



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado e  
Doutorado



**AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO ALIADO A  
UMA CÂMARA FOTOTÉRMICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE  
ÁGUA EM ETANOL**

**Cayo Vinícius Fernandes**

Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira

Campo Grande – MS  
2016



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado e  
Doutorado



# **AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO ALIADO A UMA CÂMARA FOTOTÉRMICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ÁGUA EM ETANOL**

**Cayo Vinícius Fernandes**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química – Nível de Mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para a obtenção do título de mestre em Química.

Área de Concentração: Química

Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira

Campo Grande – MS  
2016



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado e  
Doutorado



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Cayo Vinícius Fernandes**

# **AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO ALIADO A UMA CÂMARA FOTOTÉRMICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ÁGUA EM ETANOL**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Química. Área de Concentração: Química.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira  
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

---

Prof. Dr. Silvio Cesar de Oliveira  
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

---

Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade  
Universidade Federal da Grande Dourados

Data de realização: 28 de setembro de 2016

*Aos meus amados pais, Irene Ferreira da Silva e*

*Marco Antonio Fernandes*

*A meus irmãos Taysi e Marco Antonio (Júnior)*

*Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus, Aquele que pude sentir junto a mim durante todas as etapas conquistadas até o momento, que me dá forças para seguir o processo de entendimento do meu lugar no mundo;
- Aos meus pais, Irene e Marco Antonio pelos valores e ensinamentos transmitidos, e por terem me apoiado e incentivado durante toda minha vida, todos meus desejos, todas minhas metas, todos meus sonhos, e por diversas vezes renunciaram aos próprios em meu favor;
- Aos meus irmãos Taysi e Marco Antonio (Júnior), colocados em minha vida para que eu pudesse aprender o valor da família, e por partilharem dos meus desejos e festejarem minhas vitórias;
- Ao meu orientador, o professor Samuel Leite de Oliveira, por todas as conversas de apoio, motivação e inspiração, não só para com assuntos acadêmicos, mas me auxiliando a desenvolver valores, os quais hoje eu estimo. Pela orientação e conhecimento compartilhado comigo desde o início, além da disponibilidade e paciência;
- Ao meu colega de laboratório Cleidson Omido, que teve paciência em transmitir seus conhecimentos para que eu pudesse iniciar minhas conclusões sobre a câmara fototérmica;
- Aos amigos de laboratório, Juliete Rocha de Lima e Keurison Figueredo Magalhães, por toda ajuda com os equipamentos, análises, tratamento de dados, além de discussões sobre os mais diversos assuntos;
- A todos os companheiros de laboratório Silvano, Cristiane, Alessandra, Cícera, Amanda, além de Ana Carolina por toda ajuda, pelas conversas e risadas. Aos meus amigos da vida, os quais acredito que nos conheçamos a algumas vidas e sei que sou privilegiado por poder viver junto deles.
- Aos amigos mais próximos que se fazem presentes em todas minhas caminhadas, Elaine, Juliane (Juzinha), Marina, Paula e Letícia, que tornaram tudo muito mais tranquilo e que conseguem com que todo meu carinho seja transmitido até em uma ligação.
- Ao meu grande parceiro de vida Wladimir Augusto César de Moraes, que tem resposta para muitas de minhas perguntas, que me faz ser melhor, sentir melhor, crescer como pessoa, além de partilhar os melhores e piores momentos comigo, que tenho convicção que está comigo por uma intercessão superior e que me faz ter vontade de partilhar uma vida toda mesmo frente a qualquer tribulação;
- Aos professores do programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul pelos conhecimentos transmitidos;
- Ao CNPq, FUNDECT e Capes pelo apoio financeiro.

*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis. ”*

*José de Alencar*

## RESUMO

Nesse estudo avaliou-se a capacidade de uma câmara fototérmica, formada por um cilindro de alumínio com uma janela circular composta de tantalato de lítio ( $\text{LiTaO}_3$ ) e recoberta por ITO, aliada ao método de adição de padrão (MAP) para quantificação de água em etanol. O  $\text{LiTaO}_3$  possui propriedades que possibilitam avaliar o sinal fototérmico associados as vibrações do grupo OH da água induzidas pela radiação em 1450 nm, sendo a intensidade do sinal gerado medida por um amplificador *lock-in*. Os resultados obtidos permitem afirmar que a câmara fototérmica responde linearmente ao aumento da concentração de água nas soluções de etanol, quando as adições são realizadas via MAP sequencial (MAP-S) e convencional (MAP-C). O MAP-C apresentou concentrações estimadas com menor erro relativo comparadas as obtidas por meio do MAP-S. O MAP-C mostrou-se eficiente para quantificar água em amostras de etanol hidratado combustível, cujo os valores de concentração definidos se apresentaram próximos aos obtidos pelo método padrão da ANP. A câmara fototérmica mostrou-se um equipamento promissor para estudo de amostras líquidas, pois foi capaz de produzir resultados repetitivos quando aliada aos MAP avaliados, além de ser uma metodologia de fácil execução e simples interpretação dos resultados.

**Palavras-chave:** Câmara fototérmica. Método de adição de padrão. Água. Etanol hidratado combustível.

## ABSTRACT

In this study, it was evaluated the ability of a photothermal chamber formed by an aluminum cylinder having a circular window composed of lithium tantalate ( $\text{LiTaO}_3$ ) and coated with ITO, along with the standard addition method (MAP) for quantification of water in ethanol. The  $\text{LiTaO}_3$  has properties that allow to evaluate the photothermal signal related to the vibrations of OH groups of water caused by 1450-nm radiation; a lock-in amplifier measures the intensity of the generated signal. The results obtained reveal that the photothermal chamber responds linearly to the water concentration in water-ethanol solutions where the MAP were performed via sequential method (MAP-S) and conventional method (C-MAP). The MAP-C was efficient to quantify water in hydrated ethanol fuel samples, whose concentration values were close to those obtained by the standard method of ANP. The photothermal chamber proved to be a promising equipment to study liquid samples because it was capable of producing repeatable results when coupled with the MAP evaluated, besides being a methodology of easy execution and simple interpretation of results.

**Keywords:** Photothermal chamber. Standard addition method. Water. Hydrated ethanol fuel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Molécula de etanol. (a) Fórmula estrutural e (b) superfície de cargas de van der Waals. ....	24
Figura 2- Molécula de água. (a) Fórmula estrutural e (b) superfície de cargas de Van der Waals. ....	26
Figura 3- Ligação de hidrogênio formada entre uma molécula de água e uma de etanol. ....	27
Figura 4- Formação dos aglomerados de acordo com o aumento da concentração de etanol. ....	28
Figura 5- Espectro eletromagnético e classificação das regiões espectrais. ....	30
Figura 6- Modos vibracionais moleculares. ....	32
Figura 7- Espectro de absorção no infravermelho próximo referente a água e etanol. ...	33
Figura 8- Gráfico geral do método de adição de padrão. ....	37
Figura 9- Método de adição padrão convencional (MAP-C). ....	38
Figura 10- Método de adição padrão sequencial (MAP-S). ....	39
Figura 11- Resíduos do eixo y em uma regressão linear. ....	48
Figura 12- A barra de erros em um conjunto experimental. ....	48
Figura 13- Comparação do grau de confiança de 95 e 99%. ....	51
Figura 14- (a) Raio externo, (b) raio da cavidade interna, (c) altura, (d) diâmetro da janela e (e) cabo coaxial da câmara fototérmica. ....	55
Figura 15- Esquema organizacional do aparato experimental utilizado no trabalho. ....	56
Figura 16- Aparato experimental utilizado nas análises. (a) fonte de excitação - laser diodo; (b) modulador mecânico; (c) lente convergente; (d) modulador de frequência; (e) câmara fototérmica; (f) detector do medidor de potência; (g) medidor de potência. ....	56
Figura 17- Parâmetro J em função da massa adicionada de padrão ( $\Delta m = 1,5$ m) em uma solução de etanol com concentração nominal de 5% m/m de água. ....	59
Figura 18- Parâmetro J em função da massa acumulada em duas soluções de etanol com concentração nominal 5% m/m de água, considerando $\Delta m$ de (a) 0,5, (b) 1,0 e (c) 1,5 g. ....	60
Figura 19- Erro percentual relacionado as massas adicionadas em duas soluções de etanol contendo 5% m/m em função do número da adição. ....	62
Figura 20- Parâmetro J relacionando apenas o sinal do analito adotando dois $\Delta m$ (1,5 m e 1,5 g) utilizando soluções com concentração nominal de água de 5% m/m. ....	63
Figura 21- Parâmetro J em função da massa acumulada adotando um $\Delta m$ de 1,5 g e fundo de escala do amplificador lock-in de 5 e 10 mV. ....	64
Figura 22- Parâmetro J em função da massa acumulada até 14 g adotando um $\Delta m$ de 1,5 g e erro percentual dos valores obtidos nas escalas de 5 e 10 mV. ....	65
Figura 23- Parâmetro J em função da massa acumulada de água nos $\Delta m$ de 1,5 e 0,5 g utilizando uma solução de concentração nominal de água de 5% m/m. ....	66
Figura 24- Parâmetro J em função da massa adicionada de água ( $\Delta m = 0,5$ e 1,5 g) nas soluções com concentrações nominais de 5 e 2% m/m de água adotando o MAP-S. ....	67
Figura 25- (a) Parâmetro J versus massa acumulada e (b) sinal fototérmico versus concentração de água na solução em cada adição. Dados relacionados a solução aquosa de etanol com concentração nominal de 5% m/m de água. ....	68

Figura 26- Sinal fototérmico em função da concentração de água adicionada adotando $\Delta m$ de 0,1 e 0,2 g via MAP-S aplicado as soluções com concentração nominal de 5 e 2% m/m.....	70
Figura 27- Sinal fototérmico em função da concentração de água adicionada via MAP-S utilizando diferentes intervalos de adição ( $\Delta m$ ). (Barras de erro= $SD \cdot t_{N-1(95\%)}$ para $N=3$ e $P=0,05$ ) .....	72
Figura 28- Concentração de água estimada em função de cada $\Delta m$ avaliado por meio do MAP-S utilizando uma solução aquosa de etanol com 2% m/m de concentração nominal de água.....	74
Figura 29-. Intervalo de confiança dos valores estimados para os diferentes $\Delta m$ avaliados por meio do MAP-S considerando uma solução aquosa de etanol com 2% m/m de concentração nominal de água.....	76
Figura 30- Sinal fototérmico versus a concentração de água em cada adição realizada por meio do MAP-S utilizando diferentes intervalos de adição ( $\Delta m$ ) em uma solução de etanol com 7,5% m/m de água. (Barras de erro= $SD \cdot t_{N-1(95\%)}$ para $N=3$ e $P=0,05$ ) .....	77
Figura 31-Concentração estimada de água em função de cada $\Delta m$ avaliado por meio do MAP-S utilizando uma solução aquosa de etanol com 7,5% m/m de concentração nominal de água.....	78
Figura 32- Intervalo de confiança dos valores de água estimados por meio do MAP-S com diferentes $\Delta m$ utilizando uma solução aquosa de etanol com 7,5% m/m de concentração nominal de água.....	79
Figura 33- Parâmetro $J$ em função da massa acumulada de água adicionada via MAP-C com $\Delta m$ de 1,5 g em uma solução de etanol com concentração nominal de água de 5% m/m.....	80
Figura 34- (a) Parâmetro $J$ em função da massa acumulada via MAP-C com $\Delta m$ de 1,5 g referente a duas soluções de etanol de mesma concentração de água (5% m/m); (b) Parâmetro $J$ em função da massa acumulada via MAP-C com $\Delta m$ de 0,5 e 1,5 g referente a duas soluções de etanol de mesma concentração de água (5% m/m).....	81
Figura 35- Parâmetro $J$ em função da massa de água acumulada via MAP-C com $\Delta m$ de 0,5 e 1,5 g em soluções com concentração nominal de água de (a) 5% m/m e (b) 2% m/m. ....	82
Figura 36- Sinal fototérmico em função da concentração de água adicionada via MAP-C ( $\Delta m = 0,2$ g) em soluções de etanol com concentração nominal de água de (a) 5 e (b) 2% m/m, para diferentes valores de frequência de modulação.....	83
Figura 37- Sinal fototérmico versus a concentração de água em cada adição realizada por meio do MAP-C utilizando diferentes intervalos de adição ( $\Delta m$ ) em uma solução de etanol com 7,5% m/m de água. (Barras de erro= $SD \cdot t_{N-1(95\%)}$ para $N=3$ e $P=0,05$ ) .....	86
Figura 38- Concentração de água estimada em função de cada $\Delta m$ avaliado por meio do MAP-C para uma solução aquosa de etanol com 7,5% m/m de concentração nominal de água.....	87
Figura 39- Intervalo de confiança dos valores de concentração de água estimados para os diferentes $\Delta m$ avaliados por meio do MAP-C utilizando uma solução aquosa de etanol com 7,5% m/m de concentração nominal de água. ....	88
Figura 40- Sinal fototérmico versus a concentração de água em cada adição realizada por meio do MAP-C utilizando um intervalo de adição ( $\Delta m$ ) de 0,1g em amostras reais de EHC. (Barras de erro= $SD \cdot t_{N-1(95\%)}$ para $N=3$ e $P=0,05$ ) .....	90

Figura 41- Intervalo de confiança dos valores de concentração estimados para diferentes  $\Delta m$  avaliados por meio do MAP-C aplicado as amostras EHC. .... 92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comprimentos e números de onda das respectivas regiões do espectro no infravermelho.....	31
Tabela 2- Sinais fototérmicos em função da distância entre a fonte de excitação e a janela da câmara fototérmica. ....	58
Tabela 3- Erros (%) das inclinações (b) das retas obtidas mediante a relação do parâmetro $J$ e da massa acumulada de água nas soluções 1 e 2 cujas adições foram realizadas por meio do MAP-S. ....	61
Tabela 4- Coeficiente de correlação ( $R$ ) das curvas obtidas por meio do MAP-S em soluções com 5 e 2% m/m sob um $\Delta m$ de 0,5 e 1,5 g. ....	68
Tabela 5- Concentração estimada e erro relativo das análises realizadas utilizando o MAP-S com $\Delta m$ de 0,1 e 0,2 g aplicado a soluções de etanol com concentração nominal de água de 2 e 5% m/m.....	71
Tabela 6-Concentração de água estimada e desvio padrão estimados determinada por meio do MAP-S com diferentes $\Delta m$ utilizando uma solução de etanol com concentração nominal de água de 2% m/m. ....	73
Tabela 7- Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), sensibilidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) associados as soluções de etanol com concentração nominal de água de 2% m/m usando o MAP-S com diferentes $\Delta m$ . ....	75
Tabela 8- Concentração estimada, $SD_{MAP}$ , $R^2$ , sensibilidade, LD e LQ associado as medições realizadas utilizando uma solução aquosa de etanol com concentração nominal de água de 7,5% m/m. ....	77
Tabela 9- Concentração de água estimada via MAP-C com $\Delta m$ de 0,2 g em soluções de etanol com concentração nominal de água de 2 e 5% m/m, um utilizando as frequências de 18 e 26 Hz. A concentração máxima de água adicionada foi de aproximadamente 8% m/m.....	84
Tabela 10- Concentração estimada, $SD_{MAP}$ , $R^2$ , sensibilidade, LD e LQ das medidas realizadas por meio do MAP-C para uma solução de etanol com concentração nominal de água de 7,5% m/m. ....	86
Tabela 11- Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), concentração estimada e desvio padrão das estimativas ( $SD_{MAP}$ ) definidas por meio do MAP-C utilizando amostras de EHC. ....	91
Tabela 12- Comparação entre a concentração de água nas amostras de EHC determinada pelo método de Karl Fischer e pelo método MAP-C aliado a câmara fototérmica, para diferentes $\Delta m$ .....	93

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR-FTIR	Attenuated total reflectance with a Fourier transform infrared
<i>b</i>	Inclinação da reta
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DEFC	Direct ethanol fuel cells
EAC	Etanol anidro combustível
EHC	Etanol hidratado combustível
FIR	Far Infrared
FT-MIR	Fourier Transform Mid Infrared
FT-NIR	Fourier Transform Near Infrared
FT-Raman	Fourier Transform Raman Spectroscopy
GA	Genetic Algorithm
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de índio
IR	Infrared
ISO	International Organization for Standardization
ITO	Indium Tin Oxide
<i>J</i>	Parâmetro J
LD	Limite de detecção
LDA	Linear Discriminant Analysis
LiTaO <sub>3</sub>	Tantalato de lítio
LQ	Limite de quantificação
MAP	Método de adição padrão
MAP-C	Método de Adição de Padrão Convencional
MAP-S	Método de Adição de Padrão Sequencial
MIR	Mid Infrared
MS	Mass Spectroscopy
<i>N</i>	Número de medições
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)
NIR	Near Infrared
NO	Monóxido de nitrogênio
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrogênio

OH	Hidroxila
<i>P</i>	Nível descritivo
PLS	Partial least Squares
R	Coefficiente de correlação
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
SD	Standard Deviation
SD <sub>MAP</sub>	Desvio padrão associado ao MAP
SnO <sub>2</sub>	Óxido de estanho
SPA	Successive Projection Algorithm
SW	Stepwise Formulation
TCO	Transparent Conducting Oxide
Δm	Razão ou intervalo de adição

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1</b> .....	17
1.1 Introdução .....	17
<b>Capítulo 2</b> .....	23
2.1 Características do etanol e da água .....	23
2.1.1 Etanol.....	23
2.1.2 Água .....	25
2.1.3 A solução de etanol e água .....	27
2.2 A câmara fototérmica.....	29
2.2.1 Radiação no infravermelho.....	30
2.2.2 Piroeletricidade.....	33
2.2.3 Óxidos condutores transparentes .....	35
2.3 Método de adição de padrão .....	36
2.3.1 Método de adição padrão convencional (MAP-C).....	37
2.3.2 Método de adição padrão sequencial (MAP-S).....	38
2.4 Estado da arte .....	40
2.5 Estatística .....	45
2.5.1 Desvio padrão .....	46
2.5.2 Barra de erros.....	48
2.5.3 O <i>t</i> de <i>Student</i> e o intervalo de confiança da média.....	49
<b>Capítulo 3</b> .....	52
3.1 Objetivos .....	52
3.1.1 Objetivo geral .....	52
3.1.2 Objetivos específicos .....	52
<b>Capítulo 4</b> .....	53
4.1 Materiais .....	53
4.1.1 Preparo das soluções aquosas de etanol .....	53
4.1.2 Amostras de etanol hidratado combustível (EHC).....	53
4.2 Métodos .....	53
4.2.1 Método de adição de padrão (MAP).....	53
4.2.1.1 <i>Método de adição de padrão sequencial (MAP-S)</i> .....	54
4.2.1.2 <i>Método de adição de padrão convencional (MAP-C)</i> .....	54
4.2.2 Câmara fototérmica .....	55
<b>Capítulo 5</b> .....	57
5.1 O aparato experimental e a dependência do sinal fototérmico .....	57

5.2	Método de adição padrão sequencial (MAP-S) .....	58
5.2.1	Solução com concentração nominal de 2% m/m.....	71
5.2.2	Solução de concentração nominal de 7,5% m/m.....	76
5.3	Método de adição padrão convencional (MAP-C) .....	79
5.3.1	Solução de concentração nominal de 7,5% m/m.....	85
5.4	Análise das amostras de etanol combustível (EHC).....	89
<b>Capítulo 6</b>	.....	<b>95</b>
6.1	Conclusão.....	95
6.1.1	Conclusões do MAP-S .....	95
6.1.2	Conclusões do MAP-C .....	95
	Referência.....	97

## Capítulo 1

### 1.1 Introdução

Desde a revolução industrial, que começou por volta de 1750, discussões relacionadas ao desenvolvimento energético tem se intensificado.<sup>1</sup> A energia pode ser proveniente de diferentes fontes como a nuclear, que utiliza processos de transformações de núcleos de átomos; geotérmica, que transforma o calor da Terra em energia elétrica; termoelétrica, que gera energia a partir do calor liberado de qualquer sistema termoquímico; combustíveis fósseis, que são provenientes de processos de decomposição natural que formam compostos orgânicos; além de combustíveis renováveis, que produzem energia por meio do Sol (solar), vento (eólica) e biomassa.<sup>1,2</sup>

Dentre as fontes de energia utilizadas ao longo do tempo, os combustíveis fósseis são utilizados como fonte energética desde o final do século XIX,<sup>3</sup> e sua exploração tem aumentado paralelamente ao avanço populacional.<sup>1</sup> O uso desenfreado deste tipo de fonte energética provoca o aumento da concentração de gases na atmosfera, que são liberados durante a combustão destes combustíveis. O agravamento do efeito estufa (processo natural que mantém o planeta em uma temperatura média de 14 °C),<sup>2</sup> é causado pelo aumento da concentração de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>),<sup>1,4,5</sup> que são gases liberados na queima dos combustíveis fósseis.

O uso dessa fonte energética não renovável ainda tem espaço expressivo na economia nacional. A produção brasileira de petróleo, precursor deste tipo de combustível, cresceu 11% em 2014, correspondendo a um valor médio de 2,25 milhões de barris diários.<sup>6</sup> No caso das exportações, o Brasil aumentou 36% em relação a 2013, correspondendo a aproximadamente 519 mil barris diários do óleo cru.<sup>7</sup> No entanto, o país importou, apenas dos Estados Unidos, cerca de 217 mil barris diários (20% a mais em comparação com 2013).<sup>7</sup>

No cenário dos sistemas de energia renovável, são incluídos a energia de radiação solar, eólica, biomassa, rios, ondas e outros recursos contínuos.<sup>2</sup> A energia proveniente da biomassa pode ser adquirida por meio de processos químicos e biológicos que transformam materiais de origem vegetal ou animal em combustível (biocombustível).<sup>2</sup>

O biodiesel, por exemplo, é um biocombustível que pode ser produzido a partir de diversas fontes oleaginosas.<sup>4</sup> O etanol, por sua vez, é outro exemplo de biocombustível que pode ser obtido por meio da fermentação de materiais vegetais.<sup>2</sup>

As fontes de energia dos sistemas renováveis dependem de fatores naturais para manter a disponibilidade dos recursos. No caso dos biocombustíveis, mesmo o Brasil tendo uma extensa área territorial e clima favorável para o cultivo de plantas utilizadas na obtenção desses combustíveis, ainda existe a dependência da estação do ano que influencia no crescimento das plantas, períodos chuvosos, além dos fatores econômicos dos ambientes onde são cultivadas as culturas vegetais, já que muitas podem ser utilizadas no setor alimentício.<sup>2</sup>

Comparativamente às fontes energéticas de origem fóssil (não renováveis), o emprego de fontes renováveis aliado ao uso eficiente da energia produzida possui um custo benefício maior, pois apresenta vantagens ambientais em relação às fontes energéticas de origem fóssil.<sup>2</sup> Uma das limitações dos combustíveis fósseis é o número de gases liberados durante a queima desses combustíveis (gases agravantes do efeito estufa), que não são liberados na utilização de combustíveis renováveis. Mesmo que no processo de produção dos biocombustíveis, por exemplo, ocorra emissão de alguns gases tóxicos, o saldo é sempre menor que o gerado na produção e utilização de um combustível de origem fóssil.<sup>2</sup> Portanto, a energia proveniente de fontes renováveis reduz a emissão de gases agravantes do efeito estufa.

Devido às vantagens ambientais, a utilização de combustíveis de fontes renováveis tem sido incentivada. O programa do etanol brasileiro, criado em 1970 para reduzir a dependência de produtos do petróleo, é o exemplo mais famoso de apoio para a produção de biocombustíveis em grande escala.<sup>2</sup> Consequentemente, desde 1980 houve uma expansão nesse setor, melhorando a produtividade de energia no país.<sup>2</sup>

No Brasil, o uso de biocombustíveis tem aumentando significativamente. A disponibilidade de biodiesel, por exemplo, representou no mercado nacional em 2014 um aumento de 17,2% em relação a 2013,<sup>6</sup> sendo que na produção houve um acréscimo de 7,4% no mesmo período.<sup>8</sup> A produção do etanol, por sua vez, cresceu 3,3% em 2014,<sup>6</sup> garantindo ao Brasil o título de segundo maior produtor e consumidor do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos.<sup>7</sup> Da produção total de etanol, 57,1% referem-se ao etanol

hidratado (acrécimo de 4,4% na produção deste combustível em relação a 2013), no caso do etanol anidro houve um acréscimo de 1,9% na produção.<sup>6</sup>

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), define etanol combustível por meio da resolução número 19 de 15 de abril de 2015,<sup>9</sup> como:

“Biocombustível proveniente do processo fermentativo de biomassa renovável, destinado ao uso em motores a combustão interna, e possui como principal componente o etanol, o qual é especificado sob as formas de Etanol Anidro Combustível e Etanol Hidratado Combustível.”<sup>9</sup>

O etanol anidro combustível (EAC) é utilizado para compor uma mistura com a gasolina que é comercializada no país, em níveis de concentração definidos pela ANP.<sup>10</sup> Em 2013 o teor de EAC permitido na gasolina era de 25% v/v, porém o artigo 9º parágrafo 1º (Art. 9º § 1º) da lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014, considera elevar o referido percentual até o limite de 27,5% v/v.<sup>11</sup>

Já o etanol hidratado combustível (EHC) é definido pela ANP como um combustível destinado à utilização direta em motores a combustão interna.<sup>9</sup> No Brasil, a principal matéria-prima do etanol combustível em suas duas principais formas (anidro e hidratado) é a cana-de-açúcar,<sup>1</sup> além dessa fonte renovável e biodegradável, o etanol pode ser obtido a partir da beterraba, milho e outros cereais.<sup>1, 12</sup>

As técnicas fermentativas utilizadas pela produção nacional para adquirir o etanol utilizam a levedura *Saccharomyces cerevisiae* para converter o açúcar da cana-de-açúcar em etanol.<sup>2</sup> Como a levedura é colocada apenas no suco residual da cana, a solução rica em carboidratos (caldo) é utilizada na obtenção de cristais de açúcar, já o bagaço da cana, que é obtido depois do esmagamento para obtenção do caldo, é queimado e empregado na produção de energia elétrica.<sup>1, 2</sup> Esse tipo de produção de etanol detém a relação custo e efetividade considerada umas das melhores para redução de gases nocivos na atmosfera (por exemplo, CO<sub>2</sub>, NO e NO<sub>2</sub>),<sup>13</sup> pois possibilita a utilização completa da planta.<sup>1</sup>

O etanol é um composto orgânico que apresenta uma parte hidrofílica (afinidade por água) e outra hidrofóbica (não tem afinidade por água). Essa característica proporciona miscibilidade tanto em substâncias apolares ou não polares, como os hidrocarbonetos, quanto em polares, como a água.<sup>14</sup> O EHC, que contém água, é utilizado diretamente em motores de combustão como fonte de energia, facilitando a sua

adulteração já que esse composto é miscível em água. Concentrações de água no EHC superiores às regulamentadas, torna o combustível inapropriado para utilização.<sup>15</sup>

A ANP controla a concentração máxima de vários componentes que podem estar presentes no EHC e EAC,<sup>9</sup> provenientes da produção ou adicionados intencionalmente. Como o etanol é miscível em água, é possível misturar o EAC com água (etanol molhado). Além disso a adição de metanol para deixar o EHC mais barato também ocorre, além da adição de água, que eleva a concentração deste componente e torna o combustível prejudicial ao motor.<sup>16</sup> As consequências do etanol adulterado para o automóvel vão desde entupimento de bicos e válvulas injetoras, devido a formação de resíduos, a problemas na câmara de combustão, causando perda de potência e falhas de funcionamento.<sup>16</sup>

O controle da ANP sobre os limites permitidos para os componentes do etanol combustível é realizado afim de evitar a adulteração, consequentemente evitando prejuízos ao consumidor. A resolução número 19 de 15 de abril de 2015 da ANP define para o EHC 7,5% m/m e 0,5% v/v como concentração máxima permitida de água e metanol, respectivamente.<sup>9</sup> O teor alcoólico (quantidade em porcentagem de álcool presente em um líquido) deve permanecer entre 92,5 a 94,6 % m/m.<sup>9</sup> O EAC deve apresentar um limite máximo de água de 0,7% m/m, 0,5% v/v de metanol e um teor alcoólico mínimo de 99,3% m/m.<sup>9</sup>

Os limites de cada componente definidos pela resolução 19/2015 da ANP são obtidos por meio de técnicas apontadas como padrão.<sup>9</sup> A concentração máxima de água é definida pela titulação volumétrica (NBR 15531) e coulométrica de Karl Fischer (NBR 15888).<sup>9</sup> O teor permitido de metanol é determinado pela cromatografia gasosa (NBR 16041).<sup>9</sup> Já o teor alcoólico é estimado pelo método do densímetro de vidro e densidade eletrônica (NBR 5992 e 15639).<sup>9</sup>

A titulação volumétrica e coulométrica de Karl Fischer, método padrão para determinar água no etanol combustível, baseia-se na titulação de uma amostra de EHC ou EAC diluída em metanol, adicionando um reagente de Karl Fischer, que é composto de iodo, dióxido de enxofre, piridina e éter monometílico de etilenoglicol.<sup>17</sup> O ponto final da titulação volumétrica é percebido com a mudança de cor da solução provocada pelo iodo, já na titulação coulométrica, uma corrente elétrica libera a quantidade estequiométrica de iodo, contido no reagente de Karl Fischer, correspondente a

quantidade de água presente.<sup>17</sup> A automação dessas técnicas é possível e recomendada, pois essas metodologias podem provocar conclusões erradas a respeito do ponto de equivalência entre o iodo e a água quando as técnicas são mal executadas.<sup>17</sup>

Tendo em vista que os métodos padrões apresentam determinadas limitações, têm-se proposto metodologias alternativas para quantificar água em amostras de etanol combustível. Técnicas baseadas em radiação no infravermelho podem ser usadas para estimar a quantidade de água presente em amostras de etanol, pois tanto o etanol como a água absorvem radiação em comprimentos de onda dessa região do espectro eletromagnético.<sup>18-20</sup>

Há relatos na literatura de trabalhos realizados utilizando técnicas baseadas no infravermelho próximo (NIR do inglês *Near Infrared*) e médio (MIR do inglês *Mid Infrared*),<sup>21</sup> infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-MIR do inglês *Fourier Transform Mid Infrared*),<sup>22</sup> infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR do inglês *Fourier Transform Near Infrared*) e espectrometria Raman com transformada de Fourier (FT-Raman do inglês *Fourier Transform Raman Spectroscopy*).<sup>23</sup>

Outras técnicas, que não envolvem radiação no infravermelho, como medições ultrassônicas,<sup>15</sup> voltametria cíclica<sup>24,25</sup> e um sensor de fibra óptica que utiliza ressonância de plasma de superfície,<sup>26</sup> foram utilizadas para estudos da composição do etanol.

