

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



Dissertação de Mestrado em Química

# MEDIÇÕES DE SINAL FOTOTÉRMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÁGUA EM ETANOL COMBUSTÍVEL

**Cristiane Regine Vieira Rivarola** 

Orientador: Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira

Campo Grande – 2018

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS Cidade Universitária, s/n \* Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx 3345-7010 79070-900 \* Campo Grande (MS) \* http://www.ufms.br e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



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



# MEDIÇÕES DE SINAL FOTOTÉRMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÁGUA EM ETANOL COMBUSTÍVEL

## Cristiane Regine Vieira Rivarola

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira

Campo Grande - 2018

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS Cidade Universitária, s/n \* Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx 3345-7010 79070-900 \* Campo Grande (MS) \* http://www.ufms.br e-mail: pgquimica.propp@ufms.br

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela companhia e proteção guiando sempre os caminhos que passo, por ter me dado saúde e força para superar todas as adversidades que encontrei.

Em especial a minha mãe Adalgisa Alves Vieira, por estar sempre presente, por ser uma mulher guerreira, batalhadora e me apoiar em tudo. Por sempre me incentivar a ser uma pessoa melhor e fazer o impossível todos os dias para que tenha uma boa formação.

A minha tia Alexandra e minha avó Maria que não medem esforços para me proporcionar um estudo de qualidade, e estarem sempre dispostas a me socorrer nas horas que mais precisei de apoio familiar.

Ao meu pai Robson e sua esposa Blanca, meus irmãos Merichel, Robinho, Newton e Safira que estão sempre ao meu lado, mandando energias positivas e torcendo por mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira pela paciência, disponibilidade, dedicação e por todos os ensinamentos que contribuíram na minha formação profissional e pessoal. E principalmente pela oportunidade de fazer parte do grupo.

A minha colega de laboratório Luciana Zanela, pelas refeições preparadas com tanto carinho, pelas divertidas conversas e ajuda mútua.

Ao Cayo Fernandes, companheiro do laboratório, pela paciência de responder as mesmas perguntas muitas vezes, por sempre estar disposto a auxiliar e ter contribuído com seu conhecimento para que eu pudesse realizar este trabalho.

Às companheiras de laboratório Alessandra, Cícera e Juliete, pelas noites em claro que me acompanharam nos experimentos e por toda a ajuda em forma de sugestões, dúvidas sanadas e conselhos.

Ao técnico do laboratório Silvano, pelos socorros técnicos e amizade.

A todos do Grupo de Óptica e Fotônica (GOF) onde cada um tem sua jornada, mas não deixa de auxiliar o colega.

Aos meus amigos Franklin Cuellar, William Nunes, Pedro Mendes e Rodrigo Cavalcante, praticamente família, sempre presentes nos momentos felizes e tristes e sempre me auxiliando tanto nas questões químicas quanto pessoais.

Ao Laboratório de Biocombustíveis (LabCom) e ao professor Luiz Henrique Viana onde realizei as medidas de Karl Fischer, e também ao aluno Leandro que me auxiliou.

Ao Instituto de Física e Instituto de Química da UFMS.

À CAPES pela bolsa concedida.

### **RESUMO**

A grande preocupação com a escassez dos combustíveis fósseis incentivou a crescente pesquisa e utilização dos biocombustíveis. Os biocombustíveis, tais como biodiesel e o etanol, são derivados de biomassa e não causam impactos significativos ao meio ambiente. O etanol é empregado no comércio automobilístico na forma de etanol hidratado e etanol anidro combustível. A diferença entre eles está na proporção de água que compõe a mistura. No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustívels (ANP) estabelece o teor de água de no máximo 7,5 % (m/m) para o etanol hidratado combustível e de 0,7 % (m/m) para o etanol anidro combustível. Neste trabalho, uma câmara fototérmica com transdutor transparente aliado ao método de adição de padrão foi usada para quantificação de água em soluções aquosas de etanol e etanol hidratado combustível por meio de medições em função do tempo. Os resultados indicam que a concentração de água em etanol hidratado combustível variou de 7,2 % (m/m) a 7,5 % (m/m) dependendo do tempo de monitoramento; este resultado corroborou com a titulação coulométrica de Karl Fischer. O método proposto é eficaz para determinação do teor de água em etanol hidratado combustível.

<u>Palavras-chave</u>: Etanol hidratado combustível. Água. Método de adição de padrão. Câmara fototérmica.

