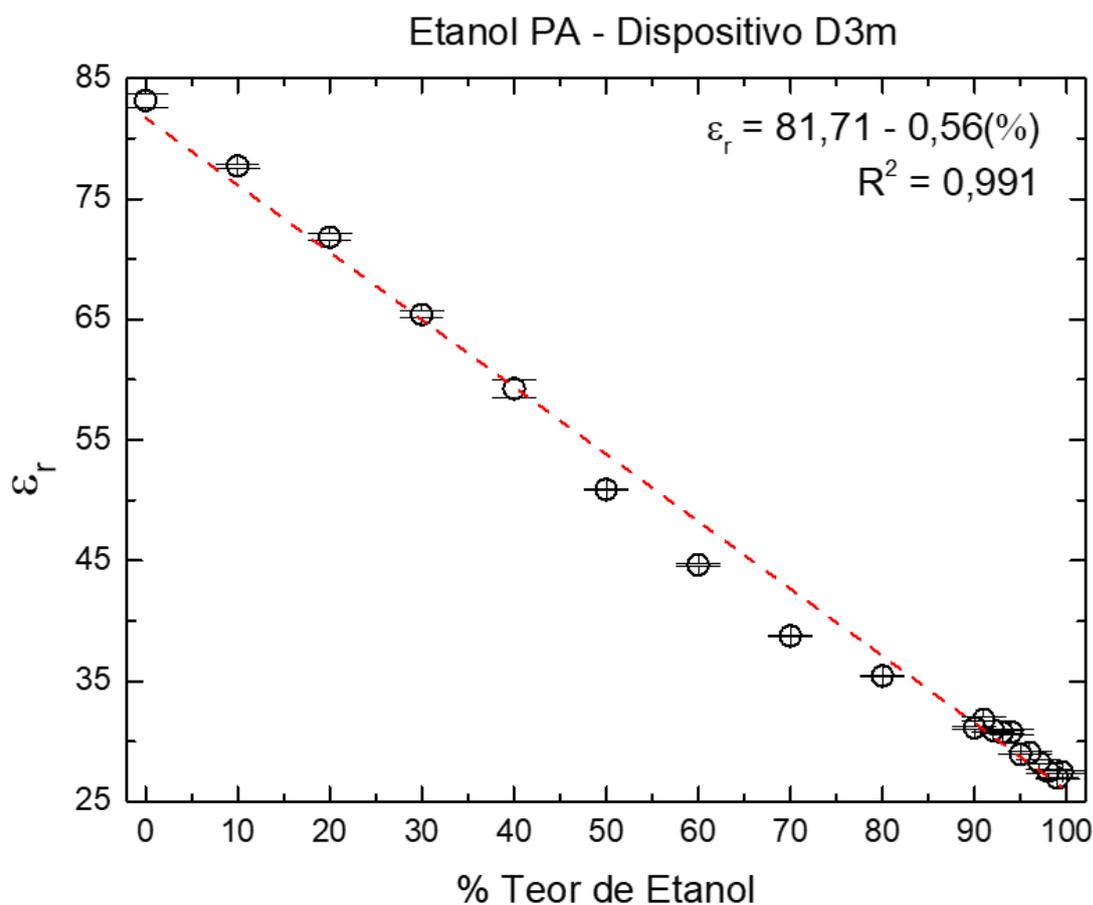


Figura 19 - Constante dielétrica/teor de etanol da mistura etanol PA para o dispositivo D3m.

N = 6.

A Figura 20 compara as duas curvas das constantes dielétricas obtidas pelos dispositivos D2m e D3m. É possível notar que para os dois dispositivos, a constante dielétrica apresenta um comportamento quase linear, diferindo apenas nos valores do coeficiente linear e do coeficiente angular. Falamos quase linear pois ao ajustar a reta com os dados obtidos, percebemos que alguns dos pontos experimentais estão abaixo da linha em vermelho, entre 40 e 80%, provavelmente este comportamento se deve pela relação única da mistura entre etanol e água, apresentando diferença de densidade entre etanol-água e diferente viscosidade na mistura nesta faixa de mistura. [43, 44].