Recentemente, o grupo de Óptica e Fotônica da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul propôs outro método alternativo às metodologias padrões da ANP. A técnica, que se baseia nas propriedades ópticas das soluções, é composta por um aparato experimental que apresenta uma câmara cilíndrica com uma janela circular formada por um material com propriedades piroelétricas revestido com um transdutor transparente, formando uma câmara fototérmica. Uma fonte de radiação emite um feixe na região do infravermelho próximo, direcionado na janela da câmara que está em contato direto com a amostra, que provoca vibrações nas moléculas e possibilita a quantificação de diferentes concentrações de água e etanol.<sup>27, 28</sup>

O objetivo deste trabalho foi determinar a concentração de água em amostras de etanol por meio da técnica composta pela câmara fototérmica aliada ao método de adição padrão (MAP). Por sua vez, o MAP, corresponde a adições subsequentes do analito que se deseja quantificar em quantidades definidas de amostra sob teste.<sup>29</sup> O MAP é comumente utilizado quando se objetiva quantificar determinados analitos, e se baseia na

proporcionalidade direta do componente a ser quantificado com a resposta do equipamento de análise.<sup>30</sup> O uso do MAP é apropriado quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa e afeta o sinal do equipamento de análise, ocasionando conclusões equivocadas em relação a amostra sob teste.<sup>29</sup> O MAP reduz o efeito da matriz (mudança de sinal analítico causada por componentes da amostra diferentes do analito), pois todas as amostras produzidas estão inseridas na mesma matriz.<sup>29</sup>

## Capítulo 2

### 2.1 Características do etanol e da água

#### 2.1.1 Etanol

O etanol, ou álcool etílico, é um composto orgânico da família dos álcoois constituído por uma cadeia carbônica formada por dois carbonos saturados e um grupamento hidroxila (OH), apresentando a fórmula molecular  $C_2H_5OH$ . Em temperatura ambiente o etanol se mantém líquido, pois os pontos de fusão e ebulição ficam em torno de  $-114$  e  $78$  °C, respectivamente.<sup>31</sup>

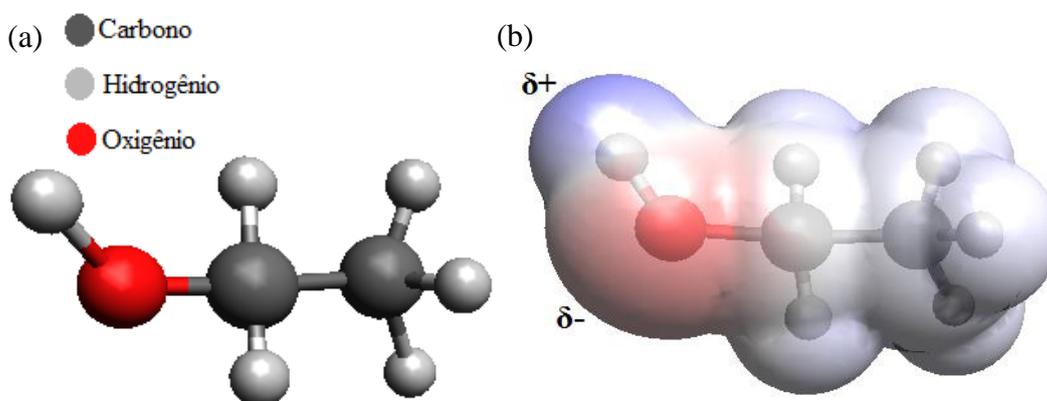
O etanol pode ser obtido a partir de diferentes fontes renováveis,<sup>12</sup> sendo que no Brasil a principal matéria-prima é a cana de açúcar, que pode ser produzida durante todos os meses do ano devido a diversidade do solo e do clima.<sup>32</sup> A principal forma de obtenção do etanol é a fermentação de açúcares provenientes da cana de açúcar, por meio da levedura *Saccharomyces cerevisiae*.<sup>32</sup> As matérias-primas podem ser classificadas de acordo com o processo fermentativo em diretamente fermentáveis, indiretamente fermentáveis e mistas.<sup>32</sup>

As matérias-primas compostas por açúcares que não necessitam de pré-processamento para serem transformados em etanol por meio do processo fermentativo, como as trioses (monossacarídeos formados por 3 carbonos), tetroses (monossacarídeos formados por 4 carbonos) e hexoses (monossacarídeos formados por 6 carbonos), são classificadas como diretamente fermentáveis.<sup>32</sup> Matérias-primas, as quais o processo de fermentação ocorre depois que os açúcares presentes passarem por uma hidrólise ácida ou enzimática, denomina-se indiretamente fermentáveis.<sup>32</sup> Quando estão presentes açúcares direta ou indiretamente fermentáveis, como ocorre na cana de açúcar, as matérias-primas classificadas como mistas.<sup>32</sup>

Na molécula de etanol (figura 1-a), a cadeia carbônica corresponde a parte alquílica, que não apresenta polaridade por ser formada apenas por carbono e hidrogênio, os quais não tem diferença significativa de eletronegatividade.<sup>33</sup> Por outro lado, a hidroxila é composta por oxigênio e hidrogênio, na qual o oxigênio, que é um átomo fortemente eletronegativo, tende a receber elétrons e formar um ânion, e o hidrogênio,

por possuir menor eletronegatividade, atua como doador de elétrons.<sup>34</sup> A diferença de eletronegatividade do átomo de oxigênio em relação ao de hidrogênio, proporciona ao oxigênio uma força de atração dos elétrons que participam da ligação com o hidrogênio, provocando a formação de um polo com carga parcial negativa ( $\delta^-$ ) sobre o oxigênio (figura 1-b). O hidrogênio, por sua vez, forma um polo com carga parcial positiva ( $\delta^+$ ) (figura 1-b).<sup>35</sup>

Figura 1- Molécula de etanol. (a) Fórmula estrutural e (b) superfície de cargas de van der Waals.



Fonte: Dados do autor.

Quando apenas moléculas de etanol estão envolvidas, as interações entre as moléculas deste álcool são decorrentes do par etanol-etanol.<sup>34</sup> Essas interações, por sua vez, estão relacionadas a nuvem eletrônica sobre a hidroxila (parte polar) e são diretamente dependentes do tamanho da cadeia alquílica (parte apolar) do álcool.<sup>34</sup> As interações provenientes da hidroxila são denominadas ligações de hidrogênio, que é o tipo de interação intermolecular mais forte e ocorre quando um átomo de hidrogênio está ligado a um átomo mais eletronegativo como por exemplo o oxigênio, nitrogênio ou flúor.<sup>35</sup> A cadeia carbônica realiza interações conhecidas como forças de van der Waals, que são mais fracas que as ligações de hidrogênio e ocorrem em moléculas apolares.<sup>33</sup>

As ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de etanol garantem, por exemplo, um ponto de ebulição (78,7 °C) maior que o metanol (64,9 °C).<sup>34</sup> A força das ligações intermoleculares está relacionada ao número de carbonos que compõem a parte alquílica da molécula, ocorrendo então uma força de interação relativa proveniente da soma das interações de van der Waals.<sup>34, 36</sup>

A cadeia carbônica por não possuir polos eletrônicos não é capaz de interagir com moléculas polares como a água, por outro lado, é capaz de formar ligações intermoleculares (van der Waals) com compostos apolares como a gasolina.<sup>37</sup> A hidroxila, por sua vez, possui um dipolo definido, que possibilita a interação com substâncias polares por meio de ligações ou pontes de hidrogênio.<sup>37</sup> A capacidade de se ligar tanto a moléculas polares como a apolares, permite que o etanol seja usado em bebidas alcoólicas, solventes, perfumes, aromatizantes, corantes e combustíveis.<sup>31</sup>

### 2.1.2 Água

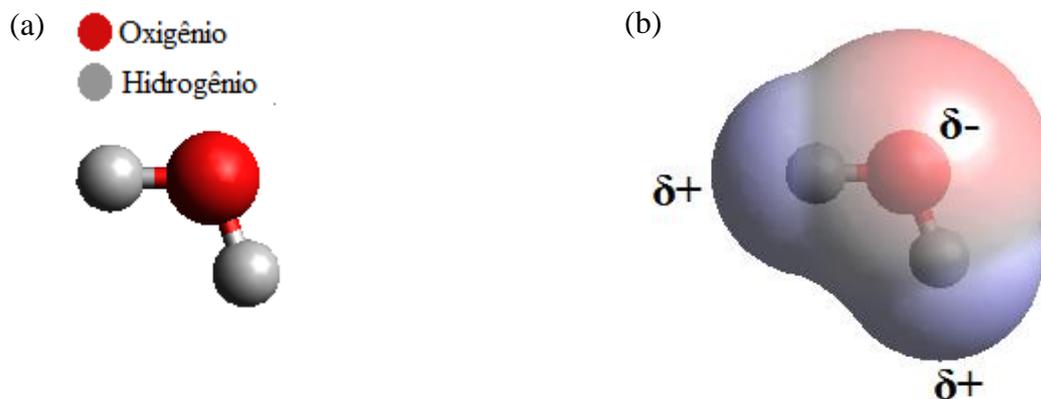
A água é o composto inorgânico mais abundante do planeta,<sup>37, 38</sup> sendo uma substância formada por ligações covalentes (compartilha elétrons ao formar a ligação) entre um átomo de oxigênio e dois de hidrogênio (H<sub>2</sub>O).<sup>38</sup> O ponto de fusão e ebulição ficam respectivamente em torno de 0 e 100 °C, possibilitando que a água seja encontrada naturalmente nos três estados físicos da matéria (sólido, líquido e gasoso).<sup>37-39</sup>

Além de representar cerca de 60% do peso do corpo de um indivíduo adulto,<sup>37</sup> a água pode participar da formação estrutural de paredes biológicas, atuar como agente de transporte de outros compostos, como lubrificante, na irrigação de lavouras, dentre outras diversas funções vitais para a manutenção da vida.<sup>38</sup>

A água é principalmente encontrada nos oceanos em seu estado líquido, equivalendo a 97% do total de água presente no planeta.<sup>37</sup> O restante (3%) é relacionado com a água doce, sendo que 2,25% se encontra no estado sólido (neve e gelo), 0,3% é equivalente a águas subterrâneas utilizáveis, e a água presente na superfície, por sua vez, é menor que 0,5% do total.<sup>37</sup>

Na molécula de água (figura 2-a), como a eletronegatividade do oxigênio é maior, os elétrons tendem a ficar mais próximos deste.<sup>38</sup> Com a nuvem eletrônica se deslocando próximo ao oxigênio ocorre a formação de uma carga parcial negativa ( $\delta^-$ ) (figura 2-b), e o hidrogênio adquire uma carga parcial positiva ( $\delta^+$ ) (figura 2-b).<sup>38</sup>

Figura 2-Molécula de água. (a) Fórmula estrutural e (b) superfície de cargas de Van der Waals.



Fonte: Dados do autor.

A estrutura da molécula de água possibilita que sejam realizadas diversas interações intermoleculares caracterizadas como ligações de hidrogênio. Esse tipo de interação ocorre tanto na região polar do oxigênio ( $\delta^-$ ) como na do hidrogênio ( $\delta^+$ ), resultando em um efeito de atração eletrostática mútua entre as moléculas.<sup>38</sup> Portanto, as moléculas de água estão cerca de 15% mais próximas do que se o líquido realizasse apenas interações de Van der Waals, como ocorre nas moléculas de álcool.<sup>38</sup>

A água em seu estado líquido apresenta elevada força de coesão entre as moléculas,<sup>39</sup> resultando em propriedades físicas como ponto de fusão e ebulição, tensão superficial e calor específico diferentes de outros líquidos simples.<sup>38,39</sup> As características presentes na água são comuns em líquidos iônicos, metálicos ou que são formados por moléculas grandes.<sup>39</sup> Como a molécula de água não tem caráter iônico, não é formada por interação de metais, tampouco é uma molécula grande, essas propriedades são atribuídas às interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) que ocorrem entre as moléculas.<sup>38</sup>

A capacidade da água em dissolver melhor substâncias polares do que apolares, ocorre até que seja atingido o ponto de saturação da solução formada.<sup>37</sup> Compostos hidrofílicos tendem a se dissolver em água, pois possuem polos (carga parcial positiva ou negativa) em sua estrutura; já os hidrofóbicos não apresentam diferença de polaridade, logo não se ligam a moléculas de água.<sup>35</sup> A água dissolve compostos como ácidos, bases e sais, mas também é capaz de se ligar, por exemplo, a compostos orgânicos desde que

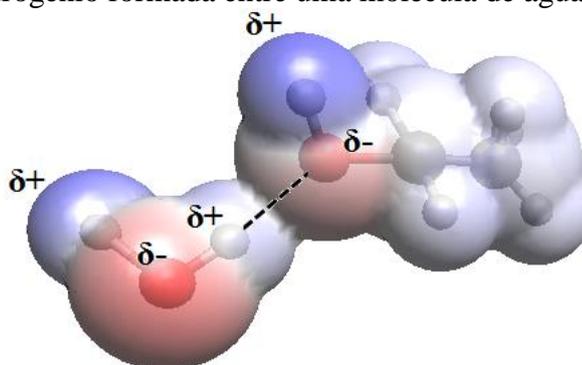
estes apresentem em sua estrutura tanto características hidrofóbicas como hidrofílicas, como ocorre nos álcoois.<sup>37</sup>

### 2.1.3 A solução de etanol e água

Solução é uma mistura formada por um soluto, que está em menor quantidade, e um solvente, o qual dissolve o soluto e está em maior quantidade. Geralmente, para que seja formada uma solução, é necessário que os componentes interajam entre si.

O etanol e a água, possuem características semelhantes que possibilitam interações intermoleculares, levando a formação de soluções. A água, como visto na seção 2.1.2, é um composto polar já que a diferença de eletronegatividade de seus átomos formadores produz uma carga relativa positiva (sobre os hidrogênios) e negativa (sobre o oxigênio). Já o etanol é um composto orgânico que possui em sua estrutura uma parte hidrofóbica, isto é, não apresenta diferença significativa de polaridade e por isso não interage com moléculas polares como a água, e outra parte hidrofílica, a qual é formada pelo grupamento hidroxila e apresenta cargas semelhantes às da água (seção 2.1.1). Em uma solução de etanol e água, as nuvens eletrônicas formadas sobre os átomos polares de cada substância formam interações intermoleculares denominadas ligações hidrogênio (figura 3).

Figura 3- Ligação de hidrogênio formada entre uma molécula de água e uma de etanol.



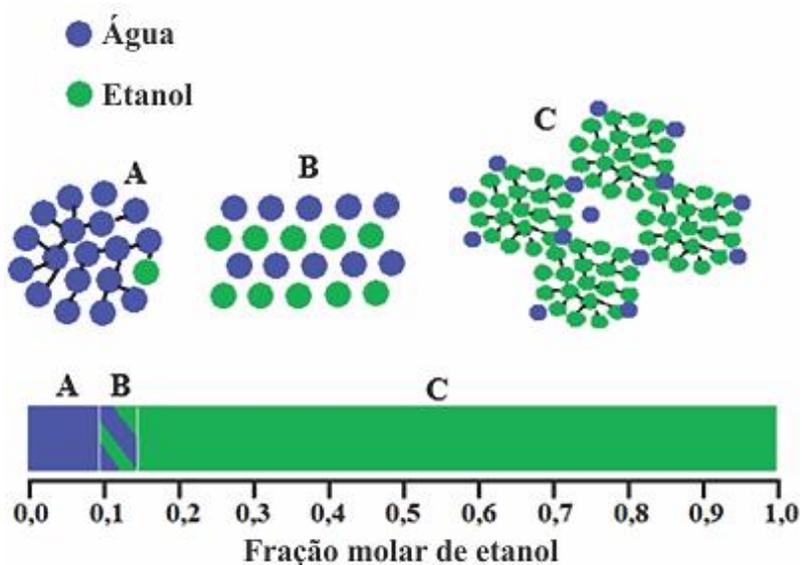
Fonte: Dados do autor.

As interações intermoleculares podem ser formadas em todas as cargas parciais presentes em ambas as moléculas apresentadas na figura 3, de modo que um aglomerado

de moléculas é formado quando se mistura o etanol e a água.<sup>38</sup> Diferente do etanol puro, onde as interações são decorrentes apenas do par potencial etanol-etanol; e da água pura, na qual são formadas interações intermoleculares originadas pelos pares potenciais das moléculas água; na mistura desses dois compostos as moléculas apresentam uma energia de interação molecular relativa, que é gerada por meio das interações intermoleculares individuais do etanol e da água.<sup>34</sup> Na mistura, a energia de interação molecular relativa faz com que as moléculas se aglomerem, devido a soma das interações de Van der Waals com as ligações de hidrogênio.<sup>34</sup>

Quando o número de moléculas é diferente, a interação predominante é relacionada com o componente majoritário. Isto é, em misturas onde a quantidade de água é maior que a de etanol, os aglomerados de moléculas são formados principalmente por ligações de hidrogênio provenientes da água, como pode ser visto na região A da figura 4.<sup>34,40</sup> A medida que se aumenta a concentração de etanol, a rede de ligações de hidrogênio intrínseca à água é suprimida e a do álcool, interação de Van der Waals, torna-se predominante, como apresentado na região C da figura 4.<sup>34, 40</sup> A região B da figura 4, mostra que existe uma faixa de transição entre as predominâncias de cada componente.

Figura 4- Formação dos aglomerados de acordo com o aumento da concentração de etanol.



Fonte: Adaptado da ref. 40.

As ligações de hidrogênio que ocorrem entre o etanol e a água, além de formar os aglomerados de moléculas, proporcionam as soluções propriedades azeotrópicas.<sup>34</sup> Um azeótropo (do grego, ferver sem variação), é uma mistura que não pode ter seus componentes separados completamente por processos como a destilação, pois o vapor formado quando se atinge o ponto de ebulição tem a mesma composição da fase líquida.<sup>41</sup> Como as moléculas que compõem a solução estão ligadas por meio das ligações de hidrogênio, o ponto de ebulição da mistura ocorre em um valor fixo, como ocorre em substâncias puras. Por exemplo, em uma mistura de etanol com 4% m/m de água, o ponto de ebulição da solução fica em torno de 78,2 °C.<sup>41</sup>

## 2.2 A câmara fototérmica

A câmara fototérmica faz parte de um aparato experimental capaz de determinar concentrações de analitos em diferentes soluções. O grupo de Óptica e Fotônica da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul apresentou um estudo sobre a quantificação de água em soluções aquosas de etanol e em etanol combustível por meio do método de curva de calibração.<sup>27,28</sup>

Uma fonte de radiação operando em 1450 nm, comprimento de onda localizado na região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *near infrared*), emite um feixe que passa por um modulador mecânico e uma lente convergente, sendo então focalizado na janela da câmara. A janela da câmara, por sua vez, é composta por tantalato de lítio (LiTaO<sub>3</sub>), um material com propriedades piezo e piroelétricas, revestida com um filme condutor composto por óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) denominado ITO (do inglês *indium tin oxide*, na tradução óxido de índio e estanho).<sup>42</sup> A janela transparente possui uma das faces em contato direto com a amostra líquida e a outra exposta ao meio externo, sendo capaz de receber radiação de diferentes fontes.<sup>43</sup>

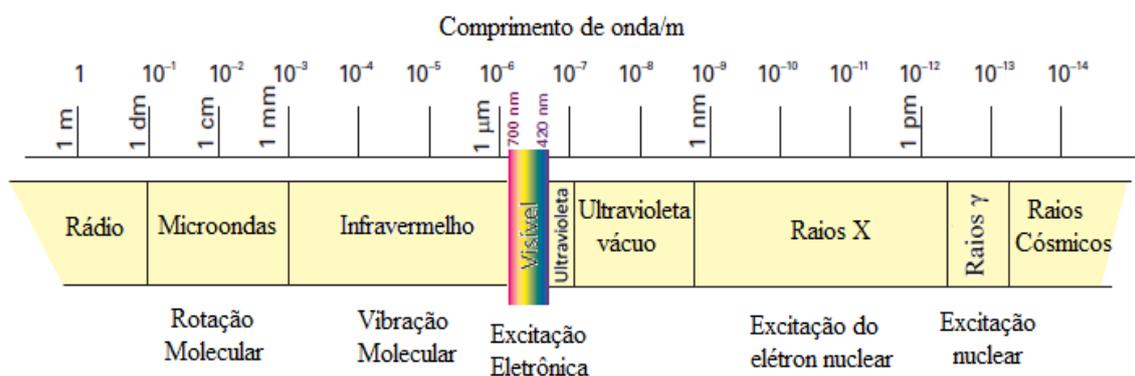
Como a fonte de radiação utilizada opera na região do NIR, as moléculas de água, por exemplo, vibram quando absorvem a radiação. O cristal de tantalato de lítio, que possui propriedades piroelétricas, sofre uma polarização espontânea de cargas e passa a conduzir eletricidade à medida que as moléculas vibram e aumenta a temperatura do meio. Um cabo coaxial conduz o sinal elétrico e um amplificador *lock-in* o traduz em um sinal que denominamos fototérmico. Com isso o valor do sinal obtido depende

diretamente do número de moléculas capazes de absorver a radiação incidida, possibilitando, por exemplo, a identificação e quantificação de moléculas em diferentes soluções.

### 2.2.1 Radiação no infravermelho

A região do infravermelho (IR, do inglês *infrared*) é situada no espectro eletromagnético em comprimentos de onda maiores que os da luz visível (figura 5) e menores do a radiação de microondas.<sup>44</sup> Grande parte dos compostos formados por ligações covalentes, sendo orgânicos ou inorgânicos, absorvem radiação IR.<sup>44</sup>

Figura 5- Espectro eletromagnético e classificação das regiões espectrais.



Fonte: Adaptado da ref. 45.

O IR envolve vários comprimentos de onda e frequências de radiação eletromagnética.<sup>44</sup> Com isso, o espectro no IR é convencionalmente dividido em três regiões: infravermelho próximo (NIR, do inglês *near infrared*), médio (MIR, do inglês *mid infrared*) e distante (FIR, do inglês *far infrared*).<sup>44, 46</sup> Cada uma dessas divisões compreendem comprimentos e números de onda diferentes (tabela 1).

Tabela 1- Comprimentos e números de onda das respectivas regiões do espectro no infravermelho.

<b>Região no infravermelho</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>
Próximo (NIR)	770 - 2500	13000 - 4000
Médio (MIR)	2500- 25000	4000 - 400
Distante (FIR)	25000 - 100000	400 - 100

Fonte: Adaptado da ref. 46.

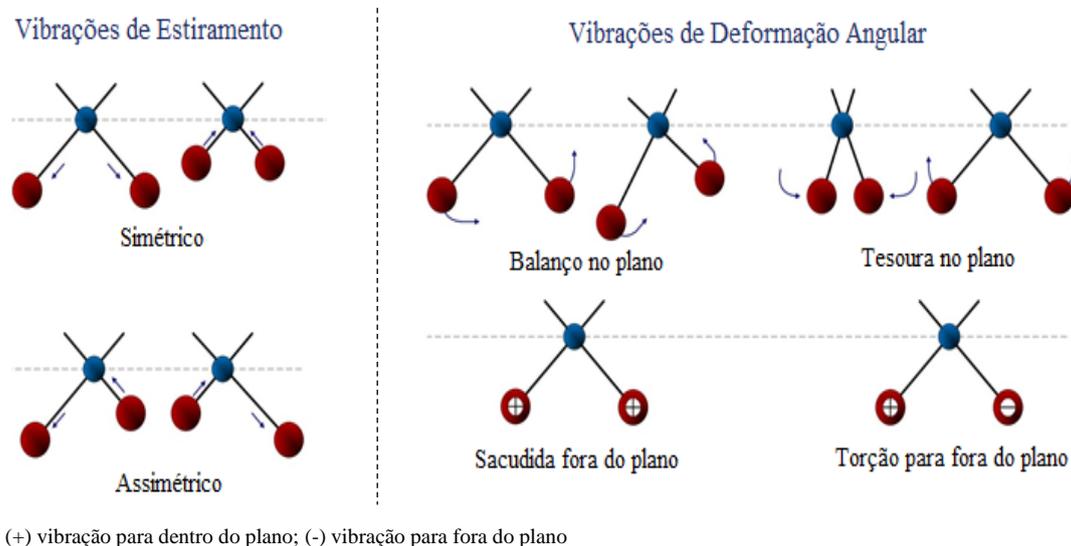
O MIR é considerado a região vibracional ou da impressão digital, pois a maioria dos compostos absorvedores apresentam picos de absorção bem definidos nessa região do espectro.<sup>44, 46</sup> No entanto, as regiões do NIR e FIR também fornecem informações importantes sobre certos materiais.<sup>46</sup>

O processo de absorção no IR é quantizado, ou seja, as moléculas absorvem apenas comprimentos de onda específicos.<sup>46</sup> O processo de absorção de energia (endotérmico) é da ordem de 8 a 40 kJ/mol, provocando um aumento no estado energético das moléculas envolvidas.<sup>44</sup> Para resultar em uma absorção de energia, as moléculas que irão interagir com a radiação devem possuir um momento de dipolo elétrico oscilante, pois a energia incidida irá aumentar a amplitude dos movimentos das ligações da molécula, sendo necessário que a nuvem eletrônica oscile na mesma frequência da radiação incidente.<sup>44</sup> Grupos que se formam a partir de ligações simétricas não são capazes de absorver esse tipo de radiação, ademais compostos com ligações que envolvam moléculas idênticas ou praticamente idênticas, não absorvem efetivamente esse tipo de radiação devido ao momento de dipolo elétrico ser praticamente nulo.<sup>44</sup>

A radiação absorvida provoca um aumento dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. O processo vibracional pode ocorrer de diferentes formas (figura 6), dependendo do arranjo estrutural e da frequência da radiação incidente.<sup>47</sup> As vibrações que ocorrem com uma variação contínua nas distâncias dos átomos são chamadas de estiramento (do inglês *stretching*), podendo ser simétrico ou assimétrico.<sup>47</sup> Por outro lado, se a radiação provocar variações no ângulo das ligações, denomina-se deformação angular (do inglês *bending*), que pode ocorrer de quatro formas: balanço (do inglês

*rocking*) e tesoura (do inglês *scissoring*) no plano, além de sacudida ou abano (do inglês *wagging*) e torção (do inglês *twisting*) fora do plano.<sup>47</sup>

Figura 6- Modos vibracionais moleculares.



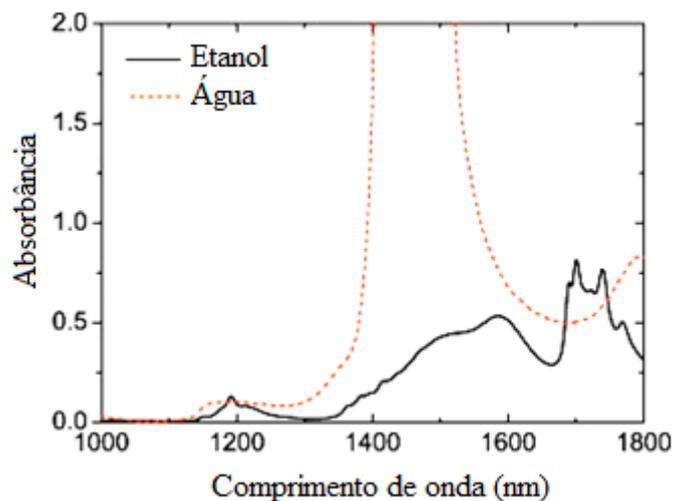
Fonte: Adaptado da ref. 43.

No NIR ocorrem principalmente bandas harmônicas (excitação dos estados de energia fundamental para estado de mais alta energia)<sup>44</sup> e de combinação (duas bandas vibracionais se acoplam)<sup>44</sup> do processo vibracional fundamental de estiramento.<sup>46</sup> Essas bandas ocorrem em moléculas como O–H, N–H e C–H, que resulta em picos de baixa intensidade no espectro de IR.<sup>46</sup> No entanto, os picos são formados em diferentes localizações no espectro, possibilitando a utilização do NIR em análises quantitativas.<sup>46</sup>

O índice de absorção da radiação no infravermelho depende das características da molécula.<sup>44,46</sup> Moléculas que possuem os grupos absorvedores típicos de cada região do IR tendem a ter picos em regiões bem definidas.<sup>46</sup> O coeficiente de extinção molar ou absorvidade molar, que apresenta a capacidade da molécula em absorver radiação em determinados comprimentos de onda, é proporcional ao número de grupos absorvedores presentes<sup>44</sup> e ao ambiente em que esses grupos estão inseridos.<sup>46</sup> Para ilustrar, tanto a água como o etanol absorvem radiação no NIR em torno de 1400 nm devido ao grupo O–H.<sup>18,</sup>  
<sup>20</sup> Contudo, quando o feixe incidente de radiação opera em comprimentos de onda em torno de 1450 nm as moléculas de água apresentam uma absorvidade molar diferente da associada as moléculas de etanol. Isto é, o coeficiente de absorção da água em torno de

1450 nm é de aproximadamente  $27,8 \text{ cm}^{-1}$  e do etanol  $3,2 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>48</sup> A figura 7 apresenta o espectro de absorção do etanol e da água no NIR.

Figura 7- Espectro de absorção no infravermelho próximo referente a água e etanol.



Fonte: Adaptado da ref. 43.