## ABSTRACT

A major concern about a shortage of fossil fuels has enhanced the growing research and use of biofuels. Biofuels, such as biodiesel and ethanol, are derived from biomass and may not cause significant impacts to the environment. Ethanol is used in the automotive commerce in the form of hydrated ethanol and anhydrous ethanol fuel. The difference between them is the proportion of water in the mixture; In Brazil, the National Agency for Natural Gas and Biofuels (ANP) regulates the water content of maximum 7.5 % (m/m) for hydrated and 0.7 % (m/m) for anhydrous ethanol. In this work, a photothermal chamber with transparent transducer and the standart addition method was use for quantification of water in aqueous solutions of ethanol and hydrated ethanol fuel by means of time measurements. Results indicate that the concentration of water in hydrated ethanol fuel loading ranged from 7.2 % (m/m) to 7.5 % (m/m), depending on the time monitoring; This result corroborated from the coulometric Karl Fischer titration. The proposed method is effective for determination of water content in hydrated fuel ethanol.

Key words: Hydrated ethanol fuel. Water. Standard addition method. Photothermal chamber.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Duas moléculas de H <sub>2</sub> O unidas através de uma ligação de hidrogênio entre o átomo
de oxigênio da molécula acima e o átomo de hidrogênio da molécula abaixo16
Figura 2 – Estrutura da molécula de água representada em modelo de esfera e vareta16
Figura 3 – Estrutura da molécula de etanol representada em modelo de esfera e vareta 18
Figura 4 – Esquema representativo típico do processo de produção do etanol a partir da cana de
açúcar19
Figura 5 – Arranjos da mistura álcool-água dividida em três regiões (A, B e C) com base nas
estruturas dos clusters
Figura 6 – Tipos de vibrações moleculares22
Figura 7 – Configuração do aparato experimental25
Figura 8 – Componentes da câmara de líquidos25
Figura 9 – Representação típica do tratamento gráfico para uma curva de calibração utilizando
adição de padrão28
Figura 10 – Representação do método de adição de padrão sequencial (MAP-S)28
Figura 11 – Representação do método de adição de padrão convencional (MAP-C)29
Figura 12 – Foto ilustrativa do aparato experimental
Figura 13 – Esquema do arranjo experimental utilizado para monitorar a potência do laser33
Figura 14 – Esquema do arranjo experimental utilizado para monitorar a frequência do <i>chopper</i> .
Figura 15 – Esquema do preparo das soluções aquosas de etanol e das adições sucessivas de
água34
Figura 16 – Esquema do preparo da amostra de EHC e das adições de água
Figura 17 – Foto ilustrativa do titulador coulométrico de Karl Fischer
Figura 18 – Potência do laser vs. Tempo (Barras de erro= SD.t <sub>N-1(95%)</sub> para N=3 e P=0,05)38
Figura 19 – Frequência do <i>chopper vs.</i> tempo (Barras de erro= $SD.t_{N-1(95\%)}$ para N=3 e P=0,05).
Figura 20 – Sinal fototérmico em função do tempo das soluções aquosas de etanol contendo
diferentes concentrações de água (adições 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5g). A solução sem adição
(solução-mãe) continha 7,5 % m/m de água40
Figura 21 – Sinal fototérmico da alíquota de etanol P.A. em função do tempo41