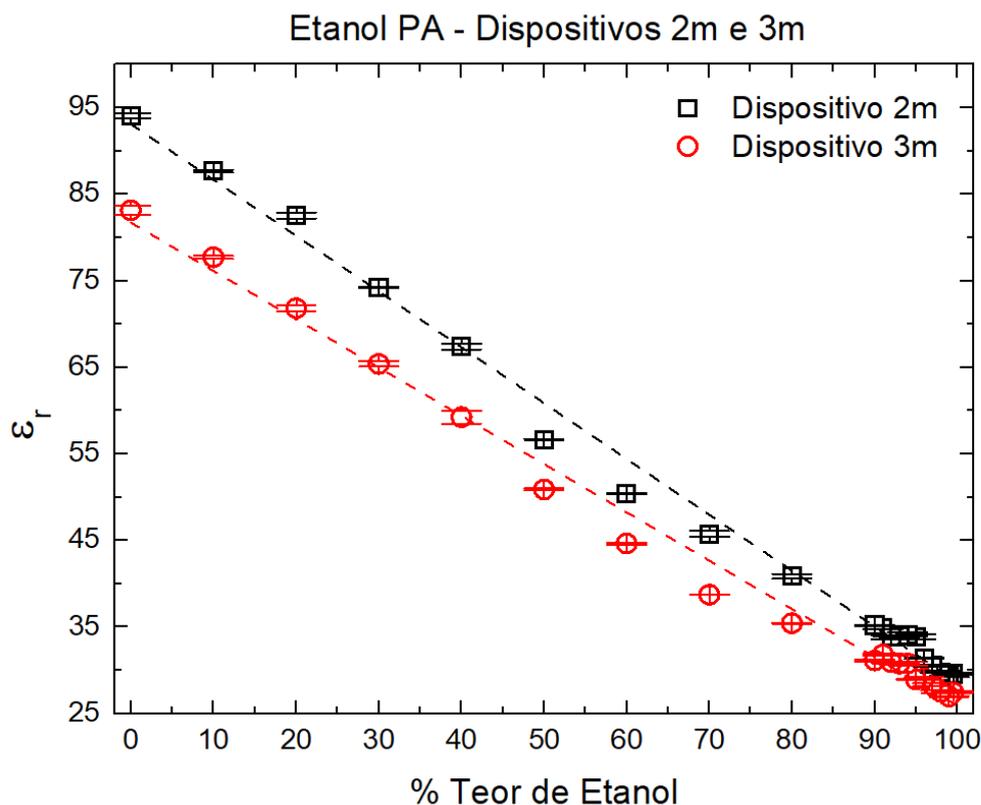


Figura 20 - Comparação das constantes dielétricas da mistura etanol PA entre os dispositivos.
N = 6.

Notamos que os resultados para as duas células são semelhantes e que seria possível utilizar as duas para esse sistema de medição. Desta forma, a partir deste momento, optamos por utilizar somente o dispositivo D3m. Esse dispositivo foi escolhido por dois motivos:

- 1) O dispositivo D3m possui maior distância entre os eletrodos, facilitando o processo de higienização e carregamento do dispositivo.
- 2) Líquidos mais densos se acomodam com mais facilidade.

4.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO EHC COMERCIAL

A Figura 21 mostra a curva de calibração da constante dielétrica em função do teor de etanol comercial das misturas realizadas no dispositivo D3m na faixa de 90 a 100 %, com destaque para faixa de 90 a 100%. O teor do EHC foi obtido com a utilização do densímetro de álcool digital (DMA 4500 M). A

Figura também mostra a relação linear do teor de etanol e constante dielétrica e seu coeficiente de determinação. A inclinação da curva obtida foi de $-0,61 \pm 0,01$ com valor R^2 de 0,999.