A diferença na capacidade de absorção gera valores diferentes de sinal referente as moléculas, pois grupos de moléculas com maior capacidade de absorver radiação no infravermelho irão apresentar uma intensidade maior de movimento vibracional em relação aos grupos que apresentam menor absorvidade.<sup>44</sup> Mesmo que em dois compostos existam grupos de moléculas idênticas, o padrão de absorção não será o mesmo devido ao ambiente em que estão inseridos.<sup>44</sup> O aumento da intensidade de vibração, que ocorre com a absorção da radiação no IR, possibilita determinar diferentes tipos de amostras utilizando materiais piroelétricos.<sup>49</sup>

### 2.2.2 Piroeletricidade

O fenômeno piroelétrico pode ser definido como uma polarização espontânea que determinados materiais podem sofrer em decorrência da mudança de temperatura.<sup>50</sup> O termo piroeletricidade deriva da relação direta entre a temperatura e a polarização.<sup>49</sup> Materiais classificados como piroelétricos sofrem polarização espontânea mesmo na

ausência de um campo elétrico, porém alguns materiais podem ter sua polarização revertida sob influência do campo.<sup>49</sup>

O efeito piroelétrico apresenta uma contribuição primária que se refere ao acoplamento direto entre a polarização e a temperatura, e uma contribuição secundária, onde o efeito piroelétrico é resultado de uma deformação no retículo cristalino, causada pela expansão térmica proveniente da mudança de temperatura.<sup>49</sup> Materiais que apresentam polarização instantânea como resultado de deformações ou estresse mecânico são classificados como piezoelétricos.<sup>49</sup>

O processamento de dipolo momentâneo das células unitárias do retículo cristalino resulta na polarização espontânea.<sup>50</sup> Em materiais como, por exemplo, o óxido de zinco (ZnO), sulfeto de cádmio (CdS), seleneto de cádmio (CdSe) e sulfato de lítio (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), a polarização espontânea não pode ser revertida por meio da aplicação de um campo elétrico, e por isso são denominados piroelétricos lineares.<sup>51</sup> Já materiais piroelétricos que podem ter a polarização revertida por um campo elétrico, como ocorre por exemplo no titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) e tantalato de lítio (LiTaO<sub>3</sub>), são classificados como ferroelétricos.<sup>51</sup>

Devido as contribuições e classificações do efeito piroelétrico, não existem materiais ferroelétricos que não sejam piroelétricos, assim como todos os materiais piroelétricos também são classificados como piezoelétricos.<sup>50</sup> Contudo, nem todos os materiais classificados como piezoelétricos podem ser ditos piroelétricos, além de que nem todos os piroelétricos são ferroelétricos.<sup>50</sup>

Quando os materiais piroelétricos sofrem um ligeiro aumento de temperatura ocorre a polarização instantânea das cargas, gerando uma diferença de potencial que pode ser medida entre as faces do cristal.<sup>49</sup> Tais materiais podem ser chamados de transdutores, pois convertem energia térmica em energia elétrica.<sup>49</sup> Tal característica possibilita aliar os materiais piroelétricos a fontes de radiação no infravermelho (subseção 2.2.1), formando detectores que se baseiam no efeito piroelétrico para medir a absorção molecular. Os detectores formados pelos materiais piroelétricos possuem resposta mais rápida que outros detectores térmicos, pois as mudanças de temperatura em nível molecular influenciam diretamente no processo de detecção.<sup>49</sup> Alguns óxidos condutores podem ser utilizados em conjunto com os detectores piroelétricos para aumentar o desempenho da detecção.<sup>49</sup>

### 2.2.3 Óxidos condutores transparentes

Os óxidos condutores transparentes (TCO, do inglês *transparent conducting oxide*) tiveram suas propriedades apresentadas pela primeira vez em 1907, onde foi reportado que um filme fino de cádmio metálico depositado sobre uma superfície poderia ser oxidado, se tornando transparente e mantendo a condutividade elétrica.<sup>52</sup>

Os TCOs podem ser utilizados em diversos tipos de tecnologias que dependam de condução elétrica, como ocorre em televisores de tela plana LCD (do inglês *liquid crystal display*, na tradução, tela de cristal líquido), OLED (do inglês *organic light-emitting diode*, na tradução, diodo emissor de luz orgânico) ou plasma.<sup>42</sup>

As propriedades dos TCOs variam de acordo com sua composição, sendo possível combinar compostos como óxidos de zinco, estanho, índio, gálio e cádmio para obtenção dos TCOs. Os óxidos de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), índio e estanho ( $\text{InSnO}$ ) e zinco ( $\text{ZnO}$ ) são predominantemente utilizados para formar um TCO.<sup>42</sup>

A maioria das aplicações dos TCOs são realizadas por meio de filmes cristalinos formados por  $\text{SnO}_2$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO, do inglês *indium tin oxide*) e filmes amorfos compostos de In-Zn-O (IZO, do inglês *indium zinc oxide*, na tradução óxido de índio e zinco).<sup>53</sup> O ITO é um tipo de TCO que é usado em várias aplicações optoeletrônicas<sup>54</sup> como, por exemplo, em células fotovoltaicas, LCD e janelas inteligentes.<sup>53</sup> Essas finalidades são devido a boa transmitância na região do visível e NIR, baixa resistividade elétrica e fácil processamento.<sup>53</sup>

No ITO, os oxigênios presentes no  $\text{In}_2\text{O}_3$  pode formar vacâncias que permitem a mobilidade iônica ( $\text{O}^{2-}$ ). Quando o  $\text{In}_2\text{O}_3$  é combinado ao  $\text{SnO}_2$ , os oxigênios passam a fornecer elétrons de condução, devido a valência do estanho ser superior a quatro. Essas características classificam o ITO como um condutor misto, tendo condução iônica e eletrônica.<sup>55</sup>

A capacidade de condução elétrica do ITO depende das condições do processo de deposição sobre a superfície. Em condições oxidantes ou redutoras, a concentração de vacâncias provenientes do oxigênio será modificada, e com isso a densidade de portadores de cargas.<sup>54</sup> Isto é, dependendo das condições em que o ITO for depositado sobre a

superfície do detector piroelétrico, por exemplo, a capacidade de conduzir corrente elétrica varia.

### 2.3 Método de adição de padrão

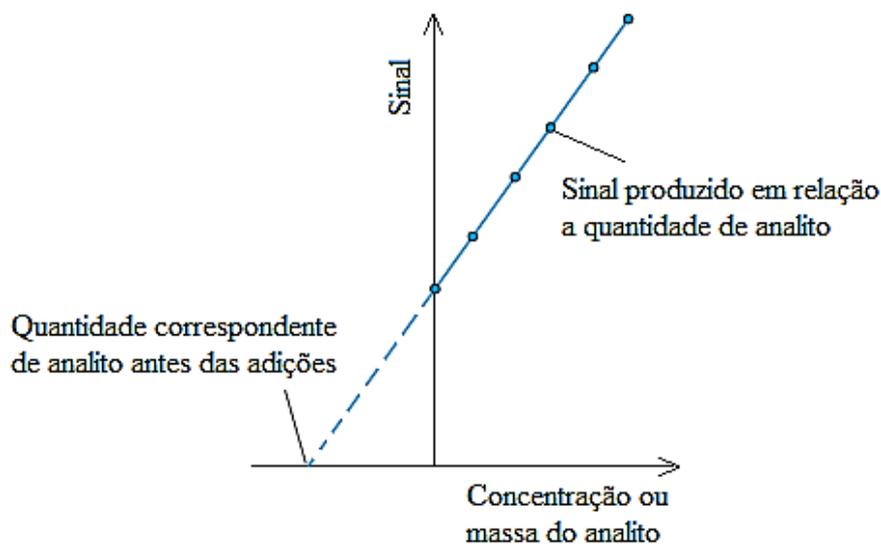
O método de adição de padrão (MAP) tem como base a realização de adições de um analito de interesse em uma amostra, cuja concentração do analito em questão seja desconhecida.<sup>29</sup> Nesse método de quantificação deve-se assegurar que um determinado parâmetro físico-químico da solução, avaliado por um dado instrumento, tenha uma resposta linear em relação a concentração de analito presente na amostra.<sup>29</sup>

O MAP apresenta melhores resultados quando as adições são realizadas em relação a massas consecutivas.<sup>29</sup> Sendo o sinal diretamente proporcional a concentração do analito, a concentração inicial do analito na amostra ( $[X]_i$ ) deve produzir um sinal proporcional ( $S_x$ ). Ao realizar as adições consecutivas, a concentração do analito (padrão) ( $[P]_f$ ) e da amostra que contém o analito ( $[X]_f$ ) se tornam diferentes, conseqüentemente, o sinal produzido é referente a essas novas concentrações ( $S_{X+P}$ ).<sup>29</sup> Com isso, é possível escrever uma equação geral do MAP:

$$\frac{[X]_i}{[P]_f + [X]_f} = \frac{S_x}{S_{X+P}} \quad \text{Equação 1}$$

Usualmente, os dados de sinal e concentração são relacionados por meio de um gráfico. No eixo y se encontra os valores de sinal, equivalente a concentração do analito na amostra ou massa adicionada, os quais estão no eixo x (figura 8).

Figura 8- Gráfico geral do método de adição de padrão.



Fonte: Adaptado 29.

A quantidade ou concentração que se deseja quantificar pode ser obtida extrapolando a reta em valores negativos de  $x$  quando o  $y$  for igual a zero. Por outro lado, como a reta obtida deve ser tipicamente de primeiro grau ( $y=bx+a$ ), a concentração pode ser definida por  $x = -a/b$ , se  $y = 0$ .<sup>56</sup>

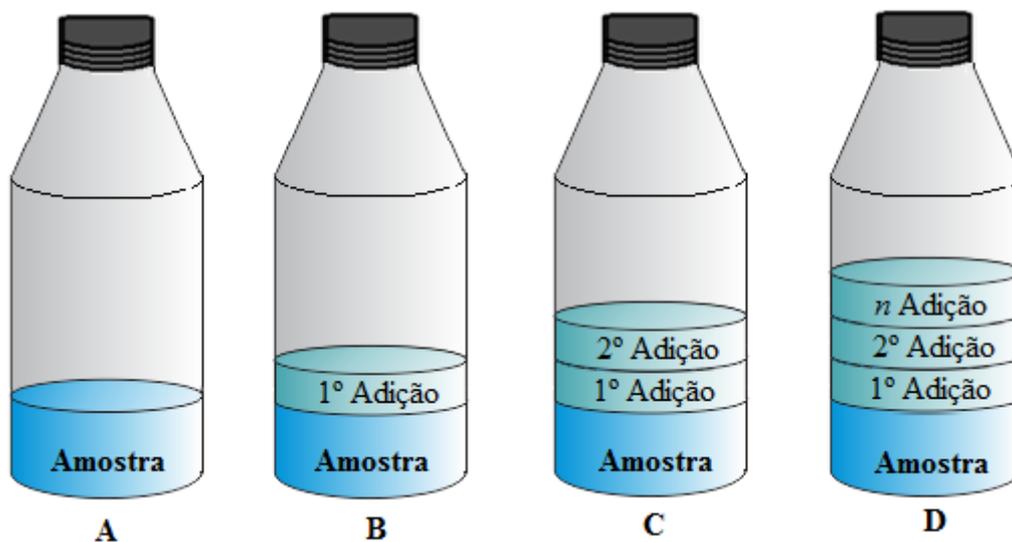
No MAP existem dois regimes de adição, nos quais um deles as adições são realizadas em uma quantidade fixa de analito em diferentes frascos, e o outro em apenas um frasco contendo amostra. O regime de adição adotando uma quantidade fixa de analito é chamado de método de adição de padrão convencional (MAP-C), e envolve o preparo de um determinado número de recipientes contendo a mesma quantidade de amostra, onde as adições são realizadas proporcionalmente em um modelo crescente (massa e/ou concentração do analito aumenta a cada frasco). Já o regime constituído em apenas um recipiente contendo amostra é denominado método de adição de padrão sequencial (MAP-S), nesse caso todas as adições são realizadas utilizando uma mesma quantidade de analito.<sup>29,30</sup>

### 2.3.1 Método de adição padrão convencional (MAP-C)

No MAP-C as adições de padrão subsequentes são realizadas em diferentes frascos contendo a mesma quantidade de amostra em cada um deles.<sup>30</sup> A razão ou intervalo de adição ( $\Delta m$ ) é um valor constante que deve ser multiplicado pelo número de

adições que se objetiva realizar.<sup>57</sup> O número de adições e, conseqüentemente, de recipientes contendo amostra, depende diretamente da concentração máxima que deseja se atingir. A figura 9 exemplifica o MAP-C e suas n-adições.

Figura 9- Método de adição padrão convencional (MAP-C).



Fonte: Dados do autor.

Na figura 9, os frascos A, B, C e D devem conter a mesma quantidade de amostra. O frasco A representa a alíquota de amostra sem adição do analito e o B equivale a primeira adição, que é correspondente a  $1\Delta m$ . O frasco C está relacionado com a segunda adição, que é definida por  $2\Delta m$ . Desse modo, o terceiro frasco (C) contém quantidades equivalentes da primeira e da segunda adição (frascos B e C, respectivamente). O frasco D corresponde à enésima adição realizada, podendo ser representada por  $n\Delta m$ . Neste último frasco, o padrão adicionado estará na concentração que se objetiva atingir.

As amostras contidas nos recipientes da figura 9 resultarão em diferentes valores de sinal, obtidos por meio do equipamento de análise selecionado. Como o MAP depende de uma proporcionalidade direta entre a fração de amostra com a resposta do equipamento,<sup>30</sup> os valores obtidos estarão em ordem crescente e proporcional ao  $\Delta m$ .

### 2.3.2 Método de adição padrão sequencial (MAP-S)

Diferentemente do MAP-C, no MAP-S as adições subsequentes são realizadas em um único recipiente contendo a amostra.<sup>58</sup> No MAP-S a quantidade de padrão adicionado

( $\Delta m$ ) é constante e consecutiva. Esse método é pertinente quando o equipamento de análise selecionado não inviabiliza a reutilização da amostra.<sup>29,30</sup> Assim como no MAP-C, o número de adições depende diretamente da concentração máxima que se deseja atingir.<sup>30</sup> No MAP-S um número muito grande de adições pode ser prejudicial, pois é necessário que a amostra analisada com o padrão adicionado retorne para um recipiente, para então realizar a adição seguinte. Assim, esse processo pode resultar em quantidades diferentes de amostra disponível a cada nova adição. Portanto, quanto maior o número de adições no MAP-S maior o desvio devido a massa referente a amostra original não se manter constante durante a aplicação do método.<sup>30</sup>

A figura 10 apresenta um esquema do MAP-S. As letras A, B, C e D representam diferentes etapas de adições realizadas. Na etapa A, apenas a solução teste está contida no frasco. A etapa B corresponde a primeira adição realizada, que é equivalente a  $\Delta m$ . Nessa etapa a quantidade de amostra original é menor, pois ocorre a perda de massa devido a necessidade de retornar a amostra para o recipiente a fim de seguir com as adições. Nas etapas C e D a adição equivale a um mesmo valor ( $\Delta m$ ), além disso o erro torna-se maior, pois aumenta proporcionalmente ao número de vezes que a amostra necessita retornar para o recipiente.

Figura 10- Método de adição padrão sequencial (MAP-S).



Fonte: Dados do autor.

## 2.4 Estado da arte

A avaliação da composição de soluções aquosas de etanol, bem como a concentração de seus componentes pode ser realizada de diversas formas. O EHC é um combustível utilizado diretamente em motores como fonte de energia formado por etanol (92,5 a 94,6% m/m), água (até 7,5% m/m) e outros compostos minoritários como o metanol (até 0,5% v/v).<sup>9</sup> A resolução 19 de 15 de abril de 2015 regulamenta os teores de cada componente a fim de evitar a venda de combustíveis adulterados e as técnicas padrões como a titulação volumétrica e coulométrica de Karl Fischer (teor de água) ou a cromatografia gasosa (teor de metanol).<sup>9</sup>

As características da solução formada entre etanol e água foram reportadas em diversos artigos por meio de diferentes técnicas.<sup>34, 36, 40, 59- 62</sup> Onori (1989) relatou que, em comprimentos de onda próximo a 1450 nm (NIR), álcoois de diferentes cadeias carbônicas misturados com água exibem um comportamento anômalo na região onde a solução apresenta maior concentração de água, evidenciando as interações entre o álcool e a água dependem do tamanho da cadeia carbônica.<sup>59</sup> Segundo Nishi *et al.* (1995), é possível observar por meio da técnica MIR, um decréscimo de intensidade de absorção referente a hidroxila associada a água em função da concentração de etanol na solução. Os autores mostraram, utilizando o método de difração de raios X, que com o aumento da concentração de etanol, as ligações de hidrogênio da água passam a dar lugar para ligações do par etanol-água. Utilizando um espectrômetro de massa quadrupolo (QMS do inglês *quadrupole mass spectroscopy*), os estudos também revelaram que as moléculas de água e etanol formam aglomerados, os quais dependem da concentração de etanol e da água na solução, além da cadeia carbônica do álcool.<sup>60</sup>

Egashira e Nishi (1998) utilizaram a espectroscopia Raman operando no FIR para demonstrar que as ligações de hidrogênio formadas nos aglomerados de etanol são mais fortes que as da água, devido a contribuição da cadeia carbônica. Além disso, quando as moléculas transitam sobre os agregados, onde o etanol e a água não estão idealmente misturados, pode ocorrer ruptura das ligações entre as moléculas da superfície, devido as fracas ligações de hidrogênio entre os aglomerados.<sup>61</sup>

Misturas de etanol e água foram analisadas por meio da espectroscopia de massa (MS, do inglês *mass spectroscopy*) mediante a fragmentação de gotículas da solução formada. Nas soluções de etanol e água, onde as proporções do álcool estejam entre 10 e

90 % v/v, ocorre uma separação de fase microscópica entre os aglomerados formados. Com um aumento na temperatura, ocorre um aumento na interação entre os aglomerados que possuem altas concentrações de moléculas de etanol e as moléculas água dispersas na solução, resultando em aglomerados de etanol e água.<sup>36</sup> Ademais a técnica de MS foi utilizada por Wakisaka *et al.* (2011) para demonstrar a formação de azeotropos em soluções de água e diferentes álcoois (etanol, 1-propanol e 1-butanol). Os autores demonstraram que quando a concentração de água é maior do que de etanol, predominando os aglomerados formados pelas ligações de hidrogênio entre moléculas de água, as moléculas de álcool evaporam primeiro. No entanto, com o aumento da concentração do álcool, a evaporação da água existente em torno dos aglomerados do álcool também é favorecida. Mostraram ainda que com o aumento do tamanho da cadeia alquílica, a contribuição das interações de Van der Waals aumenta a força das ligações de hidrogênio.<sup>34</sup>

Wakisaka *et al.* (2001) propôs o uso da MS para verificar que a interação da água com diferentes álcoois (metanol, etanol e 1-propanol) forma agregados de natureza diferente dependendo da quantidade de álcool que está presente na solução.<sup>40</sup> No etanol, por exemplo, ocorrem agregados formados predominantemente por ligações de hidrogênio entre as moléculas do álcool até frações próximas a 0,168.<sup>40</sup>

Em um trabalho utilizando a técnica de espectroscopia de lente fototérmica (PTS, do inglês *photothermal lens spectroscopy*; ou TLS, do inglês, *thermal lens spectroscopy*, na tradução espectroscopia de lente térmica) foi exposto que o índice de refração da solução, que depende da temperatura, varia com o aumento da concentração de etanol. Além disso, os autores mostraram que dependendo da composição da mistura ocorre um gradiente de temperatura produzido subsequentemente ao relaxamento das espécies excitadas, causando uma migração das moléculas de etanol (efeito Soret). O efeito Soret pode alterar as propriedades termo-ópticas das soluções e produzir um sinal adicional, principalmente quando a concentração de álcool representa até 15% do volume da solução.<sup>62</sup>

Soluções de álcoois em temperaturas baixas também foram estudadas por Takamuku *et al.* (2005). Os resultados obtidos utilizando a técnica de difração de raios X, mostraram que as estruturas dos aglomerados, formados entre o etanol e a água em 25 °C são mantidas, mesmo em baixas temperaturas, embora algumas ligações de hidrogênio provenientes de aglomerados puros se tornem gradualmente ordenadas.<sup>63</sup>

Um estudo das propriedades elétricas das soluções aquosas de etanol, realizado por Personna *et al.* (2013) utilizando uma fibra de condutividade e um aparato com configuração de quatro eletrodos para medição elétrica em variadas frequências (1-1000 Hz), mostrou que com o aumento da concentração de etanol na solução ocorre uma diminuição da condutividade, que pode estar ligada ao efeito hidrofóbico ocasionado pelas cadeias do álcool.<sup>64</sup> Yoo *et al.* (2016) propuseram uma medição eletromagnética baseada em um sensor químico composto por um metamaterial (material modificado para assumir propriedades desejadas). O sensor proposto pode detectar concentração de etanol por medidas de mudanças na absorvidade, FWHM (do inglês *full width at half maximum*, na tradução largura à meia altura) e frequência de ressonância, que muda quando a concentração de etanol varia de 5 a 100%.<sup>65</sup>

Por sua vez, verificou-se que o sinal elétrico obtido a partir de uma técnica baseada em medições fototérmicas variou conforme a concentração de água em soluções água-etanol, mostrando-se um método alternativo para determinar água em EHC. O método é composto por uma câmara com uma janela de tantalato de lítio revestido com uma fina camada de ITO, que utiliza como fonte de excitação um laser de diodo operando em torno de 1450 nm (NIR).<sup>27</sup>

No cenário dos combustíveis, como a ANP regulamenta a adição de EAC à gasolina,<sup>10</sup> alguns métodos se mostram alternativos a metodologia padrão proposta (NBR 13992). Um estudo mostrou que os resultados da concentração de etanol em amostras de gasolina obtidos por meio da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS do inglês, *gas chromatography with mass spectrometer*) são equivalentes aos resultados obtidos por uma sonda de impedância sem contato.<sup>66</sup>

Técnicas baseadas nas propriedades térmicas do etanol e da gasolina também foram aplicadas.<sup>67, 68</sup> Curvas de destilação obtidas por meio da ASTM-D86 (Método de Teste Padrão para destilação de produtos de petróleo e de combustíveis líquidos à pressão atmosférica) aliadas ao método de calibração multivariada PLS (do inglês, *partial least squares*) estimaram a concentração de etanol em soluções na faixa entre 19 e 31 %v/v; a gravidade específica (densidade de uma substância relacionada a densidade de uma referência) também foi determinada.<sup>67</sup> Em outro estudo, utilizou-se um medidor de pressão de vapor para avaliar a entalpia de vaporização das misturas de etanol e gasolina, onde os valores de entalpia podem ajudar na determinação da volatilidade da mistura.<sup>68</sup>

A utilização de métodos baseados na região do infravermelho para caracterizar etanol na gasolina foi reportada.<sup>69,70</sup> A técnica de infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-MIR, do inglês *Fourier transform mid infrared spectroscopy*) mostrou que com o aumento da concentração de gasolina, as ligações de hidrogênio entre as moléculas de etanol se tornam fracas, porém permanecem no conteúdo da solução.<sup>69</sup> A quantificação de etanol em misturas com gasolina foi realizada utilizando um espectrômetro NIR miniaturizado equipado com um detector de arranjo de diodos de InGaAs modificado com uma célula de medição de transflectância.<sup>70</sup> Utilizando o modelo de regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR, do inglês *partial least squares regression*), a técnica apresentou um limite de detecção de 0,68% m/m e um limite de quantificação de 2,04% m/m.<sup>70</sup>

Estudos prévios utilizando EHC foram realizados por meio de diferentes técnicas.<sup>15,24,25,71-73</sup> O potencial de células diretas de etanol combustível (DEFC do inglês, *direct ethanol fuel cells*) foi avaliado. O método se baseia em propriedades eletroquímicas dos compostos, sendo que no cátodo é produzida uma reação a fim de formar água, já no ânodo ocorre uma reação de oxidação do etanol. Nos sistemas passivos o combustível é fornecido sem consumo de energia, por isso os autores utilizaram uma membrana de 25 cm<sup>2</sup> de área ativa cujo o etanol passava sobre intermédio da pressão atmosférica. Quando a concentração de etanol no sistema é alta, o desempenho da DEFC é baixo devido as taxas de transição do etanol através da DEFC serem elevadas, porém utilizando concentrações mais baixas de etanol ocorre uma redução na densidade de energia do sistema (mais água presente no ânodo), resultando em um método efetivo para o monitoramento de etanol e água.<sup>71</sup> O desempenho *in situ* da DEFC também foi avaliado utilizando uma única célula de combustível e um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier com um acessório de refletância total atenuada (ATR-FTIR do inglês, *attenuated total reflectance with a Fourier transform infrared*). Os resultados mostraram que o decréscimo da performance da célula com o aumento da concentração de etanol pode estar ligado ao fato das transições do etanol no sistema passivo. Os resultados do ATR-FTIR mostraram que no processo de oxidação do etanol, que ocorre no ânodo da célula, podem ocorrer mecanismos paralelos, pois houve a formação de ácido acético a medida que a oxidação se processou.<sup>72</sup>

Uma técnica baseada em medições ultrassônicas, que sofre influência da viscosidade das soluções, foi utilizada por Figueiredo *et al.* (2012) para determinar a

concentração de etanol em amostras de EHC por meio de uma regressão linear abrangendo uma faixa de concentração de etanol entre 89,8 e 93,7% m/m.<sup>15</sup>

A concentração de metanol no EHC foi determinada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (<sup>1</sup>H NMR do inglês, *<sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance*), utilizando regiões relacionadas ao grupo metílico do etanol, ao grupo metílico do metanol e ao metileno do etanol.<sup>73</sup> Soluções de EHC adulteradas com metanol em níveis de concentração de 1,0 a 1,3 % m/m foram analisadas por voltametria, onde os voltamogramas foram obtidos por meio de um eletrodo de cobre em um solução alcalina. Os autores aliaram a técnica empregada a diferentes tratamentos quimiométricos, onde a análise linear discriminante (LDA do inglês, *linear discriminant analysis*) com algoritmos genéticos (GA do inglês, *genetic algorithm*) e formulação gradual (SW do inglês, *stepwise formulation*), apresentaram melhores resultados.<sup>24</sup>

A técnica de voltametria cíclica foi usada para determinar o teor de etanol e metanol no EHC, onde os limites de detecção foram de 0,028% v/v para o etanol e 0,045% v/v para o metanol. Esses resultados foram comparados com aqueles obtidos por meio da cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID do inglês *gas chromatography with flame ionization detector*).<sup>25</sup>

Estudos utilizando técnicas baseadas em absorção de radiação no infravermelho para determinar os teores de etanol, metanol ou água no EHC também foram realizados.<sup>21,23,28,74-76</sup> A concentração de etanol durante o processo de produção de EHC foi estimada empregando a técnica de NIR. O espectrômetro foi operado nos comprimentos de onda entre 1100 e 2300 nm e uma fibra óptica em contato direto com as amostras. Os dados obtidos foram comparados com análises realizadas via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC do inglês, *high performance liquid chromatography*); o desvio padrão das medidas foi de 0,6 g.L<sup>-1</sup> para as concentrações de etanol.<sup>74</sup>

As técnicas espectroscópicas de FT-MIR e FT-NIR (do inglês, *Fourier transform near infrared*, na tradução, infravermelho próximo com transformada de Fourier) foram aliadas ao PLS para determinar o teor de metanol, etanol e água em amostras de EHC. Os resultados de testes estatísticos apontaram que a técnica de FT-NIR pode ser utilizada para determinar metanol, etanol e água em EHC.<sup>75</sup> O modelo de PLS também foi associado as técnicas de FT-Raman (*Fourier transform Raman*) e FT-NIR a fim de determinar a concentração de etanol em EHC e bebidas. O FT-NIR aliado ao PLS

apresentou melhores resultados de estimativa da concentração de etanol nas amostras de EHC; já nas amostras de bebidas, o FT-Raman associado ao PLS obteve melhor eficiência.<sup>23</sup>

Silva *et al.* (2012) propuseram um método analítico para detectar etanol e metanol em EHC com base no NIR e MIR associados a métodos de reconhecimento padrão supervisionado como o LDA, utilizando o GA, SW e SPA (do inglês *successive projection algorithm*, na tradução algoritmo de projeção sucessiva), além de modelos de mínimos quadrados parciais para análises discriminantes (PLS-DA do inglês, *partial least square discriminant analysis*). A técnica de NIR apresentou melhores resultados com os modelos de LDA-GA e PLS-DA. Por sua vez, o método de MIR foi corretamente classificado em todos os modelos de reconhecimento padrão supervisionado.<sup>21</sup> Outros modelos de reconhecimento padrão supervisionado foram usados por Milanez *et al.* (2016) para identificar a adulteração de EHC com metanol via NIR, onde as análises foram realizadas em dois laboratórios diferentes. Os modelos aplicados foram a padronização direta (DS do inglês, *direct standardization*) e padronização direta parcial (PDS do inglês, *partial direct standardization*) associados com o LDA-SPA e PLS-DA. Antes dos métodos de padronização serem aplicados os resultados de NIR obtidos a partir dos dois laboratórios não coincidem, porém depois da aplicação dos métodos ocorreu uma melhora significativa na reprodutibilidade, possibilitando afirmar que as técnicas aplicadas permitem dispensar a calibração dos instrumentos avaliados.<sup>76</sup>

Omido *et al.* (2015) determinaram a concentração de água em amostras de EHC utilizando uma câmara fototérmica com um material transdutor transparente e uma fonte de excitação em torno de 1450 nm. Os resultados indicaram boa concordância com valores obtidos por meio da titulação volumétrica de Karl Fischer (metodologia padrão da ANP para determinação de água em EHC), provenientes de um laboratório com certificação ISO 17025.<sup>28</sup>

## 2.5 Estatística

O uso eficaz da estatística é parte fundamental de qualquer trabalho científico. Um estudo estatístico pode ser definido como uma sequência de eventos relacionados ao planejamento de coleta de dados, métodos a serem aplicados, calibração dos instrumentos usados, interpretação e apresentação dos dados obtidos.<sup>77</sup> Químicos analíticos, por exemplo, lidam com problemas de cunho qualitativo e quantitativo.<sup>59,80</sup> Isto é, por vezes

trabalham com variáveis que não apresentam valores de quantidade, porém devem ser classificadas; lidam ainda com problemas que devem apresentar valores de quantidade como, por exemplo, massa, concentração ou volume (variável quantitativa contínua), além de variáveis que necessitem de uma contagem genérica, o número de moléculas ou número de aglomerados formados, por exemplo (variável quantitativa discreta).<sup>56</sup>

Na escolha do método quantitativo que será adotado para gerar resultados, é apropriado que os erros correspondentes ao método sejam considerados, pois um resultado quantitativo só tem verdadeira importância se for acompanhado pelos erros inerentes a ele.<sup>56</sup> Os erros podem ser classificados como grosseiros, aleatórios e sistemáticos.<sup>56</sup> Os erros grosseiros são facilmente detectados por que estão relacionados, por exemplo, a falha de equipamento.<sup>56</sup> Os erros aleatórios afetam a reprodutibilidade de um experimento, pois são erros que não seguem uma tendência fixa.<sup>56</sup> Já os erros sistemáticos levam todos os resultados a adquirirem o mesmo erro.<sup>56</sup>

Os erros podem ser apresentados utilizando diferentes formas como, por exemplo, o desvio padrão dos dados, que expressa o erro relacionado com o quanto o valor medido varia em relação a um valor médio; erro padrão, que estima a variabilidade entre os dados; além do erro relativo, que expressa quanto o valor encontrado se distancia do valor ideal ou real.<sup>56</sup> Esses erros podem ser expressos nos gráficos no formato de barras de erros, que representam a variação dos valores medidos associados ao valor médio.<sup>56</sup> O uso do desvio padrão, que expressa a variabilidade em uma única amostra, e da barra de erro será apresentado nas subseções a seguir.