Figura 22 – Sinal fototérmico em função do tempo das soluções aquosas de etanol contendo
diferentes concentrações de água (adições), descontado o sinal fototérmico do etanol P.A. A
solução sem adição (solução-mãe) contém 7,5% m/m de água)42
Figura 23 – Sinal Fototérmico no tempo de 1 min vs. concentração de água em cada adição. O
sinal fototérmico médio do etanol P.A. (medições intercaladas) foi subtraído dos sinais
fototérmicos das soluções aquosas de etanol45
Figura 24 – Sinal Fototérmico no tempo de 60 min vs. concentração de água em cada adição. O
sinal fototérmico médio do etanol P.A. (medições intercaladas) foi subtraído dos sinais
fototérmicos das soluções aquosas de etanol46
Figura 25 – Sinal Fototérmico em 1 min vs. concentração de água em cada adição. O sinal
fototérmico do etanol P.A. medido imediatamente antes de uma dada solução foi subtraído do
sinal fototérmico da referida solução aquosa47
Figura 26 – Sinal Fototérmico em 60 min vs. concentração de água em cada adição. O sinal
fototérmico do etanol P.A. medido imediatamente antes de uma dada solução foi subtraído do
sinal fototérmico da referida solução aquosa47
Figura 27 - Sinal fototérmico em 1 min vs. concentração de água em cada adição. O sinal
fototérmico médio do etanol P.A. medido antes e depois da medição da respectiva solução foi
deduzido do sinal fototérmico da referida solução aquosa48
Figura 28 – Sinal fototérmico em 60 min vs. concentração de água em cada adição. O sinal
fototérmico médio do etanol P.A. medido antes e depois da medição da respectiva solução foi
deduzido do sinal fototérmico da referida solução aquosa49
Figura 29 - Sinal fototérmico em função do tempo de uma alíquota de etanol P.A. que foi
reutilizada 14 vezes
Figura 30 – Sinal fototérmico em função do tempo das alíquotas de etanol não reutilizadas50
Figura 31 – Sinal fototérmico em função da concentração de água em cada adição realizada em
soluções aquosas de etanol e obtidos através de medições em função do tempo, plotados nos
tempos de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. (Barras de erro = $SD.t_{N-1(95\%)}$ para N=3 e P=0,05)
Figura 32 – Sinal fototérmico em função da concentração de água em cada adição em amostras
de etanol combustível. Dados extraídos das curvas de sinal fototérmico em função do tempo.
(Barras de erro = SD.t <sub>N-1(95%)</sub> para N=3 e P=0,05)
Figura 33 – Sinal fototérmico vs. concentração de água em cada adição em EHC, segundo
MAP-C (Barras de erro = SD.t <sub>N-1(95%)</sub> para N=3 e P=0,05)58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Evolução da produção de etanol13
Tabela 2 - Ponto de fusão, ponto de ebulição e calor de vaporização de alguns solventes
comuns15
Tabela 3 – Viscosidade de alguns líquidos17
Tabela 4 – Intervalo do comprimento de onda na região do infravermelho em nm e cm $^{-1}$ 21
Tabela 5 - Valores comparativos obtidos para determinação do teor de água em etanol
utilizando os métodos fototérmico e de titulação de Karl Fischer
Tabela 6 – Comparação entre a concentração de água nas amostras de EHC determinada pelo
método de Karl Fischer e pelo MAP-C para <b>Δ</b> m de 0,1 g30
Tabela 7 – Equação da reta, concentração e SD <sub>MAP</sub> para solução-mãe calculados em diferentes
tempos de monitoramento do sinal fototérmico44
Tabela 8 – Concentração estimada, SD <sub>MAP</sub> , $R^2$ , sensibilidade, LD e LQ de soluções aquosas de
etanol obtidos através de medições do sinal fototérmico em função do tempo54
Tabela 9 – Concentração estimada de água, $SD_{MAP}$ , $R^2$ , sensibilidade, LD e LQ da amostra de
etanol combustível. Valores determinados a partir do MAP-CT57
Tabela 10 - Concentração estimada de água, SD <sub>MAP</sub> , R <sup>2</sup> , sensibilidade, LD e LQ da amostra de
etanol combustível obtidos através do MAP-C58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis		
CENAL	Comissão Nacional do Álcool		
CNAL	Conselho Nacional do Álcool		
DS	Padronização direta, do inglês direct standardization		
EAC	Etanol Anidro Combustível		
EHC	Etanol Hidratado Combustível		
FIR	Infravermelho distante, do inglês Far infrared		
GA	Algorítimo genético, do inglês Genetic algorithm		
INQUI	Instituto de Química		
LABCOM	Laboratório de Biocombustíveis		
LD	Limite de detecção		
LDA	Análise linear discriminante, do inglês Linear discriminant analysis		
LQ	Limite de quantificação		
MAP	Método de adição de padrão		
MAP-C	Método de adição de padrão convencional		
MAP-CT	Método de adição de padrão convencional em função do tempo		
MAP-S	Método de adição de padrão senquencial		
MIR	Infravermelho médio, do inglês Mid Infrared		
NIR	Infravermelho próximo, do inglês Near Infrared		
PDS	Padronização direta parcial, do inglês Partial direct standardization		
PLS-DA	Partial least square discriminant		
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool		
$\mathbb{R}^2$	Coeficiente de determinação		
SD	Desvio padrão		
SPA algorithm	Algorítimo de projeção suscessiva, do inglês Succesive projection		
SPR	Ressonância de plasmon de superfície		
SW	Formulação gradual, do inglês Stepwise formulation		
UFMS	Universidade Federal de Mato Grosso do Sul		