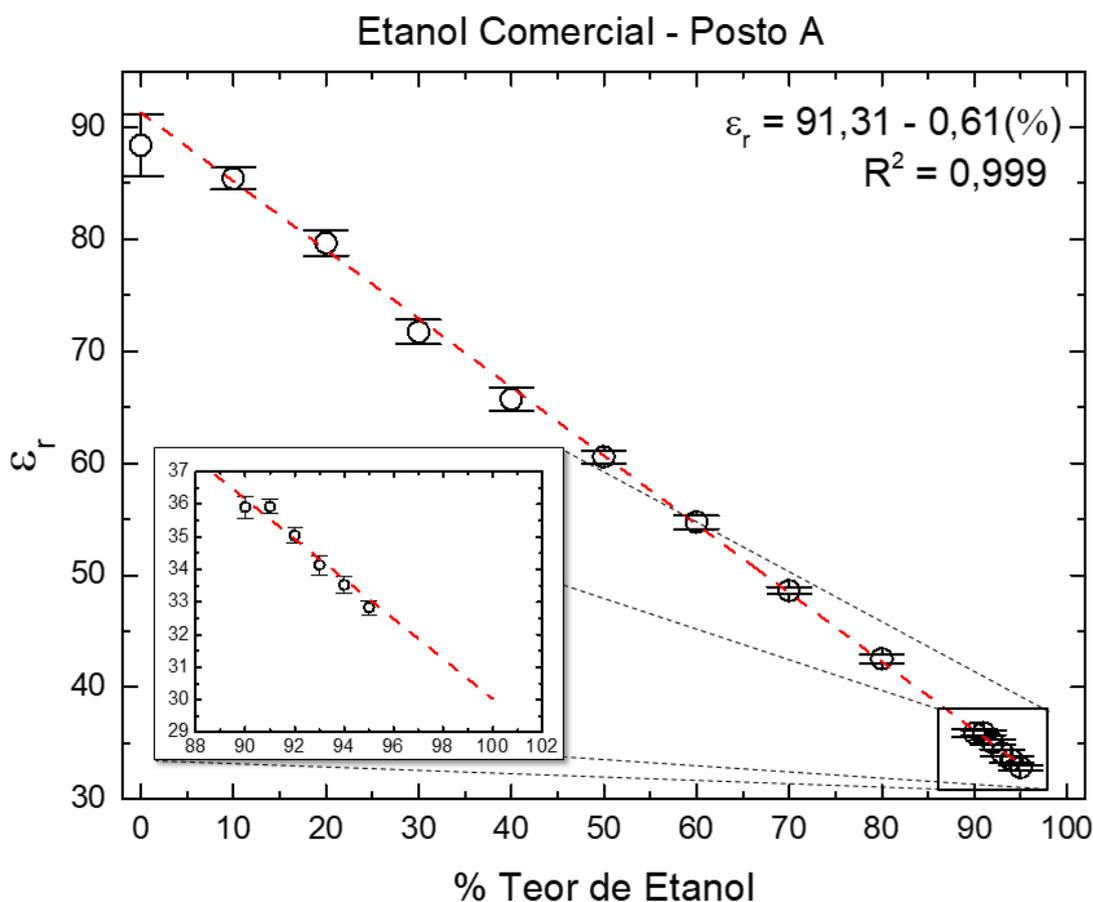


Figura 21 - Constante dielétrica/Teor de etanol da mistura do posto de gasolina. A inserção destaca a curva na faixa de 90 a 100%. N = 6.

Nota-se que o comportamento linear permanece, sem a leve alteração percebida no caso anterior, o que pode ser explicado pelo fato de ter outros componentes na mistura como marcadores e outros que não temos acesso, deixando o ajuste R^2 mais próximo de 1. Além disso, a inclinação mudou em comparação à curva obtida com o Etanol PA. A Tabela 4 traz os parâmetros da regressão linear. Os limites de detecção e de quantificação estão entre 2% e 8%, tornando possível utilizar esse método para a quantificação do etanol, pois a faixa importante para a análise está entre 94% e 100%, como demonstrado pela extrapolação dos resultados no detalhe da Figura 6.

Tabela 4 - Parâmetros da regressão linear das medidas das constantes dielétricas das misturas do Etanol Comercial.

Parâmetros	Valor
Sensibilidade	0,61
Limite de Detecção	2,37%
Limite de Quantificação	7,91%

4.6 COMPARAÇÃO DA METODOLOGIA COM EHC DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS DE CAMPO GRANDE

A comparação da metodologia foi realizada em um teste envolvendo 4 amostras coletadas em postos de combustíveis distintos da cidade de Campo Grande - MS. Cada amostra foi analisada pelo método proposto neste trabalho utilizando o dispositivo D3m e comparando o resultado do teor de etanol com o resultado obtido pelo densímetro digital. A Tabela 5 mostra todos os resultados obtidos desta comparação.

Tabela 5 - Comparação entre o teor de etanol obtido pelo sistema proposto e pelo densímetro digital. N = 6.