### 2.5.1 Desvio padrão

O desvio padrão (SD do inglês, *standard deviation*) representa a variação do valor médio encontrado por meio de análises replicadas.<sup>56</sup> Quando a intenção é expressar a dispersão dos valores de um reduzido grupo de dados é recomendável que se utilize a equação a seguir (Equação 2).

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad \text{Equação 2}$$

Em que o SD corresponde ao valor de desvio padrão amostral;  $\sum_i$  significa somatória dos valores que compõe cada variável ( $x_i$ ) subtraídos do valor médio dos dados

encontrados ( $\bar{x}$ ).  $N$  é o número de réplicas e  $N-1$  equivale aos graus de liberdade dos dados.<sup>78</sup> O grau de liberdade pode ser definido como o número de dados que podem variar para que o valor médio, que representa todo o conjunto de dados, seja definido.<sup>81</sup> Caso a intenção do pesquisador seja expressar o desvio padrão relacionado a todo o conjunto, denomina-se desvio padrão populacional.<sup>78</sup> A fórmula a ser utilizada é semelhante a equação 2, porém o denominador é substituído apenas por  $N$ .<sup>56, 78</sup>

Em alguns métodos analíticos, o desvio padrão que deve ser adotado para explicar a variação do conjunto de dados expostos é diferente daquele expresso pela equação 2. No caso do método de adição de padrão (MAP) (seção 2.3), por exemplo, outros termos referentes aos dados devem ser levados em consideração. A equação 3 apresenta a fórmula para o cálculo do desvio padrão associado ao MAP ( $SD_{MAP}$ ), que relacionada todas as variáveis pertinentes.<sup>56,79</sup>

$$SD_{MAP} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(\bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Equação 3}$$

Na equação 3,  $b$  equivale a inclinação da reta obtida por meio do MAP (seção 2.3);  $N$  é o número de dados que compõe a reta;  $\bar{y}$  corresponde a média dos valores medidos relacionados ao eixo das ordenadas ( $y$ ),  $\sum_i$  significa somatória dos valores vinculados ao eixo das abscissas ( $x_i$ ) subtraídos do valor médio entre todos os dados encontrados ( $\bar{x}$ ).<sup>56</sup> O termo  $S_{y/x}$  é definido pela equação 4, e corresponde a variação dos valores dispostos no eixo  $y$  em relação aos do eixo  $x$ .<sup>56</sup>

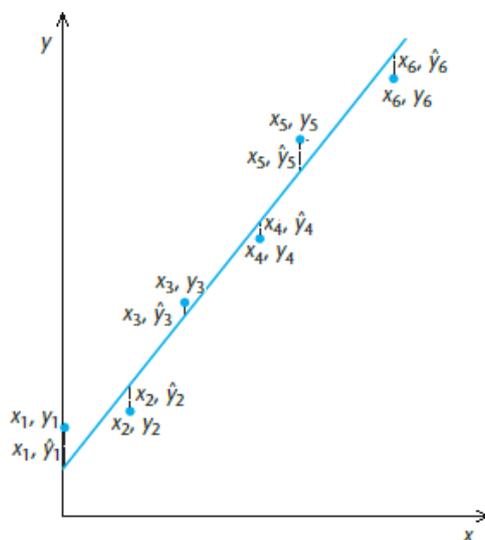
$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde,  $\sum_i$  significa somatória dos valores que compõem o eixo das ordenadas ( $y_i$ ) subtraídos de  $\hat{y}_i$ , que é o valor da distância do ponto  $y_i$  até a reta definida na regressão linear (figura 11). O  $\hat{y}_i$  pode ser calculado pela equação 5.<sup>56</sup>

$$\hat{y} = ax_i + b \quad \text{Equação 5}$$

Na qual,  $a$  corresponde a inclinação da reta,  $x_i$  se refere aos valores que compõem o eixo das abscissas e  $b$  equivale a intersecção da reta no eixo  $y$ .

Figura 11- Resíduos do eixo y em uma regressão linear.

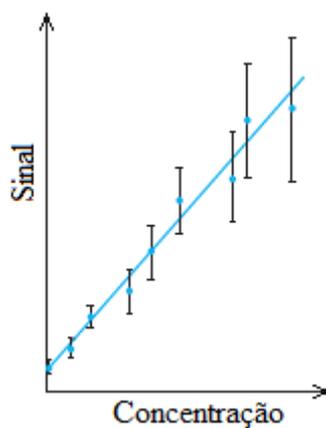


Fonte: Adaptado 56.

### 2.5.2 Barra de erros

A barra de erros é uma representação da variação dos dados obtidos por meio das análises, de modo que a barra expõe o intervalo associado aos valores medidos. A barra pode ser definida por diferentes parâmetros que expressem o erro do conjunto de dados, ficando a critério do analista selecionar o método que irá apresentar a variabilidade dos dados.<sup>56</sup> Em um conjunto que apresente barra de erros, os pontos que expõem os valores experimentais obtidos, devem ser lidos como um intervalo que contenha o valor médio ou de referência (figura 12).

Figura 12- A barra de erros em um conjunto experimental.



Fonte: Adaptado 59.

Quando os valores de erro definidos para compor a barra diferem (heteroscedástico), é possível utilizar métodos de ponderação para estabelecer a equação da reta mais adequada para descrever o conjunto de dados.<sup>56</sup> Para um conjunto de dados em que os pontos com erro de maior magnitude são mais importantes que os de menor, se utiliza o método de ponderação direta. Na ponderação direta, a melhor reta da regressão linear traçada tende a contemplar os pontos com maior erro.<sup>80</sup> Por outro lado, se o conjunto de dados que possuem o menor erro, e conseqüentemente menor barra de erro, for mais importante, então emprega-se a ponderação instrumental.<sup>80</sup> No entanto, se todos os pontos que compõe a reta têm a mesma importância, além de as barras de erros não apresentarem variação significativa (homoscedástico), não é apropriado utilizar o método de ponderação.<sup>56</sup> Ainda que os dados de erro tenham uma variação, sendo então um arranjo heteroscedástico, o analista pode considerá-los do tipo homoscedástico, desde que os valores de erro não tenham uma diferença considerável.<sup>56</sup>

A exposição da variabilidade dos dados por meio da barra de erros ou junto ao valor que representa a população de dados, melhora a confiabilidade das análises experimentais.<sup>56,77</sup> Na estatística existem diferentes tratamentos de dados que visam melhorar a avaliação dos resultados denominados testes de significância. Na subseção a seguir será apresentado um teste que é usado para estabelecer o intervalo de confiança de um conjunto de medidas.

### 2.5.3 O *t* de *Student* e o intervalo de confiança da média

O *t* de *Student* é obtido a partir de uma distribuição de probabilidade teórica.<sup>81</sup> Diferentes tratamentos estatísticos podem ser utilizados com base nos valores da distribuição *t* de *Student*. O valor *t* para um grupo de amostras qualquer pode ser definido segundo as equações 6 e 7.<sup>78</sup>

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{SD_{\bar{x}}} \quad \text{Equação 6}$$

$$SD_{\bar{x}} = \frac{SD}{\sqrt{N}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $\bar{x}$  representa o valor médio calculado;  $\mu$  equivale ao valor médio real ou nominal;  $SD_{\bar{x}}$  se refere ao desvio padrão do valor médio calculado;  $SD$  representa o valor de desvio padrão amostral, que depende do método analítico empregado;  $N$  representa o número de medições realizadas.<sup>78</sup>

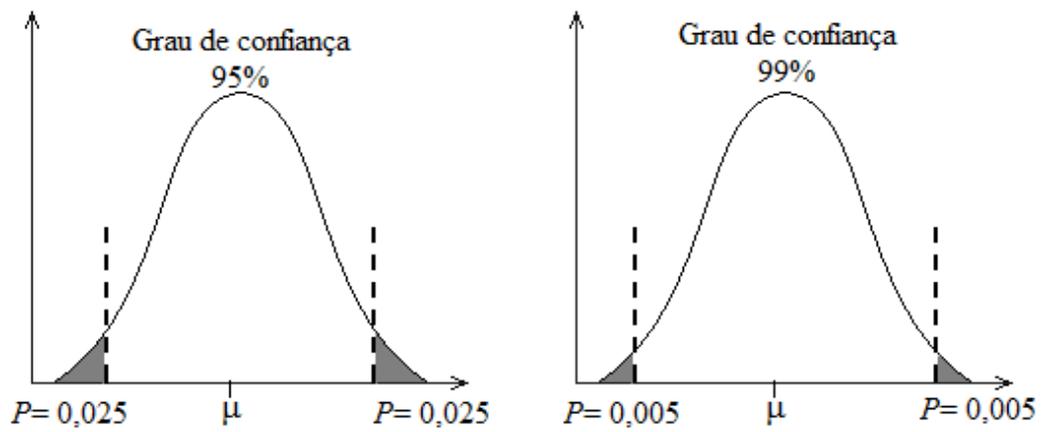
O intervalo de confiança da média ou do valor médio, baseado na distribuição  $t$  de *Student*, é um dos testes de significância relacionado a uma dada população de dados. O intervalo de confiança define um intervalo ou limites de valores (limites fiduciais), onde deve estar contido o valor real ou nominal.<sup>78</sup> O intervalo de confiança é definido pela equação 8 e depende dos valores de  $t$  para um dado grau de confiança e de liberdade.

Se o conjunto populacional varia dentro de um intervalo maior ou menor em relação ao valor médio, então a distribuição é chamada bicaudal e os valores de  $t$  devem assumir a mesma configuração ( $-t_{crítico} \leq t_{\bar{x}} \leq t_{crítico}$ ). Logo, se considerar o valor  $t_{\bar{x}} = \frac{\bar{x} - \mu}{SD_{\bar{x}}}$ , então:<sup>81</sup>

$$\bar{x} - (t_{crítico} \cdot SD_{\bar{x}}) \leq \mu \leq \bar{x} + (t_{crítico} \cdot SD_{\bar{x}}) \quad \text{Equação 8}$$

Na qual, o valor do  $t_{crítico}$  é definido pelos  $N-1$  graus de liberdade e pelo grau de confiança que explique adequadamente o comportamento dos valores experimentais. Para o método de adição de padrão (MAP), por exemplo, é recomendado que o grau de liberdade escolhido pelo analista seja 95% ou  $P = 0,05$ .<sup>78</sup> O intervalo de confiança expressa uma região delimitada onde provavelmente estarão contidos os valores experimentais, já o valor  $P$  (nível descritivo) apresenta a probabilidade dos valores experimentais serem mais extremos do que os valores que estão contidos no intervalo de confiança. A figura 13 representa a comparação entre um intervalo de confiança para uma distribuição bicaudal de 95% e 99%, onde  $P$  equivale a 0,05 e 0,01, respectivamente.<sup>81</sup> Na distribuição bicaudal o valor de  $P$  deve ser dividido ( $P/2$ ) para contemplar as regiões extremas da distribuição.<sup>78</sup> Vale destacar que quanto maior o  $P$  adotado (menor grau de confiança) maior deve ser o número de réplicas, pois este parâmetro representa os valores fora do intervalo de confiança médio; se  $P = 0,05$ , por exemplo, os valores que devem ser descartados representam 5% do total de réplicas.

Figura 13- Comparação do grau de confiança de 95 e 99%.



Fonte: Adaptado da ref. 78.

## Capítulo 3

### 3.1 Objetivos

#### 3.1.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de uma câmara fototérmica com transdutor transparente aliada ao método de adição de padrão para estimar a concentração de água em soluções formadas por água e etanol.

#### 3.1.2 Objetivos específicos

- Averiguar o potencial da câmara fototérmica aliada ao método de adição de padrão sequencial e convencional para quantificar concentrações de água em soluções de água e etanol.
- Investigar a capacidade do método para quantificar água em etanol hidratado combustível.

## Capítulo 4

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Preparo das soluções aquosas de etanol

As soluções aquosas de etanol foram preparadas utilizando a relação entre as massas dos componentes para definir as concentrações de 0,5, 1, 2, 3, 5, 6,2, 7,5 e 10,0 % m/m de água, utilizando etanol absoluto P.A.-A.C.S 99,5% e água da torneira. Soluções mãe foram preparadas nas referidas concentrações pesando-se, inicialmente, a quantidade de água e em seguida, a de etanol absoluto, por meio de uma balança de precisão (*E42-B*, Gibertini). As soluções mãe foram divididas em alíquotas com aproximadamente 14,5 g e armazenadas em frascos âmbar. Nos experimentos realizados, utilizou-se 14,5 g de amostra a fim de que fosse preenchido todo o interior da câmara fototérmica, cobrindo a janela (seção 4.2.2).

#### 4.1.2 Amostras de etanol hidratado combustível (EHC)

As amostras de EHC foram coletadas em quatro postos de diferentes distribuidoras brasileiras de combustível. A fim de não expor as distribuidoras, as amostras foram identificadas como A, B, C e D. As amostras foram divididas em alíquotas com 14,5 g de EHC e armazenadas em frascos âmbar.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Método de adição de padrão (MAP)

As amostras descritas nas subseções 4.1.1 e 4.1.2, foram submetidas a dois diferentes tipos de MAP, o sequencial (MAP-S) e o convencional (MAP-C). Como o objetivo desse estudo é avaliar o potencial de quantificação de água em soluções aquosas de etanol, o padrão adicionado foi água. A razão ou intervalo de adição ( $\Delta m$ ) do padrão para ambos os métodos avaliados foi de 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 e 1,5 g de água.

A equação 1 (seção 2.3) considera a resposta linear entre o sinal produzido pelo equipamento de análise e a concentração de padrão adicionado. De modo geral, o MAP

responde de forma confiável a análises realizadas utilizando adições de padrão em termos de volume. Contudo, neste estudo adotou-se adições de água em termos de massa, conferindo assim maior precisão.<sup>29</sup> Assim, a equação 1 foi readequada para expressar as concentrações em termos de massa dos componentes da solução (equação 9).

$$J = I_{S+X} \left( \frac{M_i + M_n}{M_i} \right) = I_X + \frac{I_X}{[X]_i} M_n \quad \text{Equação 9}$$

$M_i$  corresponde a massa inicial de água contida na solução e  $[X]_i$  a concentração inicial de água na solução aquosa de etanol, que gera um sinal fototérmico representado por  $I_X$ .  $M_n$  equivale a soma da enésima massa de água adicionada, onde cada massa adicionada a solução produz um sinal fototérmico ( $I_{S+X}$ ). O parâmetro  $J$  representa a contribuição total da água presente na solução para o sinal medido pelo equipamento de análise.

#### 4.2.1.1 Método de adição de padrão sequencial (MAP-S)

No MAP-S o sinal do equipamento de análise, no caso a câmara fototérmica, está associado as adições de padrão que foram realizadas em uma mesma alíquota de amostra contendo o analito a ser quantificado. Portanto, os sinais fototérmicos correspondentes as adições subsequentes de água em um frasco de amostra com cerca de 14,5 g de solução (subseções 4.1.1 e 4.1.2) foram medidos, adotando o mesmo intervalo de adição ( $\Delta m$ ). Por exemplo, um  $\Delta m$  de 1,5 g corresponde a adições sequenciais de 1,5 g de água na solução. Assim, para uma amostra contendo 10 adições de 1,5 g de água, totalizando 15 g, um sinal fototérmico correspondente foi obtido.

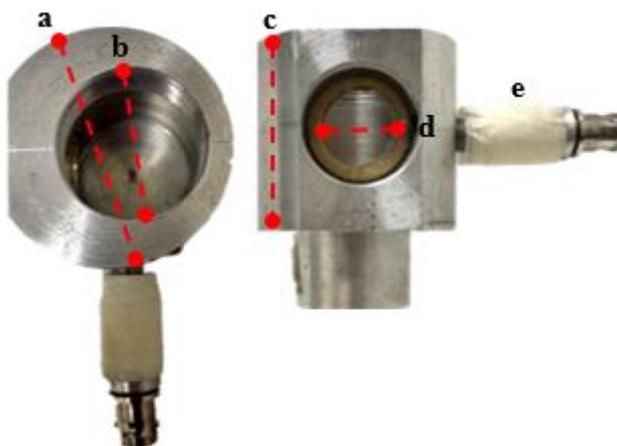
#### 4.2.1.2 Método de adição de padrão convencional (MAP-C)

O MAP-C corresponde a adições realizadas em diferentes alíquotas de uma mesma solução mãe. Desse modo, as adições definidas pelo  $\Delta m$  são crescentes, porém seguem o intervalo de adição ( $\Delta m$ ) estabelecido. As adições de água foram realizadas em diferentes frascos contendo aproximadamente 14,5 g de alíquotas de solução mãe (subseções 4.1.1 e 4.1.2). Em um  $\Delta m$  de 1,5 g, por exemplo, a primeira adição corresponde a  $\Delta m$ , a segunda a  $2\Delta m$ , a terceira a  $3\Delta m$ , e assim sucessivamente ( $n\Delta m$ ). Para cada adição de padrão realizada nas diferentes alíquotas (frascos), um respectivo sinal fototérmico foi adquirido.

#### 4.2.2 Câmara fototérmica

Na figura 14 é mostrada a câmara fototérmica, que é constituída por um cilindro de alumínio com um raio externo de 5,0 cm, já a cavidade interna possui um raio de 3,4 cm e altura de 3,5 cm. A janela circular de 2,0 cm de diâmetro é composta por tantalato de lítio ( $\text{LiTaO}_3$ ) revestido com uma fina camada de ITO. Nas faces do cristal da janela estão colados anéis de cobre para estabelecer o contato com os fios que fazem a ligação com o cabo coaxial na parte lateral da câmara.

Figura 14- (a) Raio externo, (b) raio da cavidade interna, (c) altura, (d) diâmetro da janela e (e) cabo coaxial da câmara fototérmica.

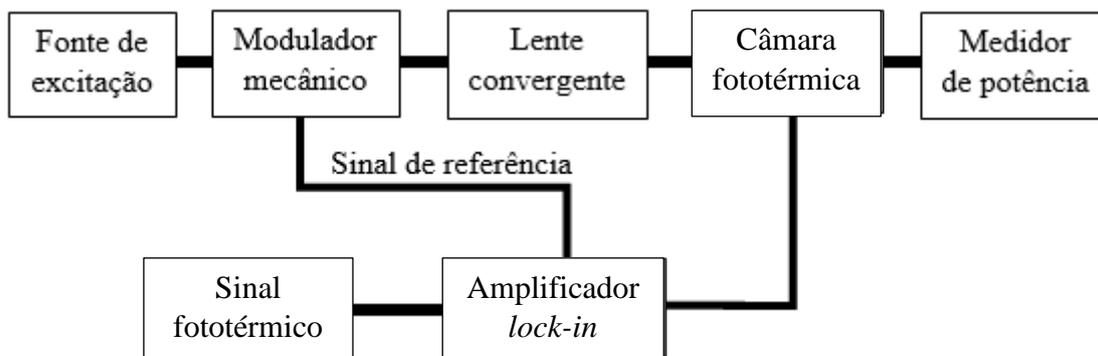


Fonte: Dados do autor.

Além da câmara fototérmica, o aparato experimental é composto por uma fonte de excitação (laser) operando em um comprimento de onda em torno de 1450 nm com uma potência média de 340 mW, monitorada por meio de um medidor de potência (1918-C Power Meter, *Newport*). Um modulador mecânico (SR540, *Stanford Research Systems*) realiza a modulação do feixe de radiação em frequências estabelecidas. A radiação modulada passa através de uma lente convergente que focaliza o feixe no interior da câmara fototérmica. O feixe de radiação focalizado, passa pelo cristal da janela e interage com os grupos OH da solução, que absorve a radiação e sofre uma mudança de temperatura. A variação de temperatura é detectada pelo cristal de  $\text{LiTaO}_3$ , que produz uma diferença de potencial entre as faces do cristal, a qual é medida por um amplificador

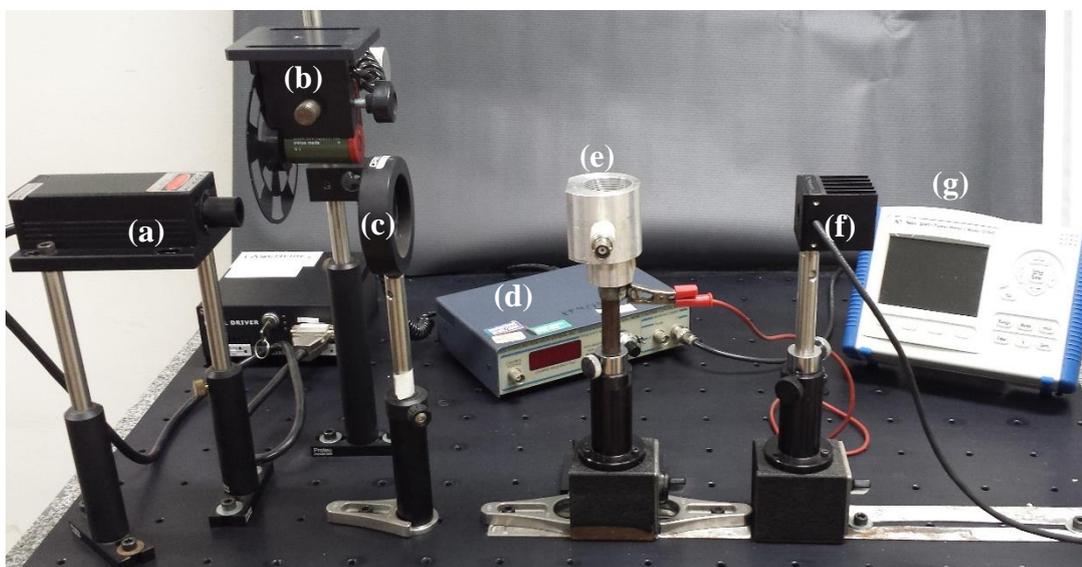
*lock-in* (SR-530, *Stanford Research Systems*). A figura 15 apresenta um esquema da configuração experimental.

Figura 15- Esquema organizacional do aparato experimental utilizado no trabalho.



Fonte: Adaptado da ref. 27.

Figura 16- Aparato experimental utilizado nas análises. (a) fonte de excitação - laser diodo; (b) modulador mecânico; (c) lente convergente; (d) modulador de frequência; (e) câmara fototérmica; (f) detector do medidor de potência; (g) medidor de potência.



Fonte: Dados do autor.

## Capítulo 5

Nesse capítulo estão dispostos os resultados obtidos por meio da metodologia aplicada nas soluções aquosas de etanol produzidas em laboratório, além da análise de diferentes amostras reais de EHC. Para que o MAP fosse aliado a câmara fototérmica, inicialmente foram realizadas algumas medições com a finalidade de identificar melhores condições analíticas. A discussão acerca da câmara fototérmica e dos componentes do respectivo aparato experimental foi relatada em um trabalho anterior.<sup>43</sup>

Depois da otimização da câmara (seção 5.1), foram realizados diferentes testes aplicando o MAP-S e MAP-C para estudar o potencial de cada um desses métodos para quantificação de água nas soluções. Nas seções a seguir, estão apresentados primeiramente os dados referentes a otimização do aparato fototérmico, em seguida os resultados pertinentes ao MAP-S e MAP-C (seção 5.2 e 5.3, respectivamente). Após identificar o método mais adequado para quantificar o teor de água em soluções de etanol produzidas no laboratório, o potencial dessa metodologia para determinar o teor de água em amostras reais de EHC foi investigado (seção 5.4).

### 5.1 O aparato experimental e a dependência do sinal fototérmico

Os componentes do aparato experimental foram apresentados e justificados em uma tese de doutorado realizada por Omido,<sup>43</sup> na qual foi relatado que fatores como a inclinação e a frequência de modulação do feixe de radiação podem influenciar o sinal obtido.<sup>43</sup> Dentre os parâmetros caracterizados a potência do laser, quando aumentada, ocasiona um acréscimo no sinal fototérmico da solução, além de possibilitar melhor diferenciação entre soluções de etanol contendo diferentes concentrações de água.<sup>43</sup> No caso da frequência de modulação, foi verificado que diferentes valores provocam variações no sinal fototérmico, sendo que em baixas frequências, por exemplo, 12 Hz, o sinal gerado é instável.<sup>43</sup> Já a temperatura do líquido foi elevada até aproximadamente 40 °C e as medições realizadas com a câmara fototérmica em cerca de 30 °C, cujos resultados possibilitaram concluir que nessa faixa de temperatura não ocorre influência no sinal fototérmico gerado pela interação do feixe da radiação com as moléculas presentes na amostra.<sup>43</sup>

Antes de executar as medidas usando o MAP-S e MAP-C, foi necessário fixar o aparato experimental, para garantir que os resultados obtidos fossem analiticamente

comparáveis. Utilizando água como amostra, foram medidos os sinais em diferentes distâncias entre a fonte de excitação e a câmara fototérmica para identificar qual contribuiria para um maior sinal fototérmico. Foram testadas quatro distâncias entre a fonte de excitação e a janela da câmara fototérmica (Tabela 2). As distâncias foram testadas tentando garantir que o formato do laser na janela da câmara fototérmica não fosse puntual (e sim retangular) devido a lente convergente que focaliza o feixe no centro da janela, a fim de que a intensidade de radiação não fosse alta quando o feixe entrasse em contato com a janela da câmara, mas sim com a amostra contida no interior.

Tabela 2- Sinais fototérmicos em função da distância entre a fonte de excitação e a janela da câmara fototérmica.

<b>Distância laser-janela</b>	<b>Sinal Fototérmico</b>
<b>(cm)</b>	<b>(mV)</b>
20	8,34
21	8,37
22	8,33
23	8,30

Fonte: Dados do autor.

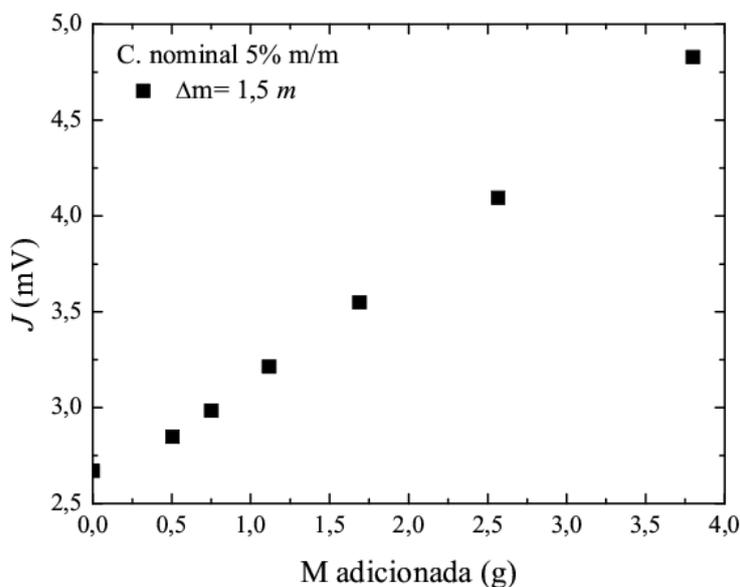
O maior sinal fototérmico foi obtido com o laser alocado a uma distância de 21 cm da janela da câmara, o que mostra que nessa distância uma maior intensidade de radiação está interagindo com as moléculas presentes na amostra. A figura 16 apresentada anteriormente (subseção 4.2.2) que foi adotada em todos os experimentos discutidos nas próximas seções.

## 5.2 Método de adição padrão sequencial (MAP-S)

De modo geral, o MAP deve ser aplicado em métodos de análise que forneçam uma resposta linear em relação ao analito.<sup>29</sup> Inicialmente foi investigada uma amostra contendo uma concentração nominal de água de 5% m/m. O parâmetro  $J$  para essa solução de etanol, obtido a partir da equação 9, em função da adição de água ( $\Delta m=1,5 m$ ), onde  $m$  corresponde a massa da adição anterior é mostrado na Figura 17. Neste caso, para primeira adição adotou-se uma massa de água de 0,5 g, logo, em um  $\Delta m$  definido por

valores que seguem um fator de 1,5 as adições equivalem a 0,5000, 0,7500, 1,1250, 1,6886, 2,5313 e 3,7969 g.

Figura 17- Parâmetro  $J$  em função da massa adicionada de padrão ( $\Delta m=1,5 m$ ) em uma solução de etanol com concentração nominal de 5% m/m de água.



Fonte: Dados do autor.