1 INTRODUÇÃO	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 Água	15
2.2 Etanol	18
2.3 Misturas etanol-água	20
2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	21
2.5 Métodos aplicados na quantificação de água em etanol combustível	22
2.6 Metodologias desenvolvidas empregando a câmara fototérmica	24
2.6.1 Método de curva de calibração	24
2.6.2 Método de adição de padrão (MAP)	27
3 OBJETIVOS	31
3.1 Objetivo geral	31
3.2 Objetivos específicos	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Determinação de sinal fototérmico em função do tempo	32
4.2 Estabilidade da potência do laser	33
4.3 Estabilidade da frequência do modulador mecânico (chopper)	33
4.4 Preparo de soluções aquosas de etanol e o método de adição de padrão convencional	.34
4.5 Amostras de etanol hidratado combustível (EHC)	35
4.6 Medições de sinal fototérmico	35
4.6.1 Método de adição de padrão (MAP-C)	35
4.6.2 Método de adição de padrão em função do tempo (MAP-CT)	35
4.7 Titulação coulométrica de Karl Fischer	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Análise da estabilidade da potência do laser e da frequência do chopper	37
5.1.1 Potência do laser	37
5.1.2 Frequência do chopper	38
5.2 Desenvolvimento da metodologia	39
5.3 Solução aquosa de etanol com concentração nominal de 7,5 % (m/m)	51
5.4 Análise da amostra de etanol hidratado combustível (EHC)	54
6 CONCLUSÃO	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
APÊNDICE A – APLICATIVO DE AQUISIÇÃO E SALVAMENTO AUTOMÁTICO	DE
DADOS: INTERFACE DE USUÁRIO (PAINEL FRONTAL)	64

# SUMÁRIO

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis de origem fóssil causa danos à saúde humana, uma vez que a combustão libera resíduos (sólidos, líquidos e gasosos) que provocam o aumento de problemas respiratórios e circulatórios nos indivíduos (EYRE et al., 1997; SALA, 1999; AZUAGA, 2000). Além disso, a queima libera gases tóxicos que participam diretamente de três problemas relacionados a poluição atmosférica: aquecimento global, poluição urbana do ar e acidificação do meio ambiente. (ADMINISTRATION, 2017; AZUAGA, 2000). Neste sentido, a busca por combustíveis provenientes de fontes renováveis e que geram menor quantidade de poluentes, contribuindo com a qualidade do ar, da água e do solo, vem crescendo significativamente no mundo desde a década de 70 (SOLOMON; KRISHNA, 2011; AZUAGA, 2000).

Em 1975, o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), em uma tentativa de encontrar alternativa para a substituição de derivados de petróleo, por exemplo a gasolina (MAGALHÃES; KUPERMAN; MACHADO, 1991). A primeira fase do programa foi dedicada a produção de etanol anidro para a mistura com a gasolina e, somente em 1978, teve início a produção de etanol hidratado. O PROÁLCOOL teve grande êxito, pois já havia no país tecnologia de produção para álcool carburante, assim como também existiam muitas usinas de fabricação de açúcar já instaladas e que poderiam ser adaptadas para produção de álcool. Com o segundo choque do petróleo em 1979/80, provocado pela revolução no Irã e pela primeira guerra do golfo, houve um aumento de preço dos barris de petróleo de forma que, o governo decidiu adotar medidas para intensificar o PROÁLCOOL, com a criação do Conselho Nacional do Álcool (CNAL) e a Comissão Nacional do Álcool (CENAL). Esta medida elevou a produção de etanol como apresentado na Tabela 1 (MAGALHÃES; KUPERMAN; MACHADO, 1991; SANTANA, 2006).

Nos anos de 1985/86, o PROÁLCOOL passou a ser destinado principalmente para a produção de etanol hidratado que começou a ser utilizado nos automóveis, proporcionando a redução de emissões de partículas por motores de combustão interna com ignição por centelha (Ciclo Otto) (AGARWAL, 2007). Além do governo incentivar a produção de etanol e a sua utilização devido à crise do petróleo, o uso de etanol como combustível traz vantagens ambientais e para a saúde dos indivíduos, pois se trata de um recurso renovável, é biodegradável e pode ser produzido de diversas fontes como a cana de açúcar, beterraba, milho, entre outros cereais (EYIDOGAN et al., 2010; QU et al., 2012).