Posto de Gasolina	Constante Dielétrica	EIE Teor de Etanol	Densímetro Digital Teor de Etanol $\pm 0,0001$	Concordância entre métodos (%)	Erro relativo (%)
A	33,12 \pm 0,27	95,08 \pm 0,44	95,26	99,81 \pm 0,46	0,41 \pm 0,23
B	32,94 \pm 0,21	95,38 \pm 0,34	95,24	100,14 \pm 0,36	0,30 \pm 0,22
C	32,50 \pm 0,33	96,09 \pm 0,54	95,31	100,83 \pm 0,57	0,89 \pm 0,45
D	32,73 \pm 0,23	95,72 \pm 0,37	95,23	100,52 \pm 0,39	0,59 \pm 0,24

Os resultados indicam que o método proposto apresenta resultados semelhantes ao obtido com o densímetro digital (método ANP) que o propõe como um método possível para quantificação do teor de etanol combustível (EHC).

5 CONCLUSÕES

Esse trabalho demonstrou que o método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) coletado em um dispositivo eletroquímico miniaturizado impresso em 3D pode quantificar etanol e misturas de etanol combustível com água pela constante dielétrica das misturas, apresentando limite de detecção de 2,37% e limite de quantificação de 7,91%. Além de projetar o dispositivo e o método, comparamos os resultados do teor de etanol do etanol combustível coletado de 4 postos de gasolina diferentes por dois métodos, o desenvolvido neste trabalho e por um densímetro digital (Aceito pela ANP). Todos os valores foram correspondidos com os resultados obtidos pelo método utilizado pela ANP com uma variação de aproximadamente 1%.

A célula EIE miniaturizada monolítica, com os separadores de eletrodos em termoplástico isolante integrados ao sistema, contendo a tampa e os eletrodos como partes móveis, facilitando a montagem e o manuseio. Este dispositivo miniaturizado portátil tem uma capacidade máxima de ~1 mL, adequada para análise portátil. Todo o dispositivo impresso em 3D, custa menos de R\$ 5,00. Cada unidade pode ser impressa e montada em menos de 2 horas. O dispositivo se mostrou funcional e sem oxidação após várias medidas e durante todo o tempo deste trabalho. Entretanto, o PLA pode enfrentar instabilidades químicas no longo prazo, o que é intrínseco ao material. Embora seja de baixo custo, o dispositivo impresso em PLA pode ser reciclado de forma sustentável, uma vez que o plástico pode ser transformado novamente em filamento. Os eletrodos de aço inoxidável podem ser polidos até obter um acabamento espelhado para manter as características eletroquímicas. Este sistema pode ainda ser acoplado a um mini-potenciostato em interface com um smartphone para eletroanálise in-situ, tornando-o um método ágil, rápido e barato.

Este trabalho resultou em um artigo publicado pela Revista Sensors (doi.org/10.3390/s24010131).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AKRAM, F. et al., Current trends in biodiesel production technologies and future progressions: A possible displacement of the petro-diesel, *Journal of Cleaner Production* **370** (2022) 133479.
- [2] BULL, S.R., Renewable alternative fuels: Alcohol production from lignocellulosic biomass, *Renewable Energy* **5** 5 (1994) 799.
- [3] PASSOS, W.E. et al., Quantification of water in bioethanol using rhodamine B as an efficient molecular optical probe, *Renewable Energy* **165** (2021) 42.
- [4] Seção 4, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2023/secao-4>.
- [5] Etanol, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/etanol/apresentacao>.
- [6] Resolução 907 2022 da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis BR, <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-907-2022-dispoe-sobre-as-especificacoes-do-etanol-combustivel-e-suas-regras-de-comercializacao-em-todo-o-territorio-nacional?origin=instituicao>.
- [7] RIBEIRO, M.S., ANGNES, L., ROCHA, F.R.P., A simple and fast procedure for in situ determination of water in ethanol fuel, *J. Braz. Chem. Soc.* **24** (2013) 418.
- [8] BUENO, L., PAIXÃO, T.R.L.C., A copper interdigitated electrode and chemometrical tools used for the discrimination of the adulteration of ethanol fuel with water, *Talanta* **87** (2011) 210.
- [9] VESNIN, V.L., Analysis of the Composition of Water–Alcohol Mixtures Using the Infrared Absorption Spectra of their Vapor, *J Appl Spectrosc* **88** 6 (2022) 1202.
- [10] DE QUEIROZ, D.P. et al., The use of an e-tongue for discriminating ethanol/water mixtures and determination of their water content, *Sensors and Actuators B: Chemical* **230** (2016) 566.
- [11] SOUZA, A.C., ARISTONE, F., CAPITANIO, R.A., DE PAULA, M.H., Quantification of water content in water–ethanol solutions using photothermal transparent transducer method, *Sensors and Actuators B: Chemical* **226** (2016) 495.
- [12] OMIDO, C.R. et al., Water content in hydrated ethanol fuel measured by a photothermal chamber with a transparent transducer, *Fuel* **157** (2015) 122.
- [13] OMIDO, C.R. et al., Quantification of water in ethanol using a photothermal transparent transducer, *Sensors and Actuators B: Chemical* **178** (2013) 581.
- [14] BERNARDI, A., BORGES DA SILVA, L.E., VELOSO, G.F.C., FILHO, J.A.F., Characterization of the Ethanol-Water Blend by Acoustic Signature Analysis in Ultrasonic Signals, *IEEE Access* **10** (2022) 6580.
- [15] DE SOUZA, J.E., SCHERER, M.D., CÁCERES, J.A.S., CAIRES, A.R.L., M'PEKO, J.-C., A close dielectric spectroscopic analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment, *Fuel* **105** (2013) 705.
- [16] M'PEKO, J.-C., REIS, D.L.S., DE SOUZA, J.E., CAIRES, A.R.L., Evaluation of the dielectric properties of biodiesel fuels produced from different