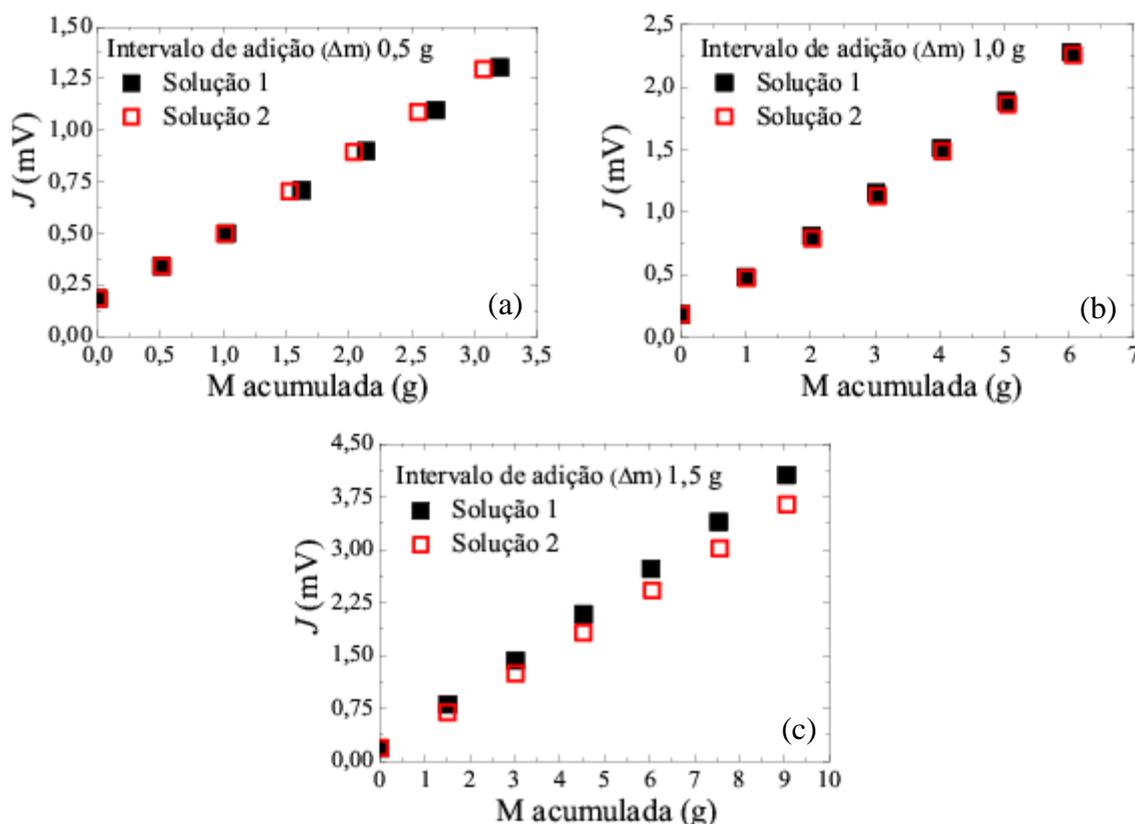
A linearidade pode ser definida como a medida do quanto a relação entre os dados seguem um comportamento linear, ou seja, mostra a proporcionalidade direta da quantidade do analito em relação ao sinal do equipamento.<sup>56</sup> A figura 17 apresenta uma tendência linear do sinal fototérmico em função do padrão adicionado. O coeficiente de correlação ( $R$ ) é o parâmetro que expressa o quão linear é a associação entre o sinal referente ao analito (eixo  $y$ ) e a concentração de analito (eixo  $x$ ).<sup>77</sup> O valor de  $R$  deve estar contido na faixa entre  $+1$  e  $-1$ , sendo que quanto mais próximo de  $1$  mais alta é a relação linear entre os dados dispostos nos eixos  $x$  e  $y$ .<sup>77</sup> Os valores de  $R$  próximos a  $+1(-1)$  indicam que o sinal aumenta (diminui) diretamente proporcional ao aumento da quantidade de analito.<sup>56</sup> No caso dos dados apresentados na figura 17, o valor de  $R$  foi de  $+0,99838$ .

Depois de constatar que a câmara fototérmica responde de maneira linear as adições realizadas por meio do MAP-S para o número de adições adotado, passou-se a etapa de verificação de quão preciso é o método. A precisão do método analítico<sup>29</sup> pode ser definida como o quão semelhante são os resultados obtidos quando a medição é

realizada sob as mesmas condições.<sup>47</sup> De modo geral, em uma análise quantitativa podem ocorrer diferentes tipos de erros como os grosseiros, aleatórios e sistemáticos (seção 2.5).<sup>56</sup>

A precisão pode ser expressa segundo a reprodutibilidade, precisão intermediária ou por meio da repetitividade,<sup>77</sup> a qual pode ser avaliada quando um analista realiza a medição em réplicas de uma mesma amostra.<sup>47</sup> A precisão da medição do sinal fototérmico foi avaliada por meio da repetitividade do sinal utilizando duas soluções de mesma concentração nominal (5% m/m). Os valores de  $\Delta m$  utilizados para as adições subsequentes de água foram definidos em 0,5, 1,0 e 1,5 g, a fim de verificar se o valor de  $\Delta m$  influenciaria na repetitividade do sinal fototérmico (figura 18). As soluções foram preparadas como exposto na subseção 4.1.1, sendo que os três regimes de adição definidos por  $\Delta m$  foram utilizados em ambas as soluções, além de que o mesmo número de adições foi adotado.

Figura 18- Parâmetro  $J$  em função da massa acumulada em duas soluções de etanol com concentração nominal 5% m/m de água, considerando  $\Delta m$  de (a) 0,5, (b) 1,0 e (c) 1,5 g.



Fonte: Dados do autor.

O número de adições exerce influência na concentração ou quantidade máxima de analito que se deseja atingir. Nos dados das medidas expostos nas figuras 18-a, b e c, foram realizadas 6 adições ( $N=7$ ) para cada  $\Delta m$  avaliado, porém a quantidade final de analito (padrão) foi diferente em cada grupo de amostras. Na tabela 3 estão expostos os valores dos erros percentuais associados as inclinações das retas ( $b$ ) obtidas mediante a relação do parâmetro  $J$  e da massa acumulada de água nas soluções 1 e 2 ( $\text{Erro} = \left( \frac{b_{\text{solução 1}}}{b_{\text{solução 2}}} - 1 \right) 100$ ).

Tabela 3- Erros (%) das inclinações ( $b$ ) das retas obtidas mediante a relação do parâmetro  $J$  e da massa acumulada de água nas soluções 1 e 2 cujas adições foram realizadas por meio do MAP-S.

$\Delta m$ (g)	$b$ solução 1 (mV/% m/m)	$b$ solução 2 (mV/% m/m)	Erro (%)
0,5	0,350	0,365	4,3
1,0	0,348	0,343	1,43
1,5	0,429	0,382	11,0

Fonte: Dados do autor.

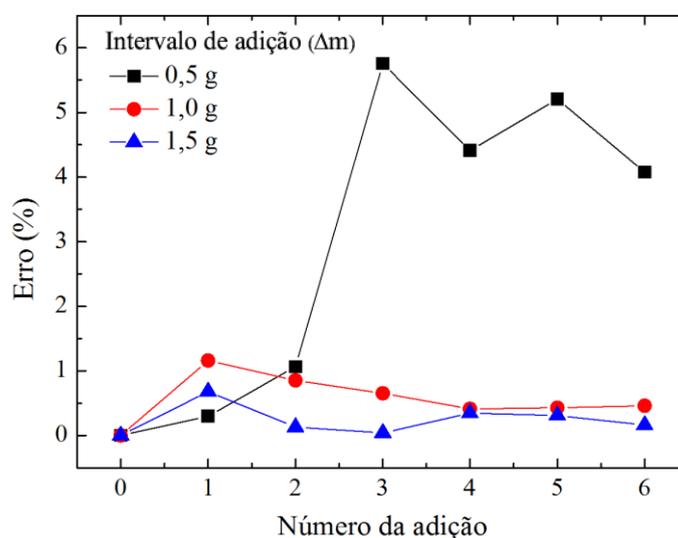
O sinal fototérmico das primeiras adições realizadas na solução 1 e 2 praticamente não variam, porém, o erro aumenta à medida que se adiciona o analito, de acordo com o  $\Delta m$  (figura 18 e tabela 3). Mediante os valores expostos na tabela 3 e as figuras 18-a, b e c, é possível concluir ainda que o valor do  $\Delta m$  exerce influência sobre o sinal fototérmico, pois o erro percentual associado a inclinação das retas obtidas aumenta conforme o valor de  $\Delta m$  é adicionado em uma mesma amostra. Nas medições realizadas adotando MAP-S, a repetitividade não foi prejudicada pelo  $\Delta m$ , uma vez que nas medidas realizadas em diferentes soluções (com o mesmo intervalo de adição do analito) não ocorreu uma dispersão significativa nos valores de sinal.

Os dados mostrados na figura 18-a, b e c fornecem, além das informações comentadas nos parágrafos anteriores sobre a repetitividade do método, informações a respeito da variação do sinal em função das adições realizadas. Nas adições associadas a um dado  $\Delta m$  ocorre uma variação aleatória das quantidades de massa de analito presentes na solução durante o procedimento de adição e análise instrumental. Para o  $\Delta m$  de 0,5 g

(figura 18-a), verificou-se um maior deslocamento do sinal em relação ao eixo  $x$ . No caso das figuras 18-b e 18-c, a relação do sinal fototérmico com a massa de analito acumulada nas duas soluções corresponde a mesma posição no eixo  $x$ , logo o erro associado as adições foi menor do que aquele vinculado aos dados da figura 18-a.

A figura 19 exhibe os erros percentuais associados as massas adicionadas nas duas soluções (dispostas no eixo  $x$  da figura 18) em função do número de adição. A figura 19 permite concluir que o número de adições ocasiona uma dispersão mais significativa nos valores de sinal obtido no caso em que  $\Delta m$  é igual a 0,5 g.

Figura 19- Erro percentual relacionado as massas adicionadas em duas soluções de etanol contendo 5% m/m em função do número da adição.

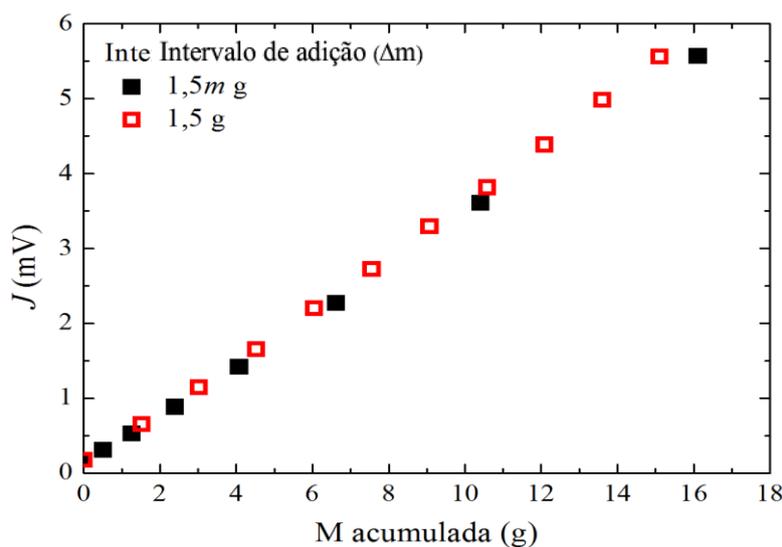


Fonte: Dados do autor.

Tanto o etanol como a água são moléculas capazes de absorver o comprimento de onda da radiação incidente. Nas moléculas de álcoois ocorre uma vibração no modo de estiramento de ligação de O–H (primeiro sobretom) em torno de 1400 nm,<sup>18</sup> sendo que em álcoois primários, como o etanol, essas bandas situam-se entre 1397 e 1501 nm.<sup>19</sup> Já as moléculas de água apresentam bandas referentes a O–H em 1940 nm (bandas de combinação) e em 1440 nm (primeiro sobretom do estiramento O–H).<sup>20</sup> No entanto, o coeficiente de absorção molar da água em 1450 nm ( $27,8 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>49</sup> é cerca de 9 vezes maior que a absorvidade molar do etanol ( $3,2 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>49</sup>, ou seja, as moléculas de água absorvem mais eficientemente a radiação.

Ainda que as absorvidades das moléculas de etanol e água sejam diferentes, tanto a água como o etanol irão produzir um sinal fototérmico, pois a janela da câmara detectará aumento de temperatura associado aos movimentos vibracionais. Com isso, utilizando duas soluções com concentração nominal de água de 5% m/m, realizou-se adições de água adotando dois  $\Delta m$  diferentes para analisar a contribuição do etanol para o sinal fototérmico. O primeiro com fator de  $1,5m$ , onde  $m$  corresponde a massa da adição anterior (1ª adição equivalendo a 0,5 g de água); no segundo adotou-se o valor fixo de 1,5 g de analito adicionado em cada passo do MAP-S. No eixo y foram dispostos os valores do parâmetro  $J$  (equação 9), porém na variável  $I_{X+S}$ , na qual era utilizado o sinal fototérmico da solução (etanol e água) em questão, passou-se a empregar somente o sinal equivalente a água presente na solução, subtraindo o sinal fototérmico de uma amostra de etanol de todas os sinais obtidos das soluções investigadas, já que o estudo visa quantificar a concentração de água em soluções aquosas de etanol (figura 20). A figura 20 mostra que mesmo para  $\Delta m$  diferentes, ao subtrair o sinal fototérmico do etanol do sinal da solução de etanol, a relação da massa adicionada de água com o parâmetro  $J$  se mostra repetitiva.

Figura 20- Parâmetro  $J$  relacionando apenas o sinal do analito adotando dois  $\Delta m$  ( $1,5 m$  e 1,5 g) utilizando soluções com concentração nominal de água de 5% m/m.

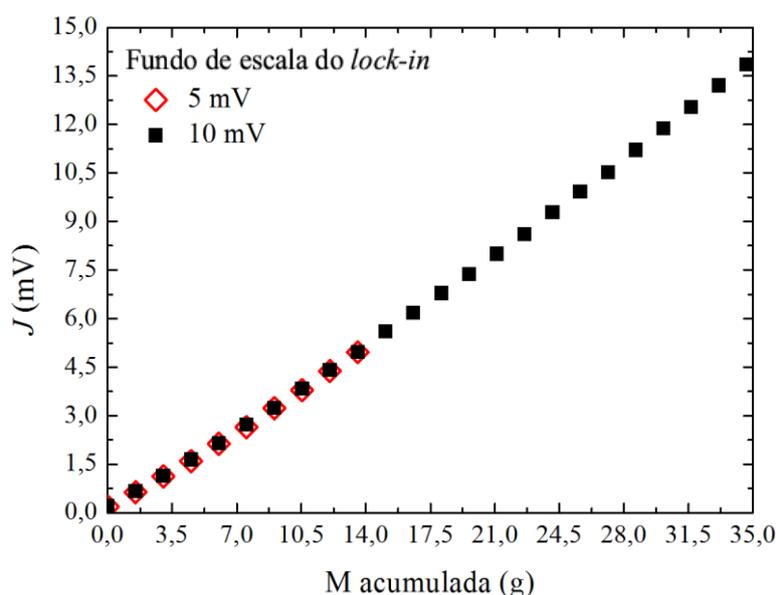


Fonte: Dados do autor.

Os sinais são detectados pelo amplificador *lock-in*, que separa o sinal elétrico do ruído tendo por base uma frequência específica.<sup>81</sup> Até então, no amplificador foi

selecionado o fundo de escala de 5 mV uma vez que se realizou adições de água que forneceram um sinal fototérmico máximo em torno de 5 mV. Portanto, nessa escala selecionada a quantidade de água adicionada a ser avaliada pelo amplificador *lock-in* é limitada. Para elevar o valor do sinal fototérmico de uma solução com concentração nominal de 5% m/m e verificar a operação do *lock-in* adotando um fundo de escala de 10 mV, realizou-se adições até que a massa acumulada de água na solução equivalesse a cerca de 35 g (figura 21). Adotou-se um  $\Delta m$  fixo de 1,5 g e os sinais foram analisados utilizando as escalas de 5 e 10 mV e uma frequência de modulação de 18 Hz.

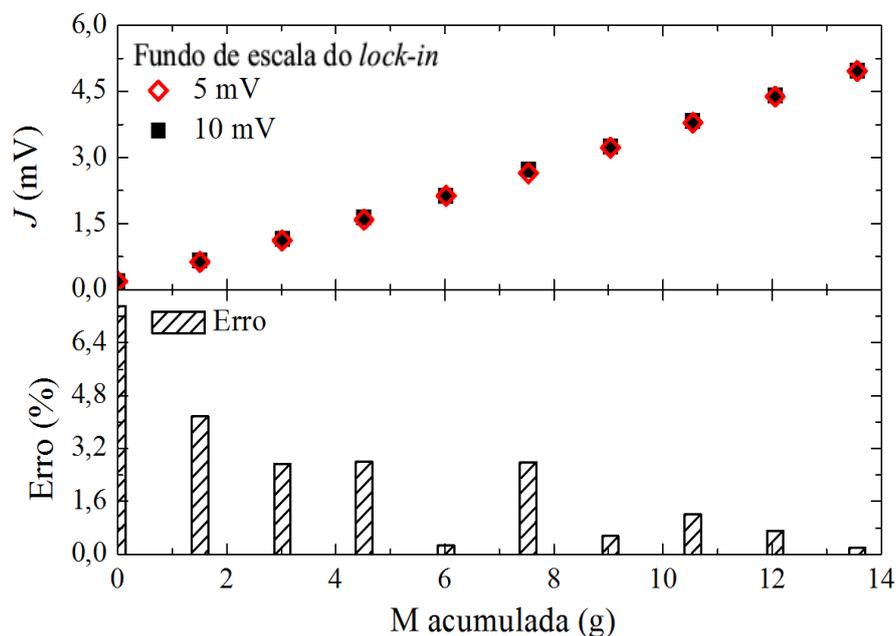
Figura 21- Parâmetro  $J$  em função da massa acumulada adotando um  $\Delta m$  de 1,5 g e fundo de escala do amplificador *lock-in* de 5 e 10 mV.



Fonte: Dados do autor.

Na figura 21 é possível observar que os sinais fototérmicos expressos por meio do parâmetro  $J$  e obtidos nas sensibilidades de 5 e 10 mV são semelhantes. Os valores de sinal fototérmico coletados em uma mesma adição para ambas as escalas selecionadas no *lock-in* não mostraram erros percentuais significativos (máximo de 7,5%), indicando que ambos podem ser utilizados na detecção dos sinais. A figura 22 mostra os dados coletados tanto com 5 quanto 10 mV de fundo de escala até a massa acumulada de 14 g, além dos respectivos erros.

Figura 22- Parâmetro  $J$  em função da massa acumulada até 14 g adotando um  $\Delta m$  de 1,5 g e erro percentual dos valores obtidos nas escalas de 5 e 10 mV.



Fonte: Dados do autor.

Mediante os dados apresentados na figura 22 é possível concluir que os sinais, e respectivos parâmetros  $J$ , obtidos utilizando o fundo de escala de 5 mV são de fato semelhantes aos obtidos com 10 mV. Como na escala de 10 mV é possível realizar um maior número de adições, visto que dessa maneira o sinal pode ser detectado até cerca de 10 mV, passou-se a utilizar esse valor de fundo de escala do *lock-in* para analisar as concentrações de água pelo MAP-S.

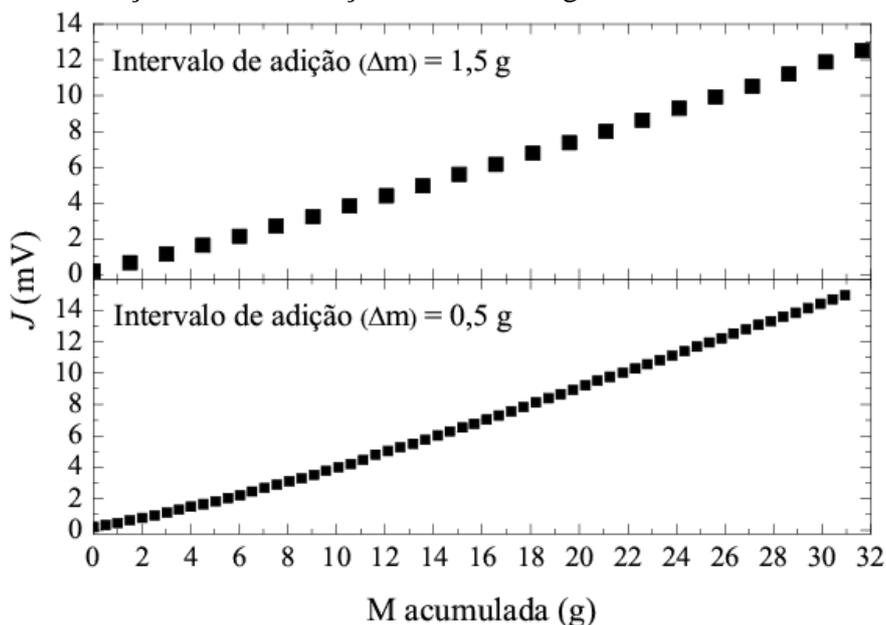
A figura 21 exibiu o parâmetro  $J$  em função da massa acumulada para uma solução de concentração nominal de etanol com 5 % m/m de água, adotando um  $\Delta m$  de 1,5 g e escala de 10 mV. Para estimar a concentração de água presente nesta solução mãe utilizou-se a equação 9, considerando  $J = 0$ . Neste caso, a concentração de água presente na solução contida no frasco sem adição de padrão (solução mãe) é dada por  $[X]_i = -M_n$ . O valor de  $M_n$  para  $J = 0$  pode ser obtido considerando os coeficientes linear (a) e angular (b) da equação da reta definida pelos dados ( $M_n = -a/b$ ). O valor da concentração de água  $[X]_i$  obtido é dado em termos de massa de forma que se adotou a equação 10 para expressá-lo em % m/m, na qual  $M_i$  corresponde a massa de solução mãe contida no frasco.

$$\% \frac{m}{m} = 100 \left( \frac{[X]_i}{M_i} \right) \quad \text{Equação 10}$$

No caso da referida solução mãe, a concentração estimada deveria ser de aproximadamente 5% m/m, porém o valor obtido não pode ser considerado analiticamente correto uma vez que para a reta obtida ( $J = 0,3928Mn - 0,1745$ ) o valor da intersecção da reta com o eixo  $x$  ( $Mn$  para  $J = 0$ ) é positivo (1º quadrante).

Como a equação da reta do conjunto de dados obtidos utilizando o  $\Delta m$  de 1,5 g não possibilitou estimar a concentração nominal de água (5% m/m), realizou-se medições em uma outra solução de mesma concentração nominal de água, fundo de escala de 10 mV e um  $\Delta m$  de 0,5 g. A figura 23 apresenta os dados obtidos por meio do  $\Delta m$  de 1,5 e 0,5 g.

Figura 23- Parâmetro  $J$  em função da massa acumulada de água nos  $\Delta m$  de 1,5 e 0,5 g utilizando uma solução de concentração nominal de água de 5% m/m.

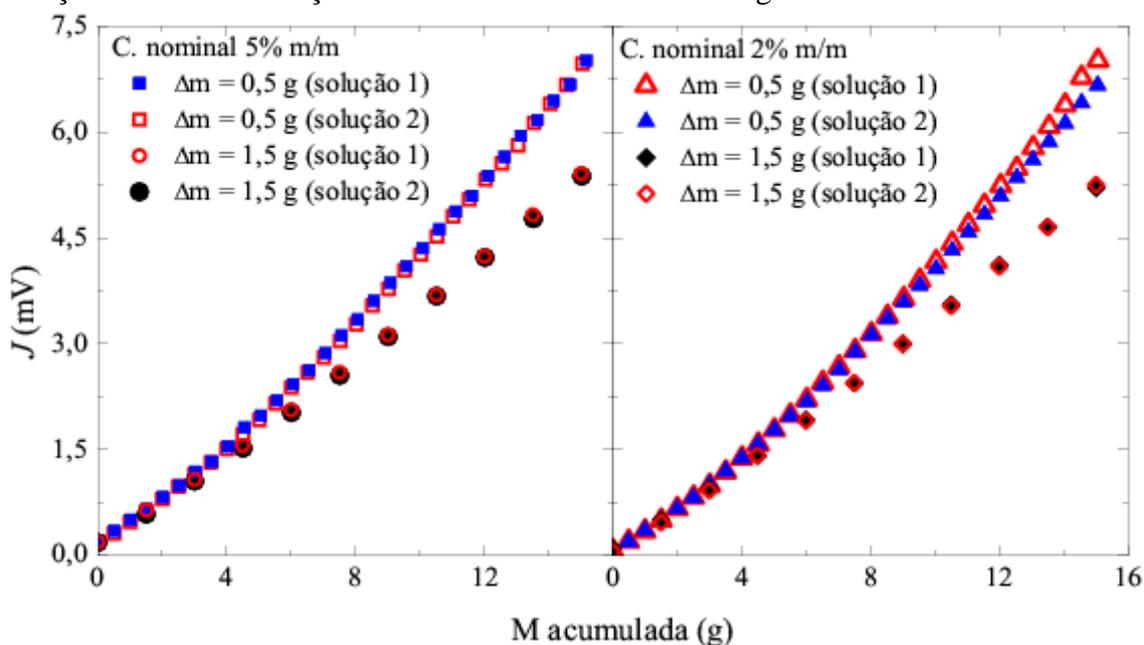


Fonte: Dados do autor.

A figura 23 revela que, mesmo em uma faixa de massa acumulada semelhante (aproximadamente 31 g), os sinais fototérmicos correspondentes a última adição realizada por meio de cada  $\Delta m$  são diferentes. Portanto, verifica-se que o  $\Delta m$  exerce influência nos sinais fototérmicos. Assim como na solução que se aplicou o  $\Delta m$  de 1,5 g, a concentração nominal não pôde ser estimada adotando  $\Delta m$  de 0,5 g, pois a intersecção da reta obtida ( $J = 0,4926Mn - 0,6470$ ) com o eixo  $x$  ocorre no 1º quadrante.

O MAP-S aplicado na determinação da concentração nominal de água de 5% m/m na solução mãe, avaliada até então, não resultou em valores equivalentes aos nominais para nenhum dos  $\Delta m$  testados. Diante disso, a fim de avaliar se o MAP-S seria capaz de estimar ou diferenciar adequadamente outras concentrações nominais, foram executadas diferentes medições utilizando duas concentrações nominais de água (5 e 2% m/m) adotando o  $\Delta m$  de 0,5 e 1,5 g. As concentrações nominais foram selecionadas de modo a verificar como o MAP-S responderia a concentrações menores que 5% m/m. As condições experimentais adotadas como frequência de modulação (18 Hz) e fundo de escala (10 mV) foram semelhantes. Os resultados são exibidos na figura 24.

Figura 24- Parâmetro  $J$  em função da massa adicionada de água ( $\Delta m = 0,5$  e  $1,5$  g) nas soluções com concentrações nominais de 5 e 2% m/m de água adotando o MAP-S.



Fonte: Dados do autor

Os dados na figura 24 corroboram as conclusões acerca da repetitividade da metodologia, pois as curvas obtidas adotando um mesmo  $\Delta m$  estão sobrepostas, indicando que, mesmo em dias diferentes e usando o mesmo procedimento experimental, o sinal fototérmico permanece semelhante em cada adição replicada. Também foi possível constatar que para  $\Delta m$  de 0,5 g o coeficiente de correlação ( $R$ ) das curvas se distancia de 1 em ambas as concentrações analisadas (tabela 4). Ao comparar o  $R$  das curvas obtidas com  $\Delta m$  de 0,5 e 1,5 g, nota-se que os valores de  $R$  para os conjuntos de dados obtidos com  $\Delta m$  de 1,5 g estão mais próximos de 1.

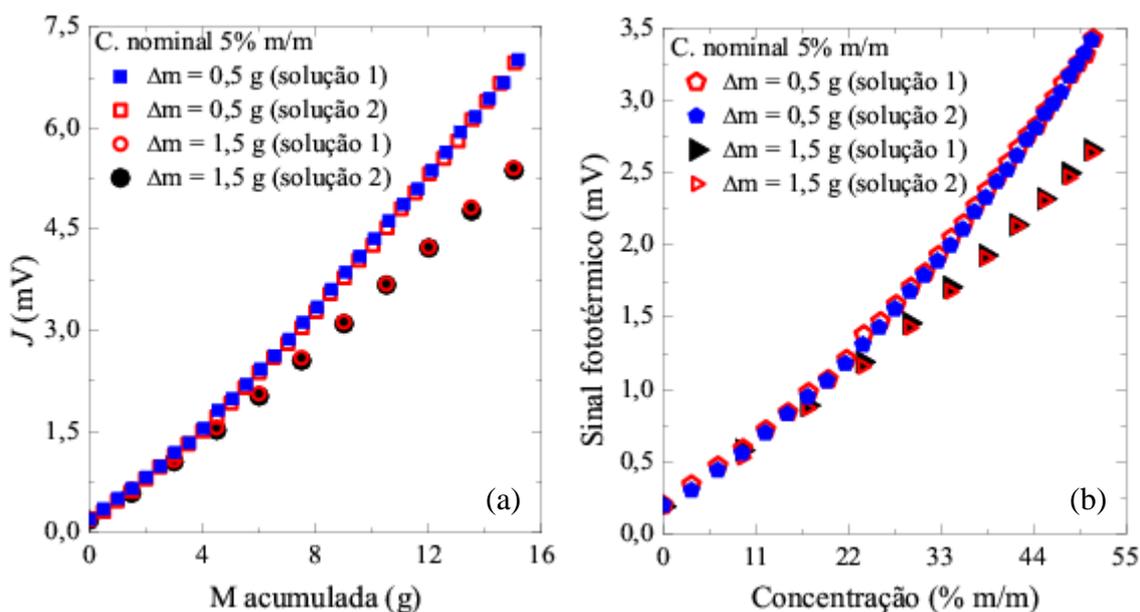
Tabela 4- Coeficiente de correlação ( $R$ ) das curvas obtidas por meio do MAP-S em soluções com 5 e 2% m/m sob um  $\Delta m$  de 0,5 e 1,5 g.

C. nominal	Solução	$R$ ( $\Delta m=0,5$ g)	$R$ ( $\Delta m=1,5$ g)
5% m/m	1	0,99723	0,99894
	2	0,99672	0,99886
2% m/m	1	0,99529	0,99897
	2	0,99678	0,99904

Fonte: Dados do autor.