Ano	Anidro (m <sup>3</sup> )	Hidratado (m <sup>3</sup> )	Total (m <sup>3</sup> )
1970	252.400	384.800	637.200
1980	2.104.000	1.602.100	3.706.100
1985	3.200.000	8.621.000	11.821.000
2012	9.943.028	13.847.933	23.790.961
2013	11.813.746	15.723.378	27.537.124
2014	11.755.602	16.404.693	28.160.295
2015	11.401.183	18.615.111	30.016.294
2016	11.674.608	17.018.066	28.692.674
2017	11.608.541	16.927.770	28.536.311

Tabela 1 – Evolução da produção de etanol

Fonte: BRASIL, 2018; Adaptado de Magalhães, Kuperman e Machado, 1991, p. 29.

A Tabela 1, mostra que a produção do etanol como combustível vem crescendo desde a década de 70, e, em 1997, foi criada a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que até os dias atuais é o órgão responsável por regular as atividades das indústrias desse setor. Sendo assim, a ANP estabelece regras, resoluções e instruções normativas e deve zelar pelo cumprimento das mesmas nas indústrias e comércios (BRASIL, 2015).

O etanol combustível é definido pela ANP, através da Resolução 19 de 15 de abril de 2015, como sendo um "biocombustível proveniente do processo fermentativo de biomassa renovável [...] e possui como principal componente o etanol, o qual é especificado sob as formas de Etanol Anidro Combustível (EAC) e Etanol Hidratado Combustível (EHC)". O EAC é empregado na mistura com a gasolina, já o EHC é utilizado diretamente nos motores dos automóveis; A principal diferença entre eles é a proporção de água que compõe a mistura, sendo que o máximo permitido pela ANP é 0,7% (m/m) para o EAC e 7,5% (m/m) para o EHC. Para garantir a qualidade do etanol combustível comercializado no país ou destinado à exportação, a ANP estabelece que os produtores são responsáveis pela emissão do certificado de qualidade baseado em ensaios realizados em amostras representativas. Ademais, a ANP também estipula métodos padrões que devem ser utilizados nos ensaios para avaliação das propriedades físico-químicas do etanol (BRASIL, 2015).

Por exemplo, para determinar o teor de água em etanol combustível, os métodos Titulação Volumétrica de Karl Fischer (NBR 15531) e Titulação Coulométrica de Karl Fischer (NBR 15888) são recomendados pela ANP (BRASIL, 2015). Esses dois métodos podem quantificar tanto a água que está livre quanto as moléculas ligadas, assim como a água superficial em cristais ou moléculas contidas dentro deles. É capaz também de determinar desde pequenas até altas concentrações de água, porém é pouco econômico (BRUTTEL; SCHLINK, 2003). Para execução tanto da titulação volumétrica quanto da coulométrica é necessário um titulador de Karl Fischer, uma balança analítica para pesagem da amostra, e o reagente de Karl Fischer (BRUTTEL; SCHLINK, 2003). O reagente de Karl Fischer possui um valor atual variando entre 200 a 600 reais por litro, e o número de análises que podem ser realizadas depende da quantidade de água contida nas amostras utilizadas.

Porém, existem muitos outros métodos já estudados, tais como método de medição ultrasônica (FIGUEIREDO et al., 2012), uso de eletrodo interdigitado de cobre aliado a ferramentas quimiométricas (BUENO; PAIXÃO, 2011). Técnicas de absorção na região do infravermelho próximo e infravermelho médio também têm sido empregadas para identificar adulteração de etanol combustível com água (SILVA et al., 2012). Apesar da proposta e existência de metodologias variadas na determinação do teor de água em etanol combustível, busca-se ainda métodos que sejam capazes de unir a rapidez, a facilidade de manuseio e que não requeiram o uso de reagentes específicos, tornando menos poluente e, consequentemente, mais barato.

Diante desse cenário, um método alternativo baseado em uma câmara fototérmica com transdutor transparente para determinação do teor de água em etanol combustível foi apresentado por Omido et al. (2015). Este aparato experimental foi explorado no trabalho de Fernandes (2016) que, utilizando a mesma câmara fototérmica com transdutor transparente, empregou o método de adição de padrão para quantificar água em etanol combustível. Por sua vez, o presente trabalho teve como objetivo adotar a metodologia experimental proposta por Fernandes (2016) para quantificar água em etanol combustível, contudo, monitorando os sinais fototérmicos em função do tempo de aquisição.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 2.1 Água

A água é uma das substâncias mais abundantes nos seres vivos, compondo aproximadamente 70% do peso total na maioria dos organismos (NELSON; COX, 2011). Além de ser o líquido mais abundante na Terra, a água pode ser encontrada nos estados sólido, líquido e gasoso (CABANE; VUILLEUMIER, 2005).