- vegetable oil feedstocks through electrochemical impedance spectroscopy, *International Journal of Hydrogen Energy* **38** 22 (2013) 9355.
- [17] BIERNAT, K., BOCIAN, P., BUKREJEWSKI, P., NOWORYTA, K.R., Application of the Impedance Spectroscopy as a New Tool for Studying Biodiesel Fuel Aging Processes, *Energies* **12** 4 (2019) 738.
- [18] BAENA, L.M., VÁSQUEZ, F.A., CALDERÓN, J.A., Corrosion assessment of metals in bioethanol-gasoline blends using electrochemical impedance spectroscopy, *Heliyon* **7** 7 (2021) e07585.
- [19] LEO, A., MONTEDURO, A.G., RIZZATO, S., MILONE, A., MARUCCIO, G., Miniaturized Sensors for Detection of Ethanol in Water Based on Electrical Impedance Spectroscopy and Resonant Perturbation Method—A Comparative Study, *Sensors* **22** 7 (2022) 2742.
- [20] BHATTACHARJEE, N., URRIOS, A., KANG, S., FOLCH, A., The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics, *Lab Chip* **16** 10 (2016) 1720.
- [21] GUIMA, K.-E., ALENCAR, L.M., DA SILVA, G.C., TRINDADE, M.A.G., MARTINS, C.A., 3D-Printed Electrolyzer for the Conversion of Glycerol into Tartronate on Pd Nanocubes, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **6** 1 (2018) 1202.
- [22] GUIMA, K.-E., SOUZA, V., MARTINS, C., Insulating 3D-printed templates are turned into metallic electrodes: Application as electrodes for glycerol electrooxidation, *RSC Advances* **9** (2019) 15158.
- [23] ESTADULHO, G., ALENCAR, L., GUIMA, K.-E., TRINDADE, M., MARTINS, C., 3D-Printed Templates Converted into Graphite, Ruthenium, or Copper Are Used as Monolithic Sensors, *ACS Applied Electronic Materials* **3** (2021).
- [24] GUIMA, K.-E., COELHO, P.-H.L., TRINDADE, M.A.G., MARTINS, C.A., 3D-Printed glycerol microfluidic fuel cell, *Lab Chip* **20** 12 (2020) 2057.
- [25] GUIMA, K.-E., GOMES, L.E., ALVES FERNANDES, J., WENDER, H., MARTINS, C.A., Harvesting Energy from an Organic Pollutant Model Using a New 3D-Printed Microfluidic Photo Fuel Cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 49 (2020) 54563.
- [26] DE SOUZA, M.B.C., GUIMA, K.-E., FERNÁNDEZ, P.S., MARTINS, C.A., Glycerol Is Converted into Energy and Carbonyl Compounds in a 3D-Printed Microfluidic Fuel Cell: In Situ and In Operando Bi-Modified Pt Anodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 22 (2022) 25457.
- [27] DA SILVA, W.A., CAMPOS, V.R., Etanol (CAS No 64-17-5), *Revista Virtual de Química* **5** 5 (2013).
- [28] MORGANTI, K., ALMANSOUR, M., KHAN, A., KALGHATGI, G., PRZESMITZKI, S., Leveraging the benefits of ethanol in advanced engine-fuel systems, *Energy Conversion and Management* **157** (2018) 480.
- [29] MANOCHIO, C., ANDRADE, B.R., RODRIGUEZ, R.P., MORAES, B.S., Ethanol from biomass: A comparative overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **80** (2017) 743.
- [30] WALTER, A., ROSILLO-CALLE, F., DOLZAN, P., PIACENTE, E., BORGES DA CUNHA, K., Perspectives on fuel ethanol consumption and trade, *Biomass and Bioenergy* **32** 8 (2008) 730.
- [31] SANTOS, M., ALBUQUERQUE, A., SOLETTI, J., MENEGHETTI, M., Main Technologies for the Production of Anhydrous Ethanol in Brazil, *Revista Virtual de Química* **13** (2021).
- [32] TAKESHITA, E.V., Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos, *Dissertação (mestrado) - Universidade*

- Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (2006).
- [33] NOBRE, M., ALVES, W., SALMAZO, L., *Materiais Dielétricos - Correlação: Propriedades e Defeitos* (in Brazilian Portuguese), (2006).
- [34] CAVALHEIRO, L.L., *Curso de Física Básica- H. Moyses Nussenzveig Vol 3.Pdf.Pdf*.
- [35] WALKER, J., RESNICK, R., HALLIDAY, D., *Halliday & Resnick Fundamentals of Physics, 10th edition.*, Wiley, Hoboken, NJ (2014) 1 pp.
- [36] YOUNG, H.D., FREEDMAN, R.A., *Sears and Zemansky's University Physics, Volume 2*, Addison Wesley (2012) 640 pp.
- [37] CHINAGLIA, D.L., GOZZI, G., ALFARO, R.A.M., HESSEL, R., *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino*, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **30** (2008).
- [38] MACDONALD, J.R., JOHNSON, W.B., "Fundamentals of Impedance Spectroscopy", *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd (2018) 1–20.
- [39] SU, A., AL'AREF, S.J., "History of 3D Printing", *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine*, Elsevier (2018) 1–10.
- [40] CUNICO, M.W.M., *Impressoras 3D: O novo Meio Produtivo*, *Concep3d Pesquisas Científicas* 170 pp.
- [41] HORVATH, J., "A Brief History of 3D Printing", *Mastering 3D Printing*, Apress, Berkeley, CA (2014) 3–10.
- [42] PINHEIRO, C.M.P., MOTA, G.E., STEINHAUS, C., SOUZA, M.D., *Impressoras 3D: uma mudança na dinâmica do consumo*, *Signos Consumo* **10** 1 (2018) 15.
- [43] FRANKS, F., IVES, D.J.G., *The structural properties of alcohol–water mixtures*, *Q. Rev. Chem. Soc.* **20** 1 (1966) 1.
- [44] BELDA, R., HERRAEZ, J.V., DIEZ, O., *Rheological study and thermodynamic analysis of the binary system (water/ethanol): Influence of concentration*, *Physics and Chemistry of Liquids* **42** 5 (2004) 467.

ANEXO 1

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO (1)	
		EAC	EHC	EHCP (2)	NBR	ASTM/EN/ISO
Aspecto (3)	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)			Visual	
Cor	-	(4)	(5)		Visual	
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L	30			9866 16047	ISO 17315
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	300			10547	ISO 17308
Massa específica a 20°C (6)	kg/m ³	791,5 máx.	805,2 a 811,2	799,7 a 802,8	5992 15639	D 4052
Teor alcoólico (6,7,8)	% massa	99,3 mín.	92,5 a 94,6	95,5 a 96,5	5992 15639	-
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0		10891	-
Teor de etanol, mín. (9)	% volume	98,0	94,5	96,3	16041	D5501
Teor de água, máx. (9, 10)	% massa	0,7	7,5	4,5	15531 15888	E203 E1064
Resíduo por evaporação, máx. (11,12)	mg/100mL	5			8644	-
Teor de hidrocarbonetos, máx. (11)	% volume	3			13993	-
Teor de cloreto, máx. (13)	mg/kg	1			10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx. (14)	mg/kg	4			10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx. (14)	mg/kg	5			11331	-
Teor de sódio, máx. (14)	mg/kg	2			10422	-
Teor de cobre, máx. (15)	mg/kg	0,07	-		11331	-
Teor de metanol, máx. (17, 18, 19, 20)	% volume	0,5			16041 16943 (21)	1388-8