A razão para que o menor  $\Delta m$  proporcione um  $R$  inferior pode estar relacionado ao parâmetro  $J$  (equação 9), que envolve uma relação matemática entre o sinal fototérmico, a massa inicial de água e massas das adições de água. Para fins de comparação, relacionou-se o sinal fototérmico com a concentração (% m/m) de água de cada adição de 0,5 e 1,5 g realizada na solução de concentração nominal de 5% m/m (figura 25).

Figura 25- (a) Parâmetro  $J$  versus massa acumulada e (b) sinal fototérmico versus concentração de água na solução em cada adição. Dados relacionados a solução aquosa de etanol com concentração nominal de 5% m/m de água.



Fonte: Dados do autor.

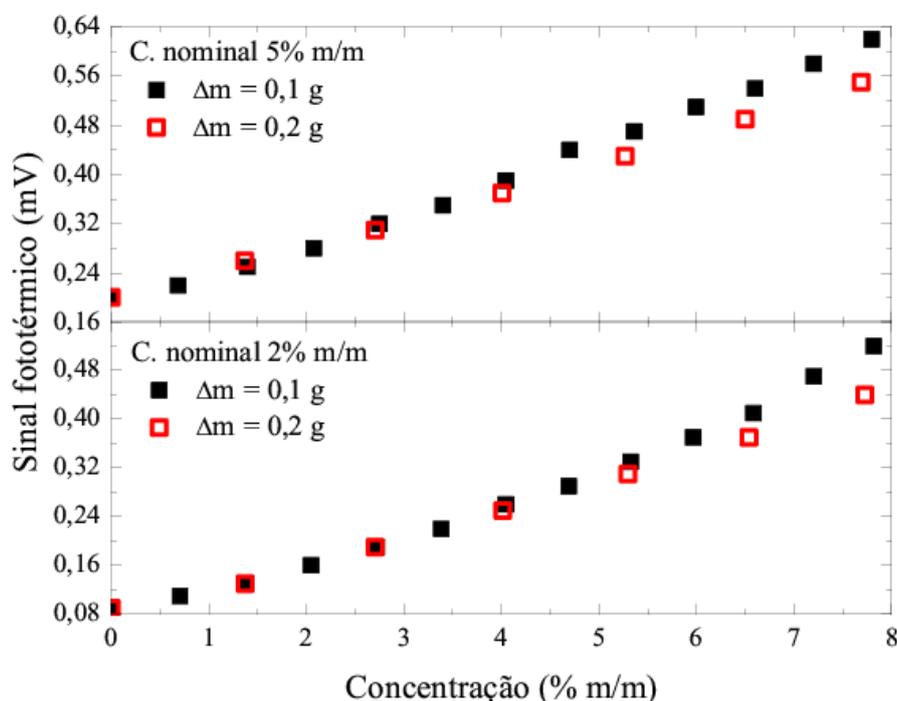
Na figura 25-b, que relaciona o sinal fototérmico com a concentração de água adicionada (% m/m), definida pela razão entre a massa acumulada de adição e a massa total da solução contida no frasco, o perfil das curvas permanece semelhante ao obtido por meio da relação entre o parâmetro  $J$  e a massa acumulada (figura 25-a). Portanto, os conjuntos de dados passaram a ser expressos em termos do sinal fototérmico versus concentração de água adicionada, pois este não requer qualquer manipulação matemática.

No MAP-S existe um erro sistemático relacionado ao acúmulo na fração de massa adicionada.<sup>30</sup> Como no MAP-S a solução sob análise precisa voltar para o frasco para dar continuidade nas adições, a massa em cada fase da análise não é constante devido à perda relacionada a transferência da amostra contida no frasco para a câmara fototérmica e vice-versa (ação realizada a cada nova adição do analito).<sup>30,82</sup> Dessa maneira, a quantidade de água adicionada corresponde a uma fração maior na massa total da solução,<sup>82</sup> resultando em um acréscimo no sinal fototérmico. A magnitude do erro sistemático depende do  $\Delta m$  utilizado nas adições,<sup>30</sup> pois quanto mais vezes for preciso retornar à solução para o frasco, maior será o erro referente a fração de massa adicionada.

Nas regiões de massa acumulada correspondente a cerca de 4,5 g de água (23 % m/m), ocorre uma sobreposição das curvas (figuras 25-a e b) obtidas com  $\Delta m$  de 0,5 e 1,5 g. Na tentativa de determinar corretamente o valor da concentração nominal de água nas soluções por meio do MAP-S, realizou-se estimativas utilizando diferentes faixas das retas obtidas em todos os experimentos realizados anteriormente com  $\Delta m$  de 0,5 e 1,5 g e soluções com concentrações nominais de 2 e 5 % m/m. Após os testes verificou-se que as melhores estimativas de concentração foram obtidas quando se estabeleceu como limite a massa acumulada de água de aproximadamente 1,2 g (8% m/m); contudo, os valores estimados ainda estavam distantes dos valores nominais.

Diante desse cenário, avaliou-se a pertinência de se reduzir o valor de  $\Delta m$  com vista a melhoria na determinação dos valores de concentração de água nas soluções. Então, soluções de concentração nominal de 5 e 2% m/m foram submetidas ao MAP-S utilizando  $\Delta m$  de 0,1 e 0,2 g (figura 26). Os valores selecionados para o  $\Delta m$  foram definidos a fim de proporcionar respectivamente 12 e 6 adições, possibilitando comparar os respectivos valores de concentração estimados.

Figura 26- Sinal fototérmico em função da concentração de água adicionada adotando  $\Delta m$  de 0,1 e 0,2 g via MAP-S aplicado as soluções com concentração nominal de 5 e 2% m/m.



Fonte: Dados do autor.

A figura 26 mostra que as curvas obtidas com  $\Delta m$  de 0,1 e 0,2 g estão mais próximas do que aquelas apresentadas na figura 25, as quais foram obtidas com  $\Delta m$  de 0,5 e 1,5 g. Esse resultado indica que o erro associado ao MAP-S é cumulativo e depende tanto do número de adições quanto do valor de  $\Delta m$ . Vale ressaltar que um valor de  $\Delta m$ , mesmo reduzido, influencia a linearidade da relação entre o sinal fototérmico e a concentração de água adicionada.

Nessa configuração experimental (limite de concentração de água adicionada de 8% m/m, frequência de 18 Hz, fundo de escala de 10 mV e  $\Delta m$  de 0,1 e 0,2 g), foi possível estimar as concentrações nominais, pois as intersecções das retas obtidas com o eixo x ocorre no 2º quadrante. A tabela 5 apresenta os valores de concentração estimados pelo MAP-S ao aplicar um  $\Delta m$  de 0,1 e 0,2 g. O valor da concentração estimada equivale a  $[X]_i = -M_n$ , quando  $I_{X+S} = 0$  na equação  $I_{X+S} = bM_n + [X]_i$ . O valor de  $M_n$ , por sua vez, é obtido pela razão entre o coeficiente angular (b) e o linear (a). O erro relativo percentual ( $E_r$  %) apresentado na tabela 5 foi calculado segundo a equação 11, na qual  $x_e$  corresponde ao valor estimado e  $x_n$  ao valor nominal.<sup>47</sup>

$$E_r(\%) = \left( \frac{x_e - x_n}{x_n} \right) 100 \quad \text{Equação 11}$$

Tabela 5- Concentração estimada e erro relativo das análises realizadas utilizando o MAP-S com  $\Delta m$  de 0,1 e 0,2 g aplicado a soluções de etanol com concentração nominal de água de 2 e 5% m/m.

<b>Concentração nominal (% m/m)</b>	<b><math>\Delta m</math> (g)</b>	<b>Concentração estimada (% m/m)</b>	<b><math>E_r</math> (%)</b>
2,0	0,1	1,02	49,0
	0,2	1,62	19,0
5,0	0,1	3,20	36,0
	0,2	4,28	14,4

Fonte: Dados do autor.

Percebe-se que os valores estimados utilizando o  $\Delta m$  de 0,1 g apresentem um erro relativo maior do que as estimativas realizadas por meio dos dados obtidos com  $\Delta m$  de 0,2 g (tabela 5), pois o número de adições adotado foi maior. Portanto, o erro sistemático e cumulativo relacionado a adição de massa continua influenciando a relação do sinal fototérmico com a concentração de água de cada adição. Os resultados mostram que o MAP-S utilizando o  $\Delta m$  de 0,1 e 0,2 g para valores de massa acumulada até 1,2 g (8% m/m) permite uma melhor estimativa da concentração nominal.

Nas próximas subseções serão apresentados os resultados relacionados as medições que foram realizadas em triplicata para identificar o intervalo de adição ( $\Delta m$ ) mais adequado para determinar as concentrações nominais de água nas soluções. Valores de  $\Delta m$  de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,5 g foram utilizados nas adições por meio do MAP-S em soluções com concentrações nominais de 2, 5, 6,2 e 7,5% m/m, porém somente serão apresentados os resultados das concentrações de 2 e 7,5% m/m.

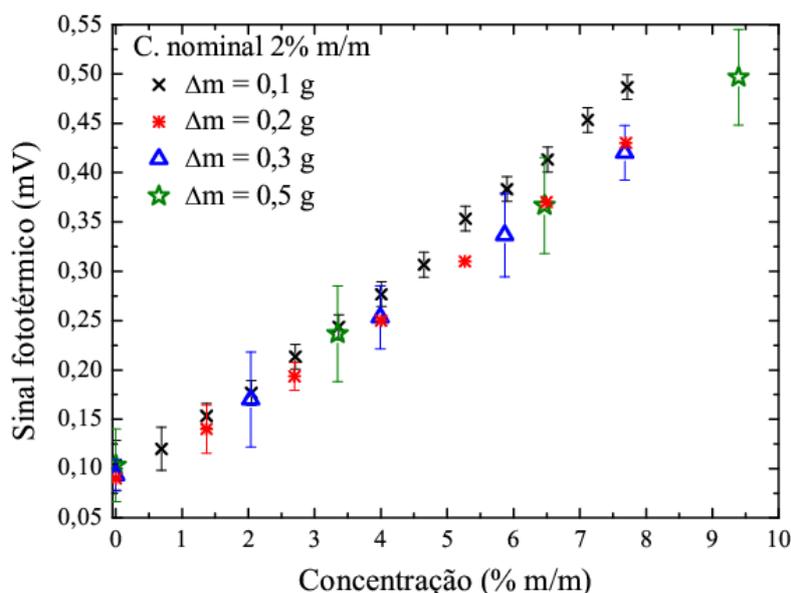
### 5.2.1 Solução com concentração nominal de 2% m/m

Nesta etapa utilizou-se soluções nominais com concentração de água de 2% m/m, preparadas em triplicata. Cálculos estatísticos foram realizados de acordo com o exposto nas subseções 2.5.1 e 2.5.2. A utilização de um valor de SD adequado junto aos resultados obtidos por das réplicas tornam as conclusões a respeito do grupo de dados mais confiável, devido a potencial variabilidade do resultado.<sup>56</sup> O SD, utilizado para

representar a variação dos valores de sinal fototérmico referentes as adições de água, foi obtido por meio da equação 2, que é utilizada quando o objetivo é representar a variação de um pequeno grupo de dados que representem o conjunto total de dados que se objetiva explicar.<sup>56</sup> Na equação 2 o SD é definido por meio de cada valor de sinal e da média dos valores dos sinais fototérmicos obtidos, além de  $N-1$  graus de liberdade, na qual  $N$  representa o número de réplicas executadas. Para os dados que foram obtidos o valor de graus de liberdade é definido em  $N-1$  a fim de que pelo menos 1 dos valores de sinal fototérmico medidos na triplicata não estivessem variando, possibilitando que o valor médio apresentasse menor dispersão.

Nas soluções aquosas de etanol que continham 2% m/m de água foram utilizados os  $\Delta m$  de 0,1, 0,2 0,3 e 0,5 g, os quais foram adicionados até que a massa acumulada atingisse 1,2 g (cerca de 8% m/m). A figura 27 apresenta os sinais fototérmicos correspondentes a cada adição de  $\Delta m$  realizada. As barras de erros mostram a variabilidade dos sinais, e foram obtidas mediante a multiplicação entre o SD (equação 2) e o valor do  $t$  de Student para  $N-1$  graus de liberdade ( $N=3$ ). O valor de  $t$  de Student é uma constante de distribuição de probabilidade teórica utilizada para corrigir os valores experimentais dentro de um intervalo de confiança selecionado.<sup>78</sup>

Figura 27- Sinal fototérmico em função da concentração de água adicionada via MAP-S utilizando diferentes intervalos de adição ( $\Delta m$ ). (Barras de erro=  $SD \cdot t_{N-1(95\%)}$  para  $N=3$  e  $P=0,05$ )



Fonte: Dados do autor.

O intervalo de confiança selecionado para compor os valores obtidos foi de 95% ( $P= 0,05$ ), ou seja, 5% dos valores de sinal fototérmico podem estar superestimados pela metodologia. A figura 27 mostra que os sinais são similares para adições de até cerca de 4% m/m de água, independente do  $\Delta m$  usado; a partir dessa concentração, os valores de sinal fototérmico para os  $\Delta m$  utilizados começaram a variar devido ao erro cumulativo relacionado ao procedimento de adição de massa adotado no MAP-S. Os sinais fototérmicos associados ao  $\Delta m$  de 0,1 g são aqueles que mais se distanciam das curvas obtidas por meio dos demais  $\Delta m$  devido ao número de adições realizadas para que fosse atingida a concentração aproximada de 8% m/m. O procedimento adotando  $\Delta m$  de 0,5 g foi utilizado para verificar a capacidade da câmara fototérmica aliada ao MAP-S em estimar a concentração nominal das soluções realizando um número menor adições. Na tabela 6 estão expostos os valores de concentração estimada e desvio padrão ( $SD_{MAP}$ ) obtidos a partir das medições de soluções de álcool com concentração nominal de água de 2% m/m. O SD dos valores estimados foi determinado usando as equações 3 e 4.

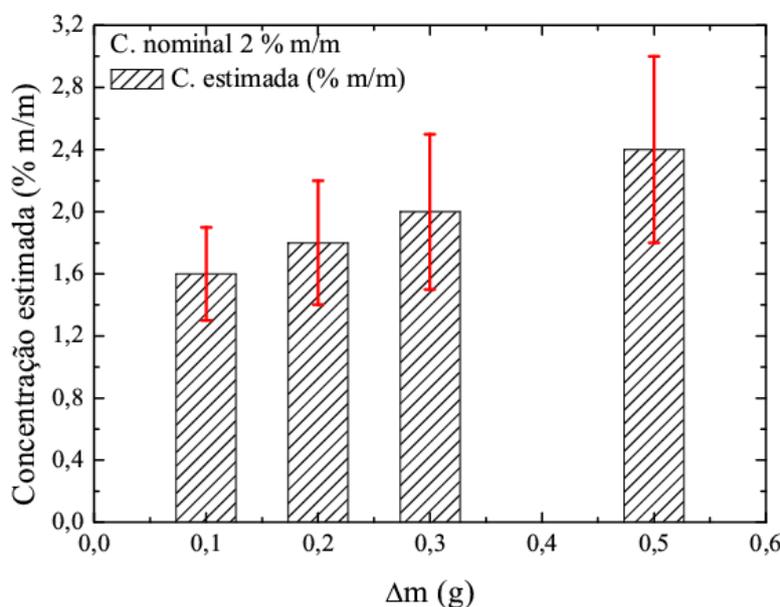
Tabela 6-Concentração de água estimada e desvio padrão estimados determinada por meio do MAP-S com diferentes  $\Delta m$  utilizando uma solução de etanol com concentração nominal de água de 2% m/m.

$\Delta m$ (g)	Concentração estimada (% m/m)	$SD_{MAP}$ (% m/m)
0,1	1,6	0,3
0,2	1,8	0,4
0,3	2,0	0,5
0,5	2,4	0,6

Fonte: Dados do autor.

A figura 28 apresenta os valores de concentração estimada e seus respectivos  $SD_{MAP}$  em função de cada  $\Delta m$  avaliado. A variabilidade dos valores obtidos via MAP-S ( $SD_{MAP}$ ) indica que as concentrações determinadas por meio do MAP-S para os diferentes  $\Delta m$  podem ser considerados os mesmos. No entanto, os valores do  $SD_{MAP}$  também revelam que a variação do valor estimado aumenta à medida que o número de adições diminui.

Figura 28- Concentração de água estimada em função de cada  $\Delta m$  avaliado por meio do MAP-S utilizando uma solução aquosa de etanol com 2% m/m de concentração nominal de água.



Fonte: Dados do autor.

Alguns parâmetros analíticos podem promover uma melhor aceitabilidade do método que está sendo desenvolvido ou avaliado.<sup>47</sup> Um desses parâmetros é a sensibilidade que mostra, por meio do valor da inclinação da reta (coeficiente angular), a capacidade do método em produzir um sinal em função da concentração do analito.<sup>29,47</sup> Por sua vez, o limite de detecção (LD) é um fator analítico que expressa a menor quantidade de analito que pode ser detectada com certo grau de confiança pelo método utilizado.<sup>29, 58</sup> Nesse sentido, multiplica-se a razão entre o desvio padrão do coeficiente linear referente a reta que descreve o conjunto de dados e a inclinação da reta por uma constante  $k$ . Esta constante depende do grau de confiança selecionado e é utilizada geralmente equivalendo a 3.<sup>29, 58</sup> Mesmo que o LD de um método analítico expresse o menor sinal referente a concentração de analito presente na amostra, somente o limite de quantificação (LQ) é capaz de definir a menor concentração de analito que o método pode determinar, sendo a definição do LQ realizada de maneira semelhante à do LD, porém com o valor de  $k$  correspondendo a 10.<sup>29, 58</sup>

Geralmente emprega-se uma curva de calibração para definir quaisquer parâmetros analíticos referentes ao método.<sup>29</sup> Todavia, o MAP dispensa o uso de curvas de calibração, pois cada análise equivale a uma calibração fazendo uso da própria amostra sob teste.<sup>58</sup> Nas medições executadas utilizando cada uma das concentrações apresentadas

e os  $\Delta m$  avaliados, foram calculados os respectivos valores de sensibilidade, LD e LQ (tabela 7), nos quais os cálculos foram executados utilizando os dados provenientes das retas obtidas em cada  $\Delta m$  avaliado, sendo que em cada ponto foi subtraído o valor do sinal fototérmico referente a amostra em que não foi realizada adição de água pelo MAP-S. A tabela 7 também exibe o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) que expressa a capacidade da equação da curva obtida de explicar os valores observados e esperados.<sup>83</sup> De modo geral, um valor de  $R^2$  elevado significa que a equação é confiável, porém não implica necessariamente que somente haverá estimativas confiáveis a respeito das concentrações.<sup>84</sup>

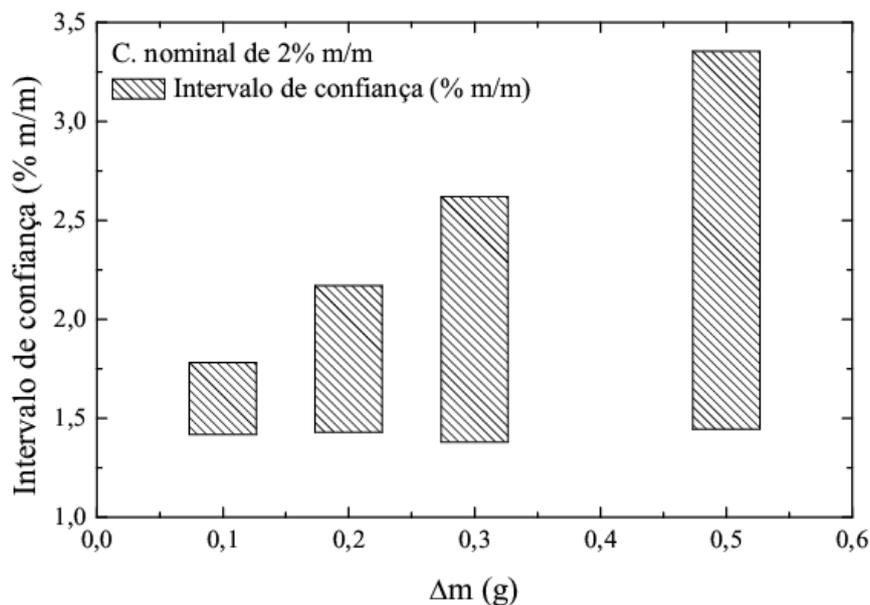
Tabela 7- Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), sensibilidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) associados as soluções de etanol com concentração nominal de água de 2% m/m usando o MAP-S com diferentes  $\Delta m$ .

$\Delta m$ (g)	$R^2$ (%)	Sensibilidade (mV/% m/m)	LD (% m/m)	LQ (% m/m)
0,1	99,41	0,053	0,261	0,868
0,2	99,69	0,046	0,313	1,045
0,3	99,85	0,044	0,190	0,634
0,5	99,94	0,043	0,374	1,247

Fonte: Dados do autor.

Ademais, definiu-se o intervalo de confiança das concentrações de água estimadas pelo MAP-S. O intervalo de confiança é um teste estatístico baseado na distribuição *t* de Student.<sup>78</sup> Os valores limites do intervalo foram calculados utilizando a equação 8, que define os valores máximos confiáveis correlacionando um valor de *t* de Student equivalendo a 95% ( $P = 0,05$ ) de graus de confiança para  $N-1$  graus de liberdade (onde  $N$  é o número de pontos que compõe a reta), o desvio padrão do valor estimado e a própria estimativa.<sup>78</sup> Na figura 29 estão expostos os intervalos de limite de confiança para cada estimativa da concentração nominal de 2% m/m de água na solução aquosa de etanol obtida por meio do MAP-S com diferentes  $\Delta m$ .

Figura 29-. Intervalo de confiança dos valores estimados para os diferentes  $\Delta m$  avaliados por meio do MAP-S considerando uma solução aquosa de etanol com 2% m/m de concentração nominal de água.



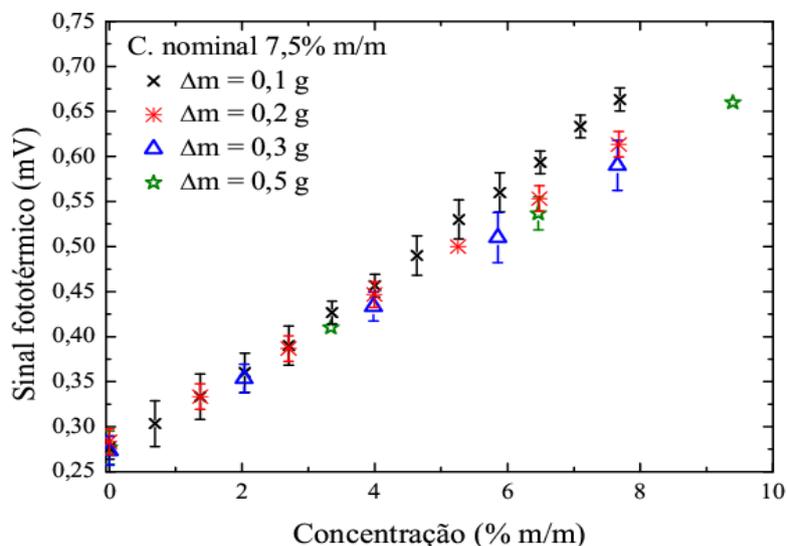
Fonte: Dados do autor.

Depois de comparados os intervalos de confiança foi possível concluir que o MAP-S aliado a câmara fototérmica é capaz de estimar, embora ainda não satisfatoriamente, a concentração de água presente na solução aquosa de etanol com 2% m/m. Ainda que o MAP-S apresente um erro sistemático e cumulativo, os parâmetros estatísticos mostram que os valores estimados podem ser considerados confiáveis.

### 5.2.2 Solução de concentração nominal de 7,5% m/m

Dentre as concentrações nominais de água avaliadas, a equivalente a 7,5% m/m de água em etanol será apresentada, já que corresponde a quantidade de água regulamentada no EHC pela ANP.<sup>9</sup> A figura 30 mostra, de maneira semelhante à figura 27, os sinais fototérmicos correspondentes a cada adição realizada para os diferentes  $\Delta m$ . As barras de erros foram obtidas por meio do cálculo do SD (equação 2) considerando um valor de  $t$  de Student com  $N-1$  graus de liberdade ( $N=3$ ) e 95% de grau de confiança ( $P = 0,05$ ).

Figura 30- Sinal fototérmico versus a concentração de água em cada adição realizada por meio do MAP-S utilizando diferentes intervalos de adição ( $\Delta m$ ) em uma solução de etanol com 7,5% m/m de água. (Barras de erro= SD. $t_{N-1}(95\%)$  para N=3 e P=0,05)



Fonte: Dados do autor.

Na figura 30, a partir da adição de cerca de 4% m/m de água, a diferença entre os sinais fototérmicos obtidos adotando diferentes  $\Delta m$  aumenta devido ao erro cumulativo do procedimento de adição de massa do MAP-S. O número de adições realizadas apresenta a mesma influência sobre os valores de sinal fototérmico observadas na solução de concentração nominal de água de 2% m/m. Na tabela 8 estão dispostos os valores das concentrações de água estimadas via MAP-S, o  $SD_{MAP}$  de cada estimativa calculado por meio da equação 3 e 4, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), a sensibilidade, o LD e o LQ.

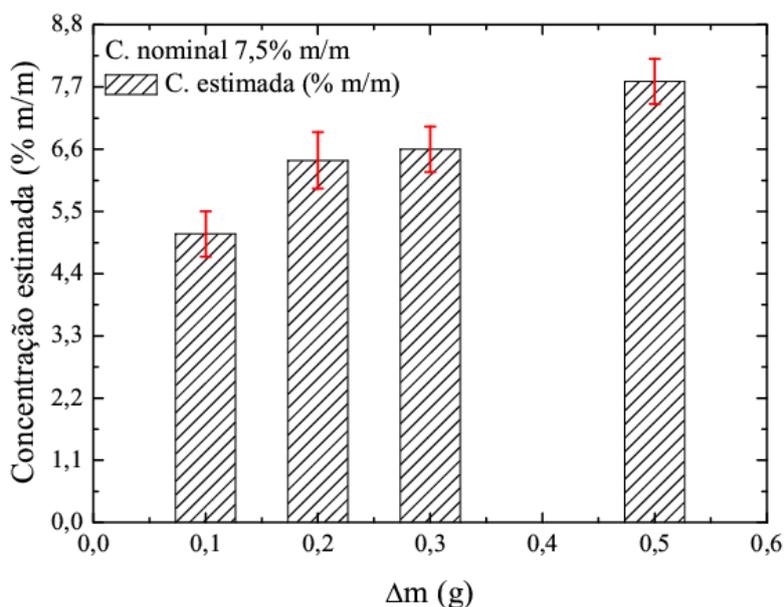
Tabela 8- Concentração estimada,  $SD_{MAP}$ ,  $R^2$ , sensibilidade, LD e LQ associado as medições realizadas utilizando uma solução aquosa de etanol com concentração nominal de água de 7,5% m/m.

$\Delta m$ (g)	Concentração estimada (% m/m)	$SD_{MAP}$ (% m/m)	$R^2$ (%)	Sensibilidade (mV/ % m/m)	LD (% m/m)	LQ (% m/m)
0,1	5,1	0,4	99,61	0,052	0,247	0,824
0,2	6,4	0,5	99,83	0,044	0,218	0,728
0,3	6,6	0,4	99,96	0,042	0,217	0,725
0,5	7,8	0,4	99,97	0,041	0,225	0,751

Fonte: Dados do autor.

A figura 31 apresenta os valores estimados e os respectivos  $SD_{MAP}$ . Os dados apontam que a câmara fototérmica aliada ao MAP-S não foi capaz de determinar adequadamente a concentração nominal de água de 7,5% m/m na solução de etanol. Uma possível explicação tem por base a inclinação da reta que pode não ter sido suficiente para possibilitar a determinação da concentração de água que estava presente na amostra analisada uma vez que o  $\Delta m$  não provocou mudança suficiente na concentração do analito para que a inclinação da reta final contemplasse a concentração real do analito na amostra.<sup>30</sup> Por sua vez, a variabilidade dos valores estimados ( $SD_{MAP}$ ) mostra que a solução aquosa de etanol com concentração nominal de água de 7,5% m/m não apresentou uma dispersão idêntica a verificada na solução de etanol com 2% m/m de água (tabela 6).

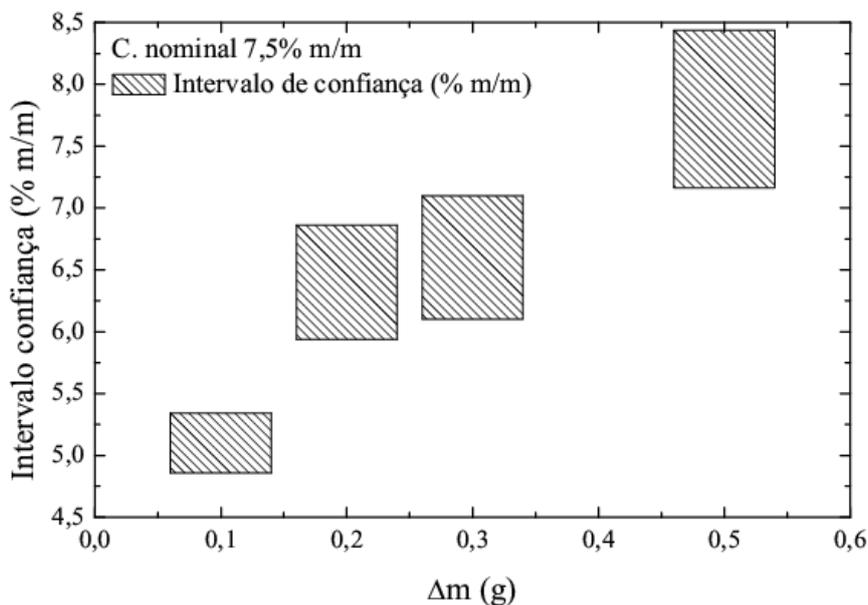
Figura 31-Concentração estimada de água em função de cada  $\Delta m$  avaliado por meio do MAP-S utilizando uma solução aquosa de etanol com 7,5% m/m de concentração nominal de água.



Fonte: Dados do autor.

O intervalo de confiança das estimativas realizadas utilizando a solução de concentração nominal de água de 7,5% m/m foi calculado de maneira semelhante ao apresentado na subseção 5.2.1. Na figura 32, o intervalo de confiança de cada concentração calculada mostra que os valores estimados junto a suas variações ( $SD_{MAP}$ ) ficam dentro do limite de confiança selecionado (95%).

Figura 32- Intervalo de confiança dos valores de água estimados por meio do MAP-S com diferentes  $\Delta m$  utilizando uma solução aquosa de etanol com 7,5% m/m de concentração nominal de água.



Fonte: Dados do autor.

Diferentes concentrações nominais foram submetidas ao mesmo estudo comentado na presente subseção, resultando em conclusões similares. Os resultados possibilitaram afirmar que a câmara fototérmica quando aliada ao MAP-S é capaz de estimar com certo grau de confiança a concentração nominal de soluções aquosas de etanol com até mesmo 10 % m/m de água.

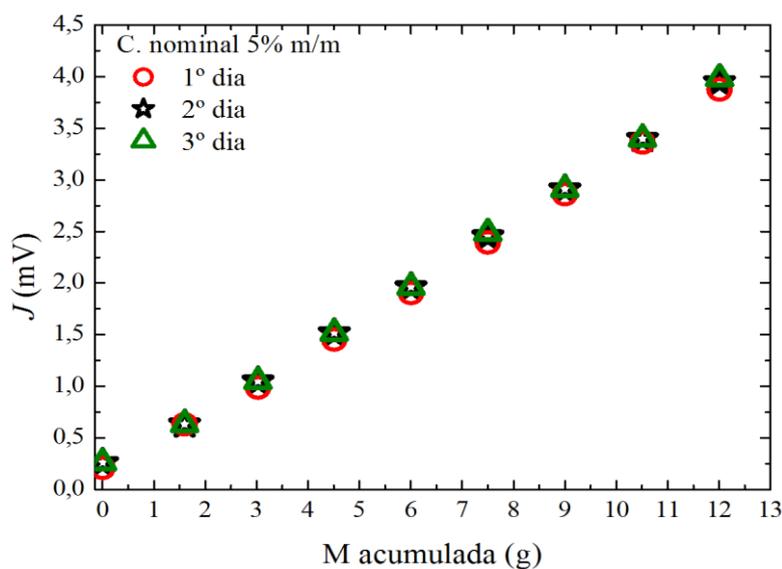
Na próxima seção serão apresentados resultados para o método de adição de padrão do tipo convencional (MAP-C), na qual foram realizados estudos para verificar se este método seria mais adequado para determinação da concentração de água em soluções de etanol.

### 5.3 Método de adição padrão convencional (MAP-C)

O MAP-C utiliza adições subsequentes e crescentes de analito em diferentes frascos de amostras.<sup>29</sup> A quantidade de analito adicionada aumenta seguindo um fator de intervalo de adição ( $\Delta m$ ), que é multiplicado pelo número da adição (1, 2, 3,  $n$ ). Como no MAP-C são usados diferentes frascos contendo as amostras sob análise e o analito adicionado, estudou-se a possibilidade de evaporação do etanol ou de contaminação das amostras durante o armazenamento por meio do monitoramento do sinal fototérmico. Por

meio de uma solução mãe de etanol com concentração nominal de 5% m/m de água, separou-se alíquotas de 14,5 g em diferentes frascos para em seguida realizar as adições crescentes seguindo um  $\Delta m$  de 1,5 g. As medições foram realizadas em 3 dias diferentes, porém utilizando as mesmas alíquotas (figura 33).

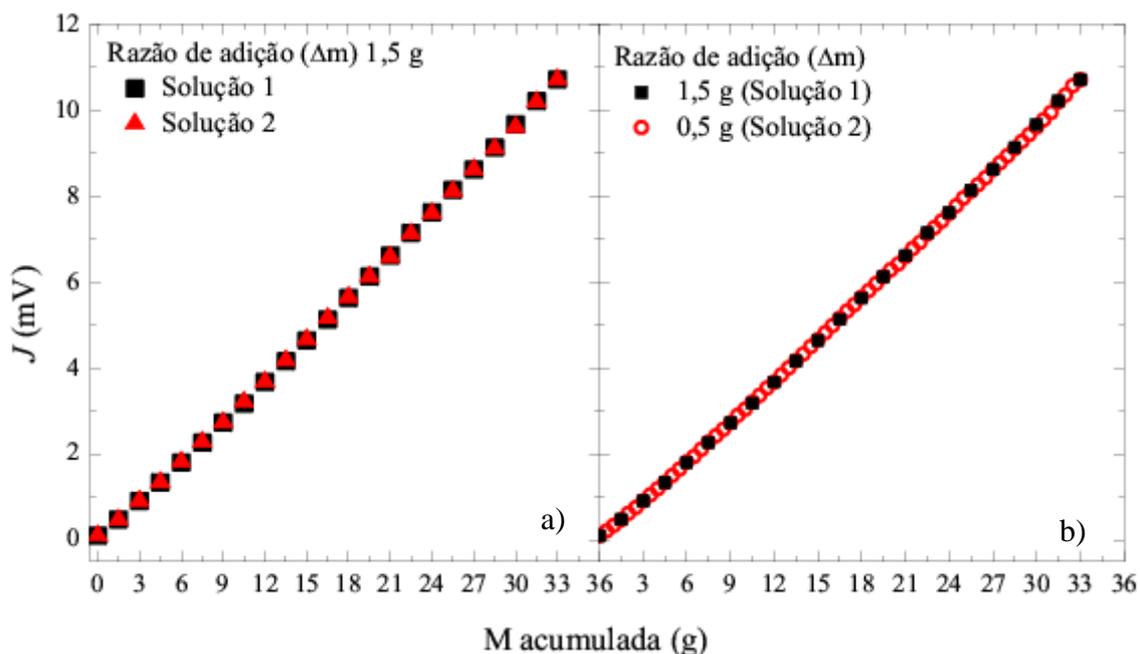
Figura 33- Parâmetro  $J$  em função da massa acumulada de água adicionada via MAP-C com  $\Delta m$  de 1,5 g em uma solução de etanol com concentração nominal de água de 5% m/m.



Fonte: Dados do autor.

Os dados exibidos na figura 33 indicam que os conteúdos dos frascos não se alteraram durante o armazenamento, pois os sinais fototérmicos das respectivas alíquotas são similares. Ainda que os resultados obtidos por meio dessas medições possibilitaram concluir que é possível preparar as soluções em determinado dia e realizar as medições com câmara fototérmica em outro dia, pois não ocorreu diferença os valores de sinal fototérmico obtido; realizou-se testes para atestar a repetitividade do MAP-C aliado a câmara fototérmica. Assim, a repetitividade foi verificada utilizando duas soluções mãe de mesma concentração nominal de água (5% m/m) e aplicando-se o MAP-C com  $\Delta m$  de 1,5 g (figura 34-a). Posteriormente, utilizando outra solução mãe com concentração nominal de 5% m/m de água, realizou-se as adições por meio do MAP-C com um  $\Delta m$  de 0,5 g (figura 34-b).

Figura 34- (a) Parâmetro  $J$  em função da massa acumulada via MAP-C com  $\Delta m$  de 1,5 g referente a duas soluções de etanol de mesma concentração de água (5% m/m); (b) Parâmetro  $J$  em função da massa acumulada via MAP-C com  $\Delta m$  de 0,5 e 1,5 g referente a duas soluções de etanol de mesma concentração de água (5% m/m).



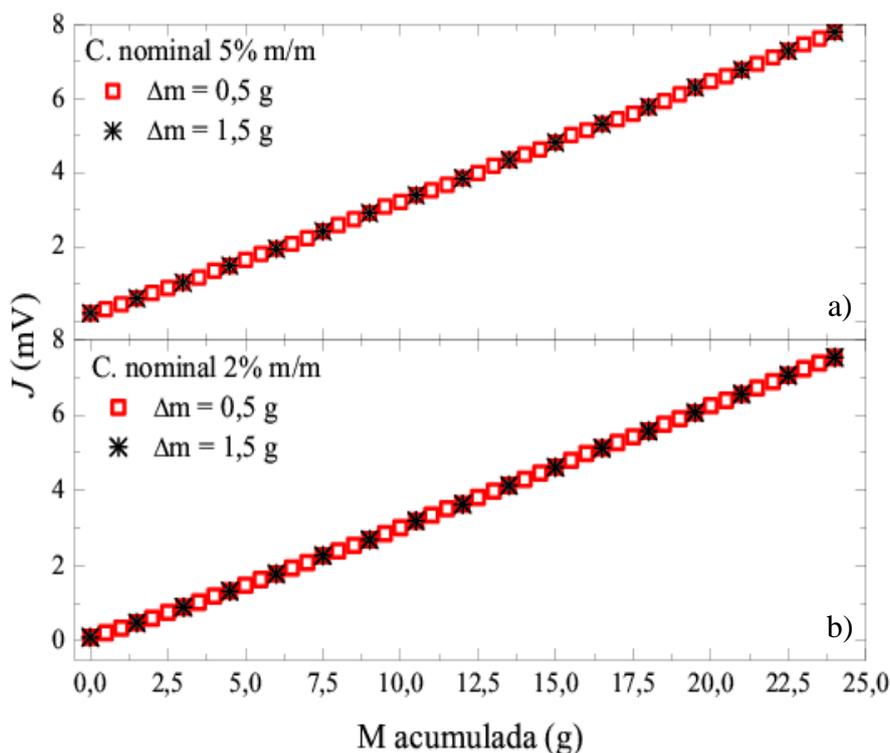
Fonte: Dados do autor.

Os sinais fototérmicos obtidos a partir de diferentes soluções aplicando o MAP-C com  $\Delta m$  de 1,5 g, são similares (figura 34-a), indicando a repetitividade da metodologia. O MAP-C permite retirar dados que compõem a reta, pois cada frasco preparado com uma dada adição é independente, diferentemente do MAP-S. Como pode ser observado na figura 34-b, a curva que corresponde as adições de  $\Delta m$  de 0,5 g se sobrepõe àquela obtida por meio das adições de 1,5 g.

No MAP-C não ocorre o erro sistemático e cumulativo presente no MAP-S, que provoca mudanças nos resultados à medida que é alterado o número de adições realizadas em virtude do procedimento de manipulação das massas entre as medições. Portanto, passou-se a verificar a possibilidade do MAP-C aliado a câmara fototermica de estimar a concentração nominal de água nas soluções utilizando o  $\Delta m$  de 0,5 g. Além disso, estimou-se a concentração nominal considerando o  $\Delta m$  de 1,5 g, apenas retirando pontos da curva que foi construída originalmente com  $\Delta m$  de 0,5 g. A figura 35 apresenta a relação entre o parâmetro  $J$  e a massa de água acumulada via MAP-C com  $\Delta m$  de 0,5 g

em soluções com concentração nominal de água de 5% m/m (figura 35-a) e 2% m/m (figura 35-b).

Figura 35- Parâmetro  $J$  em função da massa de água acumulada via MAP-C com  $\Delta m$  de 0,5 e 1,5 g em soluções com concentração nominal de água de (a) 5% m/m e (b) 2% m/m.



Fonte: Dados do autor.

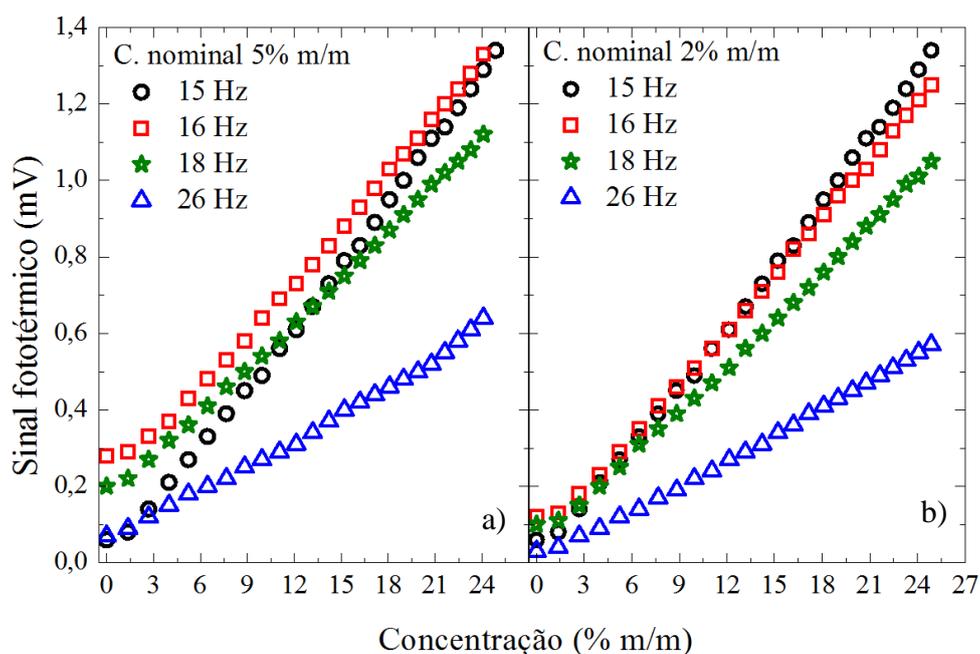
As retas expostas na figura 35 mostram que a linearidade das medidas é semelhante. No entanto, os dados referentes as medições executadas utilizando a solução de concentração nominal de 2% m/m produziram uma intersecção da reta com o eixo  $x$  positivo (1º quadrante). Por sua vez, as equações da reta referentes a solução com 5% m/m de água não permitiram obter uma concentração de água próxima a nominal, obtendo-se 1,5 e 1,8% m/m nas soluções para os  $\Delta m$  de 0,5 e 1,5 g, respectivamente.

Como exposto na seção 5.2, o parâmetro  $J$  pode ter influenciado análise dos dados em virtude das diferentes operações matemáticas adotadas que envolvem o sinal fototérmica e a massa acumulada de água. O comportamento dos sinais fototérmicos e do parâmetro  $J$  em função da massa de água acumulada via MAP-C é similar, conforme também observado no MAP-S (figura 25). Assim, passou-se a utilizar a relação entre o sinal fototérmico e a concentração de água adicionada em cada frasco contendo alíquotas da solução mãe.

No MAP-C os frascos contendo a solução mãe podem possuir concentrações equivalentes de água adicionada mesmo adotando diferentes  $\Delta m$ , realizou-se diferentes estudos utilizando regiões distintas do conjunto de dados de maneira. Os resultados obtidos foram semelhantes aos do MAP-S, sendo que a faixa de adição que determinou valores de concentração mais próximos dos valores nominais foi de até 1,2 g (aproximadamente 8% m/m) de massa de água acumulada.

Um estudo do impacto da frequência de modulação sobre a determinação das concentrações de água nas soluções estudadas via MAP-C foi também desenvolvido. O modulador mecânico é acoplado ao amplificador *lock-in*, que necessita de um valor de referência para discriminar o sinal elétrico a ser detectado, diferenciando o sinal do ruído.<sup>81</sup> Para esta avaliação, realizou-se adições por meio do MAP-C com  $\Delta m$  de 0,2 g em uma solução de concentração nominal de água de 5 e 2% m/m (figura 36). As frequências selecionadas no modulador foram equivalentes a 15, 16, 18 e 26 Hz. Para cada valor de frequência analisado, realizou-se todas as medições correspondentes ao conjunto de amostras, evitando variação no sinal de referência, enviado pelo modulador para o *lock-in*, entre uma concentração adicionada e outra.

Figura 36- Sinal fototérmico em função da concentração de água adicionada via MAP-C ( $\Delta m = 0,2$  g) em soluções de etanol com concentração nominal de água de (a) 5 e (b) 2% m/m, para diferentes valores de frequência de modulação.



Fonte: Dados do autor.

Os resultados indicam que o comportamento dos sinais fototérmicos em função da concentração dependem da frequência de modulação da radiação incidente. Os sinais fototérmicos obtidos nas frequências de 15 e 16 Hz variaram quando comparados os valores verificados para a solução de 5 (figura 36-a) e 2% m/m (figura 36-b). Por outro lado, os sinais gerados utilizando os valores de frequências correspondentes a 18 e 26 Hz, mantiveram um mesmo padrão em ambas as concentrações analisadas. Isso acontece por que quanto maior for o número de períodos de incidência do feixe (número de cortes), maior a quantidade de valores de referência detectados pelo amplificador, gerando um cálculo mais preciso da magnitude do sinal.<sup>85</sup> No entanto, os sinais associados a frequência de 26 Hz produzem uma equação cuja inclinação é menor do que a obtida pelos sinais gerados com 18 Hz, levando a uma menor sensibilidade do método analítico.<sup>29,47</sup>

A tabela 9 apresenta as concentrações de água estimadas via MAP-C com  $\Delta m$  de 0,2 g nas soluções com concentrações nominais de água de 5 e 2% m/m, utilizando as frequências de 18 e 26 Hz. Nessa estimativa foi considerada a necessidade de se restringir a concentração máxima de água adicionada a 8% m/m a fim de compor a reta a ser utilizada na determinação da concentração nominal de água.

Tabela 9- Concentração de água estimada via MAP-C com  $\Delta m$  de 0,2 g em soluções de etanol com concentração nominal de água de 2 e 5% m/m, um utilizando as frequências de 18 e 26 Hz. A concentração máxima de água adicionada foi de aproximadamente 8% m/m.

<b>Concentração nominal (% m/m)</b>	<b>Frequência (Hz)</b>	<b>Concentração estimada (% m/m)</b>
5	18	4,99
	26	3,28
2	18	1,94
	26	2,24

Fonte: Dados do autor.

Os resultados revelam que o MAP-C se apresenta mais adequado que o MAP-S para a determinação da concentração de água em solução de etanol. No entanto, em ambos os métodos, foi realizado um estudo sobre a capacidade de estimar a concentração nominal utilizando diferentes regiões da reta estabelecida pelo conjunto de dados,

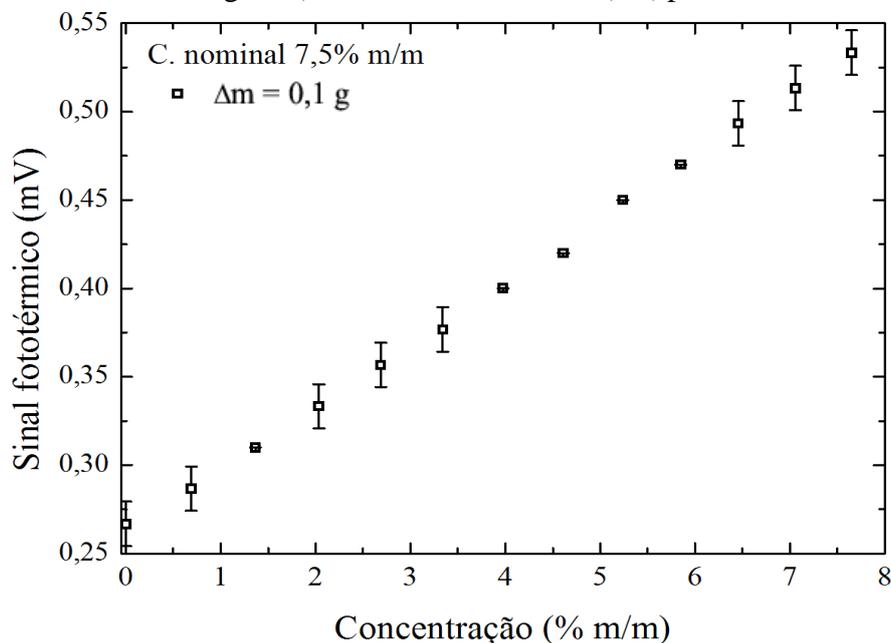
mostrando que tanto no MAP-C como no MAP-S a relação entre os eixos assume um comportamento linear na região de adição de até 8% m/m. No MAP-C não ocorre o erro sistemático e cumulativo que provoca uma variação no sinal fototérmico devido a fração de massa da água adicionada mudar aleatoriamente durante o experimento, como ocorre no MAP-S.<sup>30</sup>

Como o MAP-C permite estimar de forma mais adequada a concentração nominal de água em soluções de etanol, realizou-se um estudo de quantificação com soluções mãe em triplicata contendo concentração nominal de 0,5, 1, 2, 3, 5, 6,2, 7,5 e 10% m/m de água adotando  $\Delta m$  de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,5 g. Todos os resultados obtidos foram submetidos ao mesmo tratamento estatístico apresentado na subseção 5.2.1. A subseção a seguir apresenta os resultados referentes a solução de etanol contendo uma concentração de água de 7,5% m/m, que é o teor de água permitido no EHC pela ANP.<sup>9</sup>

### 5.3.1 Solução de concentração nominal de 7,5% m/m

Realizou-se um experimento utilizando uma solução mãe de concentração nominal de água equivalente a 7,5% m/m, cuja solução foi preparada em triplicata, e adotando um  $\Delta m$  de 0,1 g. Os demais  $\Delta m$  (0,2, 0,3 e 0,5 g) foram obtidos utilizando apenas os valores de sinal fototérmico correspondentes a ordem da adição definida nos valores múltiplos de 2, 3 ou 5. A figura 37 mostra os sinais fototérmicos em função da concentração de água para a adição de  $\Delta m$  de 0,1 g. As barras de erros dos valores de sinal fototérmico foram calculadas por meio da equação 2 (SD) para um valor de  $t$  de *Student* com  $N-1$  graus de liberdade.

Figura 37- Sinal fototérmico versus a concentração de água em cada adição realizada por meio do MAP-C utilizando diferentes intervalos de adição ( $\Delta m$ ) em uma solução de etanol com 7,5% m/m de água. (Barras de erro=  $SD \cdot t_{N-1(95\%)}$  para  $N=3$  e  $P=0,05$ )



Fonte: Dados do autor.

As concentrações de água estimadas para os  $\Delta m$  de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,5 g foram calculadas a partir dos dados apresentados na figura 37. A tabela 10 exhibe os valores das concentrações estimadas para cada  $\Delta m$ , a sensibilidade, coeficiente de determinação ( $R^2$ ), limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), e desvio padrão da estimativa ( $SD_{MAP}$ ) foram calculados como exposto na seção 5.2.1.

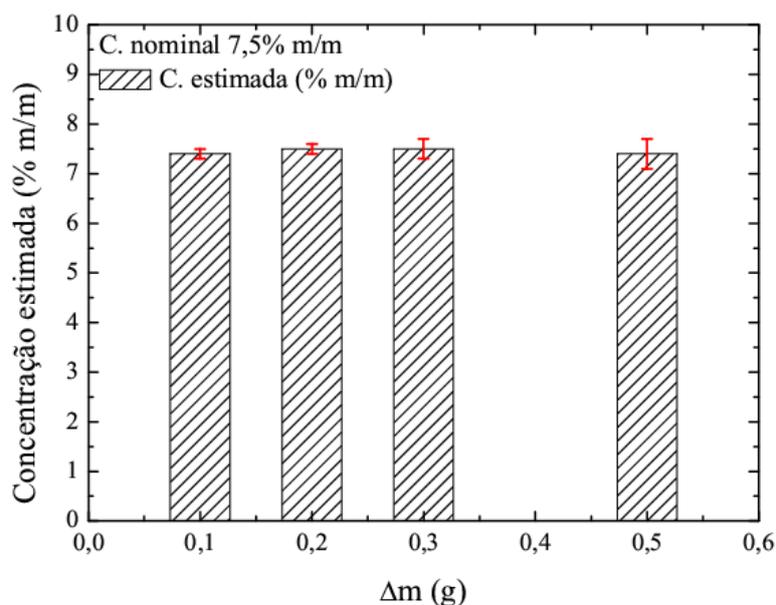
Tabela 10- Concentração estimada,  $SD_{MAP}$ ,  $R^2$ , sensibilidade, LD e LQ das medidas realizadas por meio do MAP-C para uma solução de etanol com concentração nominal de água de 7,5% m/m.

$\Delta m$ (g)	Concentração estimada (% m/m)	$SD_{MAP}$ (% m/m)	$R^2$ (%)	Sensibilidade (mV/ % m/m)	LD (% m/m)	LQ (% m/m)
0,1	7,4	0,1	99,90	0,036	0,128	0,425
0,2	7,5	0,1	99,93	0,036	0,165	0,550
0,3	7,5	0,2	99,94	0,036	0,182	0,606
0,5	7,4	0,3	99,92	0,037	0,148	0,495

Fonte: Dados do autor.

As concentrações estimadas tabela 10 foram equivalentes as nominais, mostrando que a câmara fototérmica aliada ao MAP-C resulta em sinais correspondentes a concentração real de água presente na solução mãe. Por sua vez, não se verificou qualquer efeito significativo do  $\Delta m$  empregado no MAP-C sobre o  $R^2$  e a sensibilidade da metodologia. A seu tempo, percebe-se que quanto menor o  $\Delta m$  menor o  $SD_{map}$ , o LD e o LQ. A figura 38 permite observar a semelhança das estimativas realizadas por meio das medições realizadas adotando os diferentes  $\Delta m$ .

Figura 38- Concentração de água estimada em função de cada  $\Delta m$  avaliado por meio do MAP-C para uma solução aquosa de etanol com 7,5% m/m de concentração nominal de água.

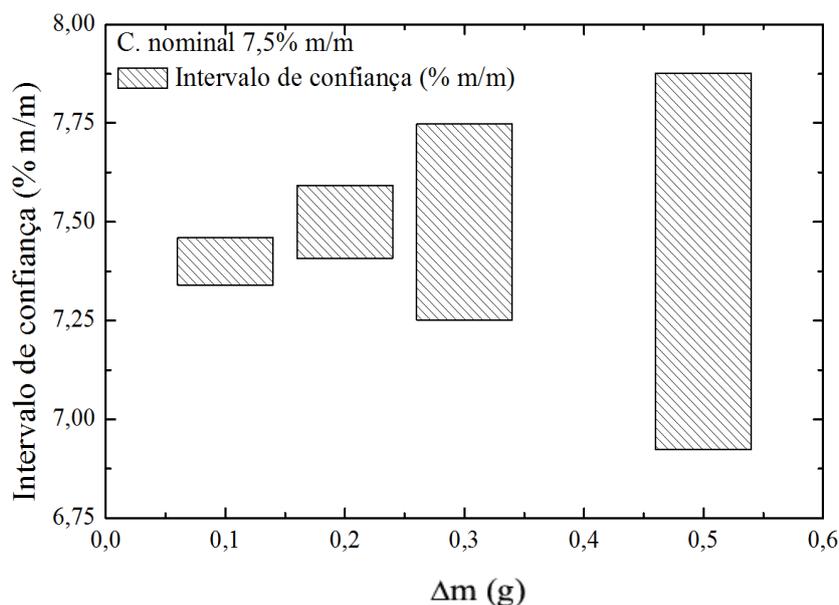


Fonte: Dados do autor.

O MAP-S possui vantagens sobre o MAP-C, como a necessidade de apenas uma alíquota de amostra, além de uma execução mais fácil e rápida. Por outro lado, ainda que no MAP-C seja preciso uma quantidade de solução maior para ser separada em alíquotas e então ser adicionada a água, não há o erro cumulativo devido a mudança na fração de água em cada adição ocasionada pela perda de solução, como ocorre no MAP-S.<sup>57</sup> Além das amostras poderem ser armazenadas no MAP-C, quando este método é aliado a câmara fototérmica as concentrações nominais das soluções são estimadas mais precisamente.

O intervalo de confiança (figura 39) dos valores estimados por meio da câmara fototérmica aliada ao MAP-C foi calculado como apresentado na subseção 5.2.1, considerando um valor de  $t$  de *Student* correspondente a um grau de confiança de 95% ( $P = 0,05$ ) para  $N-1$  graus de liberdade, cujo  $N$  se refere ao número de pontos que compõe a reta.

Figura 39- Intervalo de confiança dos valores de concentração de água estimados para os diferentes  $\Delta m$  avaliados por meio do MAP-C utilizando uma solução aquosa de etanol com 7,5% m/m de concentração nominal de água.



Fonte: Dados do autor.

Observando a figura 39 juntamente com os valores de concentração estimada pelo MAP-C, é possível concluir que para  $\Delta m$  de 0,1 g, que apresentou como concentração de água na amostra o valor de  $(7,4 \pm 0,1)\%$  m/m, os valores confiáveis são apenas os contidos no intervalo inferior a 7,4% m/m até o limite de 7,3% m/m. Os demais  $\Delta m$  apresentados possuem intervalos de confiança que contemplam a concentração nominal estimada. Os  $\Delta m$  apresentados estimaram valores ligeiramente diferentes, indicando que o valor de  $\Delta m$  exerce pouca influência sobre a estimativa da concentração de água.

O MAP, ainda que seja um método trabalhoso, possui vantagens em relação a outros métodos analíticos de calibração, como dispensar o uso de uma curva padrão, diminuindo interferências ocasionados por compostos que não estejam previstos na curva padrão, já que no MAP cada grupo de amostras sob análise formará uma curva independente. O MAP não é destrutivo, pois apenas aumenta-se a concentração do analito

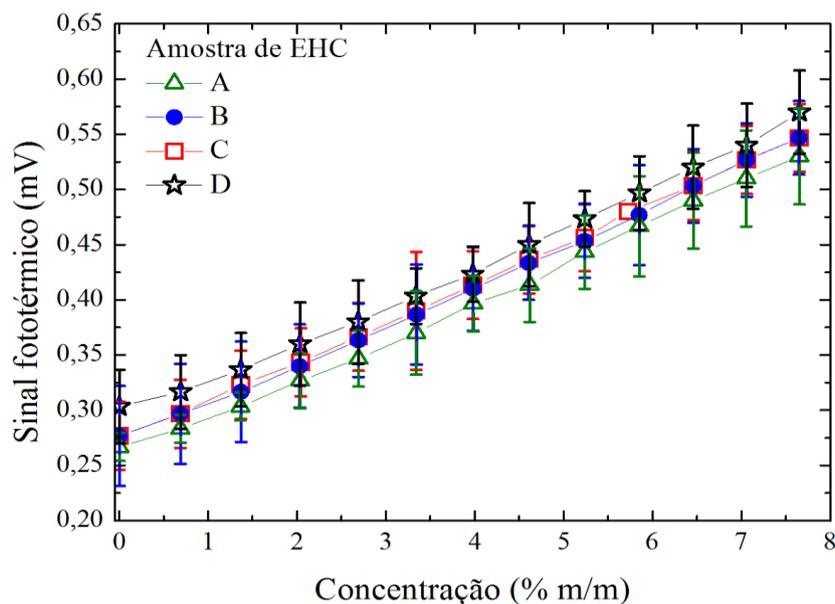
na solução, possibilitando várias medições utilizando a mesma amostra (MAP-C). No MAP há a possibilidade de utilizar amostras cuja matriz (componentes da solução que não são o analito) é difícil de reproduzir e interfere na resposta do equipamento, já que apenas a concentração do analito é modificada.<sup>29</sup>

Dentre os MAP estudados aliados a câmara fototérmica, os resultados obtidos por meio do MAP-C foram melhores do que aqueles obtidos por meio do MAP-S, pois os valores estimados de água estão de acordo com as concentrações nominais presentes nas soluções e por apresentar melhor sensibilidade, melhor LD e LQ. Para investigar o potencial da câmara fototérmica aliada ao MAP-C para determinação da concentração de água em amostras reais de EHC, adotou-se as mesmas condições experimentais relatadas na presente subseção. A seção a seguir apresenta o detalhamento dos resultados obtidos.

#### **5.4 Análise das amostras de etanol combustível (EHC)**

A configuração experimental adotada no MAP-C, como frequência de modulação de 18Hz e  $\Delta m$  de 0,1g, foi utilizada para estimar a concentração de água em amostras reais de EHC. Os resultados são apresentados na figura 40. As amostras de EHC foram recolhidas em postos de quatro distribuidoras brasileiras de combustível e nomeadas como A, B, C e D, a fim de não expor a distribuidora.<sup>28,43</sup> O teor de água nas amostras foi determinado por um laboratório externo com certificação ISO 17025 (estipula os requisitos gerais para laboratórios de ensaio e calibração)<sup>86</sup> por meio da titulação de Karl Fischer, que é o método padrão regulamentado pela ANP para quantificação de água em EHC.<sup>9</sup> Todos os experimentos foram feitos utilizando amostras em triplicata.

Figura 40- Sinal fototérmico versus a concentração de água em cada adição realizada por meio do MAP-C utilizando um intervalo de adição ( $\Delta m$ ) de 0,1g em amostras reais de EHC. (Barras de erro=  $SD \cdot t_{N-1}(95\%)$  para  $N=3$  e  $P=0,05$ )



Fonte: Dados do autor.

A linearidade das curvas formadas pela relação entre os valores de sinal fototérmico e a concentração de água, medida por meio do coeficiente de correlação ( $R$ ), apresentou um valor médio de 0,9989. A figura 40 permite apontar que mesmo em amostras reais o MAP-C atende aos requisitos gerais do MAP.

As concentrações estimadas pelo MAP-C foram calculadas da mesma maneira utilizada anteriormente. A tabela 11 apresenta os parâmetros determinados a partir dos conjuntos de dados exibidos na figura 42. O grau de liberdade definido como  $N-2$  foi utilizado para garantir maior confiabilidade aos valores estimados, pois ao determinar que 2 valores de sinal não irão variar, a média da triplicata ( $N=3$ ) torna-se mais equivalente ao valor real do sinal obtido.

Tabela 11- Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), concentração estimada e desvio padrão das estimativas ( $SD_{MAP}$ ) definidas por meio do MAP-C utilizando amostras de EHC.

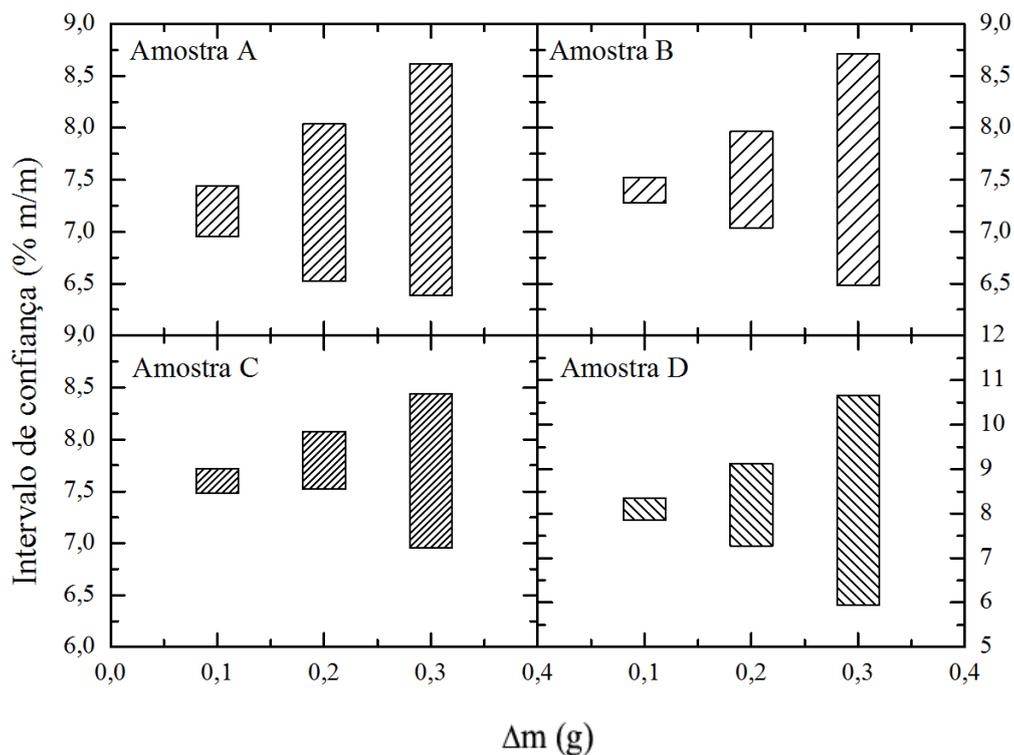
Amostra	$\Delta m$ (g)	$R^2$ (%)	Concentração Estimada (% m/m)	$SD_{MAP,t}$ (N-2), 95% (% m/m)
A	0,1	99,70	7,2	0,4
	0,2	99,70	7,3	0,8
	0,3	99,77	7,5	0,9
B	0,1	99,85	7,4	0,2
	0,2	99,84	7,5	0,5
	0,3	99,85	7,6	0,9
C	0,1	99,94	7,6	0,2
	0,2	99,95	7,8	0,3
	0,3	99,94	7,7	0,6
D	0,1	99,57	8,1	0,4
	0,2	99,39	8	1
	0,3	99,37	8,3	1,9

Fonte: Dados do autor.

Os valores de desvio padrão foram maiores do que os obtidos quando se utilizou soluções preparadas no laboratório. As adições realizadas em cada triplicata de amostra de EHC foram executadas em um dia e as medidas no outro. Desse modo, os valores diferentes de  $SD_{MAP}$  ocorrem devido aos sinais fototérmicos resultantes das adições de cada  $\Delta m$  corresponderem a amostras de origens diferentes, ainda que dentro do grupo de amostras reais apenas a amostra D tenha apresentado valores de  $SD_{MAP}$  discrepantes dos demais (A, B e C).

O intervalo de confiança da estimativa de cada amostra foi calculado utilizando a equação 8, cujo grau de confiança foi de 95% ( $P = 0,05$ ) para  $N-1$  graus de liberdade ( $N$ = número de pontos que compõe a reta). Aliando os dados apresentados na figura 41 aos valores estimados e  $SD_{MAP}$ , que estão expostos na tabela 11, é possível concluir que os valores estimados estão dentro do intervalo de confiança da metodologia.

Figura 41- Intervalo de confiança dos valores de concentração estimados para diferentes  $\Delta m$  avaliados por meio do MAP-C aplicado as amostras EHC.



Fonte: Dados do autor.

Para atestar que a câmara fototérmica é capaz de estimar a concentração de água nas amostras de EHC dentro de um intervalo de confiança, comparou-se os valores do teor de água presente nas amostras analisadas pelo laboratório externo por meio do método de Karl Fischer com os teores estimados adotando os diferentes  $\Delta m$ . A tabela 12 apresenta tanto os valores obtidos por meio do Karl Fischer quanto os resultados alcançados por intermédio da câmara fototérmica aliada ao MAP-C, além dos valores calculados de  $t$  ( $t_{\text{calculado}}$ ) mediante a equação 6 e os valores teóricos de  $t$  ( $t_{(N-1), 95\%, (P=0,05)}$ ) para  $N-1$  graus de liberdade e 95% grau de confiança ( $P=0,05$ ). O teste  $t$  (equação 6) pode ser utilizado para comparar resultados obtidos por meio das medições com a câmara fototérmica aliada ao MAP-C com o valor de referência (Karl Fischer) e exprimir o nível de confiança associado a comparação (95%).

Tabela 12- Comparação entre a concentração de água nas amostras de EHC determinada pelo método de Karl Fischer e pelo método MAP-C aliado a câmara fototérmica, para diferentes  $\Delta m$ .

Amostra EHC	Karl Fischer (% m/m)	Câmara fototérmica (%m/m)	$t$ calculado	$t$ (N-1), 95%, (P=0,05)
A	7,23	$\Delta m= 0,1$ g 7,2 $\pm$ 0,4	0,3	2,179
		$\Delta m= 0,2$ g 7,3 $\pm$ 0,8	0,2	2,447
		$\Delta m= 0,3$ g 7,5 $\pm$ 0,9	0,7	2,776
B	7,11	$\Delta m= 0,1$ g 7,4 $\pm$ 0,2	5,2	2,179
		$\Delta m= 0,2$ g 7,5 $\pm$ 0,5	2,1	2,447
		$\Delta m= 0,3$ g 7,6 $\pm$ 0,9	1,2	2,776
C	7,20	$\Delta m= 0,1$ g 7,6 $\pm$ 0,2	7,2	2,179
		$\Delta m= 0,2$ g 7,8 $\pm$ 0,3	5,3	2,447
		$\Delta m= 0,3$ g 7,7 $\pm$ 0,6	1,9	2,776
D	7,22	$\Delta m= 0,1$ g 8,1 $\pm$ 0,4	7,9	2,179
		$\Delta m= 0,2$ g 8,2 $\pm$ 1,0	2	2,447
		$\Delta m= 0,3$ g 8,3 $\pm$ 1,9	1,3	2,776

Fonte: Dados do autor.

Os resultados obtidos pela câmara fototérmica aliada ao MAP-C para a quantificação de água nas amostras de EHC foram equivalentes aos determinados pelo método de Karl Fischer. Ainda que os valores estimados pelo  $\Delta m$  de 0,1 g apresentem menor desvio padrão do que os demais  $\Delta m$  utilizados, para o  $\Delta m$  de 0,2 g por exemplo, utiliza-se menos amostra e o resultado apresenta boa concordância com os valores determinados pelo método padrão. Na amostra D, as estimativas da câmara fototérmica se distanciam do valor determinado pelo Karl Fischer, porém o desvio padrão calculado para cada valor posiciona dentro do intervalo de confiança as estimativas do método padrão.

Os valores obtidos por meio do teste  $t$  permitem concluir que apenas as amostras B com as adições realizadas em um  $\Delta m= 0,1$  g, C com as adições em um  $\Delta m= 0,1$  e 0,2 g e D com as adições realizadas adotando um  $\Delta m= 0,1$  g, definiram a concentração em valores significativamente diferentes do valor de referência (Karl Fischer), pois  $t$  calculado

$> t_{(N-1), 95\%, (P=0,05)}$ . Os resultados apresentados indicam o potencial da câmara fototérmica aliada ao MAP-C para determinar a concentração de água em amostras EHC.

## Capítulo 6

### 6.1 Conclusão

Com os resultados obtidos nesse estudo é possível destacar algumas considerações acerca do uso da câmara fototérmica aliada ao método de adição de padrão sequencial (MAP-S) e convencional (MAP-C):

#### 6.1.1 Conclusões do MAP-S

- O MAP-S aliado a câmara fototérmica estimou a concentração nominal de água presente nas amostras com um erro relativo maior do que o MAP-C devido a um erro sistemático e cumulativo referente a mudança na fração do analito presente na solução a cada nova adição realizada, ocasionado pela perda de massa de solução.
- Devido ao erro sistemático proveniente do número de adições realizadas, o MAP-S não determinou de maneira satisfatória as concentrações nominais analisadas de água (2, 5, 6,2, 7,5 e 10% m/m) ao utilizar os  $\Delta m$  de 0,1, 0,2, 0,3 ou 0,5 g para adicionar o limite máximo de água de 8% m/m.
- Os resultados obtidos mediante a aplicação do MAP-S, que utiliza apenas uma alíquota de amostra e apresenta uma frequência analítica de 2-3 min. (incluindo as etapas de adição e medição com a câmara fototérmica), indicam que esse método pode ser considerado promissor na quantificação de água em amostras de quando o número de pontos for reduzido, sendo assim diminuindo o erro cumulativo do método.

#### 6.1.2 Conclusões do MAP-C

- A repetitividade do MAP-C é melhor em relação ao MAP-S, pois o sinal fototérmico obtido em diferentes dias, amostras sob o mesmo intervalo de adição, ou amostras em diferentes intervalos de adições produzem sinais fototérmicos correspondentes.
- No MAP-C foram quantificadas satisfatoriamente as concentrações nominais de água de 0,5, 1, 2, 3, 5, 6,2, 7,5 e 10% m/m ao utilizar os  $\Delta m$  de 0,1, 0,2, 0,3 ou 0,5 g para realizar as adições até o limite máximo de água de 8% m/m.
- O MAP-C em conjunto com a câmara fototérmica foi capaz de estimar apropriadamente a concentração de água em amostras de etanol hidratado combustível, sendo os valores

obtidos equivalentes àqueles determinados pelo método regulamentado pela ANP (Karl Fisher).

– Os resultados obtidos com o MAP-C, que utiliza mais de uma alíquota de amostra e apresentou uma frequência analítica de aproximadamente 1 min. (etapa de medição), permitem apontar a câmara fototérmica aliada ao MAP-C como uma metodologia adequada para a quantificação de água em amostras de etanol e etanol hidratado combustível. A metodologia proposta mostrou-se tão fácil de manusear como de interpretar o sinal fototérmico gerado, que é proporcional a concentração de água diferentemente do método padrão (Karl Fischer), o qual depende de uma relação estequiométrica do iodo e da água presente no reagente; ademais dispensa o uso de reagentes específicos como ocorre no método de Karl Fischer, além de fornecer resultados coerentes como no método padrão.

## Referência

- 1 NGO, C.; NATOWITZ, J. **Our Energy Future: Resources, Alternatives and the Environment**. Wiley, 2009. *passim*.
- 2 TWIDELL, J.; WEIR, T. **Renewable Energy Resources**. Taylor & Francis, 2015. *passim*.
- 3 ADMINISTRATION, U. S. E. I. Gasoline Explained - History of gasoline. Disponível em:  
<[http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=gasoline\\_history](http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=gasoline_history)>  
Acesso em: maio 2016.
- 4 JAYED, M. H. et al. Environmental aspects and challenges of oilseed produced biodiesel in Southeast Asia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2452-2462, 2009.
- 5 MURUGESAN, A. et al. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 3, p. 653-662, 2009.
- 6 EMPRESA; ENERGÉTICA., D. P.; ENERGIA., B.-M. D. M. E. **Balço energético nacional - 2015**. Disponível em :  
<[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2015.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf)>  
Acesso em : março de 2016.
- 7 ADMINISTRATION, U. S. E. I. Brazil - International energy data and analysis., Disponível em :  
<[http://www.eia.gov/beta/international/analysis\\_includes/countries\\_long/Brazil/brazil.pdf](http://www.eia.gov/beta/international/analysis_includes/countries_long/Brazil/brazil.pdf)> Acesso em : março de 2016.
- 8 ANP-AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. Oil, Natural Gas, and Biofuels Statistical Yearbook 2014. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>  
Acesso em: fevereiro de 2016.
- 9 ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. **Resolução ANP nº 19 de 09 de Abril de 2015**. Disponível:  
<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2015/abril/ranp%2019%20-%202015.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2015/abril/ranp%2019%20-%202015.xml)> Acesso em : março de 2016.
- 10 ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. **Resolução ANP nº 30 de 29 de junho de 2015**. Disponível em :

<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2015/junho/ranp%2030%20-%202015.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2015/junho/ranp%2030%20-%202015.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>  
Acesso em : maio de 2016.

- 11 JURÍDICOS., B.-P. D. R.-C. C.-S. P. A. **Lei nº 13,033 de 24 de setembro de 2014**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm#art4](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm#art4)> Acesso em : março de 2016.
- 12 QU, R. et al. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 204-210, 2012.
- 13 SZWARC, A. O etanol e o controle de emissões de gases de efeito estufa. Disponível em : <[http://sistemas.mre.gov.br/kitweb/datafiles/NovaDelhi/pt-br/file/Biocombustiveis\\_07-etanolcontroleemissoes.pdf](http://sistemas.mre.gov.br/kitweb/datafiles/NovaDelhi/pt-br/file/Biocombustiveis_07-etanolcontroleemissoes.pdf)>  
Acesso em : fevereiro de 2016.
- 14 CORADIN, F. K. et al. Etched fiber bragg gratings sensors for water-ethanol mixtures: a comparative study. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, v. 9, n. 2, p. 131-143, 2010.
- 15 FIGUEIREDO, M. K. K. et al. Biofuel ethanol adulteration detection using an ultrasonic measurement method. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 209-212, 2012.
- 16 SOARES, S. D. S. S.; CANDOLO, C.; PAULILLO, L. F. D. O. E. **Quebra de contrato no setor de distribuição de combustíveis no estado de São Paulo. XXXI ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO - Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual: Desafios da Engenharia de Produção na Consolidação do Brasil no Cenário Econômico Mundial**. 14 p. 2011.
- 17 BRUTTEL, P.; SCHLINK, R. **Water Determination by Karl Fischer Titration**. Herisau, Switzerland: Metrohm Ltd. 2003. *passim*.
- 18 BOKOBZA, L. Near infrared spectroscopy. **Journal of near Infrared Spectroscopy**, v. 6, p. 3-17, 1998.
- 19 WEYER, L. G. Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 21, n. 1-2, p. 1-43, 1985.
- 20 CHAGAS, I. P. **Desenvolvimento de um fotômetro portátil NIR para determinação do teor de água no álcool combustível e do teor de etanol na gasolina**. 2006. 151 f (Doutorado). Instituto de Química., Universidade Estadual de Campinas., Campinas - SP.

- 21 SILVA, A. C. et al. Detection of adulteration in hydrated ethyl alcohol fuel using infrared spectroscopy and supervised pattern recognition methods. **Talanta**, v. 93, p. 129-134, 2012.
- 22 NOMEN, R.; SEMPERE, J.; AVILES, K. Detection and characterisation of water alcohol hydrates by on-line FTIR using multivariate data analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 23, p. 6577-6588, 2011.
- 23 MENDES, L. S. et al. Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries. **Analytica Chimica Acta**, v. 493, n. 2, p. 219-231, 2003.
- 24 SILVA, A. C. et al. An electroanalytical method to detect adulteration of ethanol fuel by using multivariate analysis. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 160-164, 2013.
- 25 PEREIRA, P. F. et al. Simultaneous determination of ethanol and methanol in fuel ethanol using cyclic voltammetry. **Fuel**, v. 103, p. 725-729, 2013.
- 26 SRIVASTAVA, S. K.; VERMA, R.; GUPTA, B. D. Surface plasmon resonance based fiber optic sensor for the detection of low water content in ethanol. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 153, n. 1, p. 194-198, 2011.
- 27 OMIDO, C. R. et al. Quantification of water in ethanol using a photothermal transparent transducer. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 178, p. 581-585, 2013.
- 28 OMIDO, C. R. et al. Water content in hydrated ethanol fuel measured by a photothermal chamber with a transparent transducer. **Fuel**, v. 157, p. 122-125, 2015.
- 29 HARRIS, D. C. **Exploring Chemical Analysis**. W. H. Freeman, 2012. *passim*.
- 30 BROWN, R. J. C.; ROBERTS, M. R.; MILTON, M. J. T. Systematic error arising from 'sequential' standard addition calibrations: Quantification and correction. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, n. 1, p. 158-163, 2007.
- 31 GUPTA, R. B.; DEMIRBAS, A. **Gasoline, Diesel, and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants**. Cambridge University Press, 2010. *passim*.
- 32 SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Sugarcane: Agricultural Production, Bioenergy and Ethanol**. Elsevier Science, 2015. *passim*.

- 33 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. **Organic Chemistry**. John Wiley & Sons, 2009. *passim*.
- 34 WAKISAKA, A. et al. Azeotropy of alcohol-water mixtures from the viewpoint of cluster-level structures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 160, n. 2, p. 103-108, 2011.
- 35 ATKINS, P. W.; JONES, L. **Chemical Principles: The Quest for Insight**. W.H. Freeman, 2010. *passim*.
- 36 WAKISAKA, A.; MATSUURA, K. Microheterogeneity of ethanol-water binary mixtures observed at the cluster level. **Journal of Molecular Liquids**, v. 129, n. 1-2, p. 25-32, 2006.
- 37 SPELLMAN, F. R. **The Science of Water: Concepts and Applications, Second Edition**. Taylor & Francis, 2000. *passim*.
- 38 BIHAN, D. L.; FUKUYAMA, H. **Water: The Forgotten Biological Molecule**. Pan Stanford Publishing, 2011. *passim*.
- 39 CABANE, B.; VUILLEUMIER, R. The physics of liquid water. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 337, n. 1-2, p. 159-171, 2005.
- 40 WAKISAKA, A.; KOMATSU, S.; USUI, Y. Solute-solvent and solvent-solvent interactions evaluated through clusters isolated from solutions: Preferential solvation in water-alcohol mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 90, n. 1-3, p. 175-184, 2001.
- 41 CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de fisico-quimica**. Livros Tecnicos e Cientificos, 1986. *passim*.
- 42 GINLEY, D.; HOSONO, H.; PAINE, D. C. **Handbook of Transparent Conductors**. Springer US, 2010. *passim*.
- 43 OMIDO, C. R. **Desenvolvimento de uma câmara fototérmica com transdutor transparente para monitoramento de água em etanol combustível**. 2014. 129 f (Doutorado). Pós-graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP.
- 44 LAMPMAN, G. M. et al. **Introdução a espectroscopia**. CENGAGE, 2010. *passim*.

- 45 ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. W. H. Freeman, 2006.  
*passim*.
- 46 STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**.  
Wiley, 2004. *passim*.
- 47 SKOOG, D. A. et al. **Principios de análise instrumental**. Bookman, 2002.  
*passim*.
- 48 KEDENBURG, S. et al. Linear refractive index and absorption measurements  
of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region.  
**Optical Materials Express**, v. 2, n. 11, p. 1588-1611, 2012.
- 49 BATRA, A. K.; AGGARWAL, M. D. **Pyroelectric Materials: Infrared  
Detectors, Particle Accelerators and Energy Harvesters**. SPIE, 2013.  
*passim*
- 50 LANG, S. B.; DAS-GUPTA, D. K. Chapter 1 - Pyroelectricity: Fundamentals  
and applications A2 - Nalwa, Hari Singh. In: (Ed.). **Handbook of Advanced  
Electronic and Photonic Materials and Devices**. Burlington: Academic Press,  
p.1-55, 2001.
- 51 HADNI, A. APPLICATIONS OF THE PYROELECTRIC EFFECT. **Journal of  
Physics E-Scientific Instruments**, v. 14, n. 11, p. 1233-1240, 1981.
- 52 BÄDEKER, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische  
Kraft einiger Schwermetallverbindungen. **Annalen der Physik**, v. 327, n. 4, p.  
749-766, 1907.
- 53 HARTNAGEL, H. L. et al. **Semiconducting Transparent Thin Films**. Bristol,  
UK: Institute of Physics 1995. *passim*.
- 54 LEWIS, B. G.; PAINE, D. C. **Applications and Processing of Transparent  
Conducting Oxides**. Cambridge University Press: MRS Bulletin, 2000. *passim*.
- 55 BEL HADJ TAHAR, R. et al. **Tin doped indium oxide thin films: Electrical  
properties**: Journal of Applied Physics, 1998. *passim*.
- 56 MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical  
Chemistry**. Prentice Hall/Pearson, 2010. *passim*.

- 57 BROWN, R. J. C.; MUSTOE, C. L. Demonstration of a standard dilution technique for standard addition calibration. **Talanta**, v. 122, p. 97-100, 2014.
- 58 BROWN, R. J. C.; GILLAM, T. P. S. On the generalised case of sequential standard addition calibration. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 110, n. 1, p. 97-101, 2012.
- 59 ONORI, G. Structural properties of aqueous mixtures of monohydric alcohols from near-infrared absorption spectra. **Chemical Physics Letters**, v. 154, n. 3, p. 213-216, 1989.
- 60 NISHI, N. et al. Hydrogen-Bonded Cluster Formation and Hydrophobic Solute Association in Aqueous Solutions of Ethanol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 462-468, 1995.
- 61 NISHI, K. E. A. N. Low-Frequency Raman Spectroscopy of Ethanol–Water Binary Solution: Evidence for Self-Association of Solute and Solvent Molecules. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 21, p. 4054-4057, 1998.
- 62 ARNAUD, N.; GEORGES, J. Investigation of the thermal lens effect in water–ethanol mixtures: composition dependence of the refractive index gradient, the enhancement factor and the Soret effect. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, n. 6, p. 1295-1301, 2001.
- 63 TAKAMUKU, T. et al. X-ray diffraction studies on methanol–water, ethanol–water, and 2-propanol–water mixtures at low temperatures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 119, n. 1–3, p. 133-146, 2005.
- 64 PERSONNA, Y. R. et al. Electrical signatures of ethanol–liquid mixtures: Implications for monitoring biofuels migration in the subsurface. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 144, n. 1, p. 99-107, 2013.
- 65 YOO, M.; KIM, H. K.; LIM, S. Electromagnetic-based ethanol chemical sensor using metamaterial absorber. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 222, p. 173-180, 2016.
- 66 OPEKAR, F.; CABALA, R.; KADLECOVA, T. A simple contactless impedance probe for determination of ethanol in gasoline. **Analytica Chimica Acta**, v. 694, n. 1-2, p. 57-60, 2011.

- <sup>67</sup> ALEME, H. G.; COSTA, L. M.; BARBEIRA, P. J. S. Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis. **Talanta**, v. 78, n. 4-5, p. 1422-1428, 2009.
- <sup>68</sup> BALABIN, R. M.; SYUNYAEV, R. Z.; KARPOV, S. A. Molar enthalpy of vaporization of ethanol–gasoline mixtures and their colloid state. **Fuel**, v. 86, n. 3, p. 323-327, 2007.
- <sup>69</sup> CORSETTI, S. et al. Characterization of gasoline/ethanol blends by infrared and excess infrared spectroscopy. **Fuel**, v. 141, p. 136-142, 2015.
- <sup>70</sup> LUTZ, O. M. D. et al. Reproducible quantification of ethanol in gasoline via a customized mobile near-infrared spectrometer. **Analytica Chimica Acta**, v. 826, p. 61-68, 2014.
- <sup>71</sup> PEREIRA, J. P. et al. Performance of a passive direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 14-19, 2014
- <sup>72</sup> ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. et al. The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 392-396, 2014.
- <sup>73</sup> NETO, Á. C. et al. Quality control of ethanol fuel: Assessment of adulteration with methanol using <sup>1</sup>H NMR. **Fuel**, v. 135, p. 387-392, 2014.
- <sup>74</sup> LIEBMANN, B.; FRIEDL, A.; VARMUZA, K. Determination of glucose and ethanol in bioethanol production by near infrared spectroscopy and chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 642, n. 1-2, p. 171-178, 2009.
- <sup>75</sup> CARNEIRO, H. S.P. et Determination of Ethanol Fuel Adulteration by Methanol Using Partial Least-Squares Models Based on Fourier Transform Techniques. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2767-2770, 2008
- <sup>76</sup> MILANEZ, K. D. T. M. et al. Standardization of NIR data to identify adulteration in ethanol fuel. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 121-126, 2016.
- <sup>77</sup> ELLISON, S. L. R. et al. **Practical Statistics for the Analytical Scientist: A Bench Guide**. RSC Publishing, 2009. *passim*.
- <sup>78</sup> BEIGUELMAN, B. **Curso prático de bioestatística**. Fundação de Pesquisas Científicas de Ribeirão Preto, 2002. *passim*.

- 79 VOGEL, A. I.; MENDHAM, J. **Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. Longman, 2000. *passim*.
- 80 CORPORATION, O. Fitting with Errors and Weighting. Disponível: <<http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/FIt-with-Err-Weight>> Acesso em: maio de 2016.
- 81 CAPITANIO, R. A. **Implementação de um filtro sintonizado tipo lock-in, utilizando processador digital de sinais (DSP) na aquisição de sinais fototérmicos para análise de perda fotoquímica em plantas**. 2008. 153 f (Mestrado). Engenharia elétrica, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS.
- 82 BROWN, R. J. C. Systematic error arising from 'sequential' standard addition calibrations. 2. Determination of analyte mass fraction in blank solutions. **Analytica Chimica Acta**, v. 648, n. 2, p. 153-156, 2009.
- 83 ANDERSON, D. R.; SWEENEY, D. J.; WILLIAMS, T. A. **Essentials of Statistics for Business and Economics, Revised**. Cengage Learning, 2011. *passim*.
- 84 BROWN, S. D.; FERRÉ, R. T. **Comprehensive Chemometrics: Statistics, experimental design, optimization**. Elsevier, 2009. *passim*
- 85 NUNES, R. A. A. **Desenvolvimento e aplicação de um amplificador lock-in baseado em DSP**. 2009. 82 f (Monografia). Engenharia elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- 86 TÉCNICAS, A. B. D. N. **ABNT NBR ISO/EIC 17025 - Requisitos gerais para para competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Disponível em: <<http://www.smarnet.com.br/qualidade/metrologia/17025.pdf>> Acesso em: maio de 2016.