A água possui características únicas tais como ponto de fusão, ebulição e calor de vaporização mais alto do que outros solventes comuns (Tabela 2).

**Tabela 2** – Ponto de fusão, ponto de ebulição e calor de vaporização de alguns solventes comuns.

	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Calor de vaporização (J/g)
Água	0	100	2.260
Metanol	-98	65	1.100
Etanol	-117	78	854
Propanol	-127	97	687
Butanol	-90	117	590
Acetona	-95	56	523
Hexano	-98	69	423
Benzeno	6	80	394

Fonte: Adaptado de Nelson e Cox (2005, p. 44).

Essas propriedades incomuns da água são consequência das interações não-covalentes, como a atração entre as moléculas, conhecida como ligação de hidrogênio (Figura 1) que permite que a água no estado líquido possua grande coesão interna (NELSON; COX, 2005). Os pontos de fusão e ebulição da água são maiores do que os valores esperados para compostos de massa molecular próxima a da água, além disso, a 4 °C a água alcança sua máxima densidade, diferentemente de outros líquidos que chegam ao valor máximo no ponto de congelamento (CLAPP, 1969).

**Figura 1** – Duas moléculas de  $H_2O$  unidas através de uma ligação de hidrogênio entre o átomo de oxigênio da molécula acima e o átomo de hidrogênio da molécula abaixo.



Fonte: Adaptado de Nelson e Cox (2005).

Comparando a distância entre os tipos de ligações, podemos observar que as ligações de hidrogênio são mais longas e, portanto mais fracas do que as ligações covalentes (ligação química) (Figura 1) (NELSON; COX, 2005). A ligação de hidrogênio acontece quando um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de N, O ou F é atraído pelo par de elétrons de outro átomo de N, O ou F, e, dentre as variedades de forças intermoleculares existentes (interação hidrofóbica, Van Der Waals, força dipolo, etc), a ligação de hidrogênio é o tipo de interação intermolecular mais forte que existe, perdendo apenas para as ligações químicas (iônica, covalente e metálica) (NELSON; COX, 2005; ATKINS; JONES, 2012). Para melhor compreensão deste fenômeno, a estrutura eletrônica da molécula de água é mostrada na Figura 2, onde "os pares de elétrons não ligantes formam um arranjo aproximadamente tetraédrico, os dois átomos de hidrogênio possuem carga parcial positiva ( $\delta^+$ ) e o oxigênio possui carga parcial negativa ( $\delta^-$ )" (NELSON; COX, 2005).





Fonte: Adaptado de Nelson e Cox (2005).

O ângulo de ligação H–O–H é de 104,5°, um pouco menor que o ângulo de ligação de um tetraedro perfeito que é de 109,5°, essa diferença se deve ao fato dos orbitais não ligantes permanecerem mais agrupados. Este arranjo quase tetraédrico permite que uma molécula de água faça ligações de hidrogênio com até 4 moléculas de água vizinhas. No entanto, quando a água está em estado líquido, as moléculas estão desorganizadas e em movimento contínuo, fazendo com que cada molécula forme ligação de hidrogênio com apenas 3,4 outras moléculas em média (NELSON; COX, 2005, p. 44).

Quando a água passa do estado líquido para o sólido, apenas 10% das ligações de hidrogênio desaparecem, as outras permanecem quebrando e se refazendo a todo instante com diferentes moléculas de água, logo a vizinhança de uma molécula de água se equivale à do sólido, contudo, esse comportamento não passará dos vizinhos mais próximos, e essa disposição é chamada de ordem de curto alcance, sendo um comportamento comum em todas as substâncias líquidas (ATKINS; JONES, 2012).

Outra propriedade importante a ser destacada quando falamos de substâncias líquidas é a viscosidade, que pode ser definida como a resistência ao escoamento e pode ser adotada como uma indicação da intensidade das forças intermoleculares (ATKINS; JONES, 2012). A tabela 3 apresenta valores de viscosidade de várias substâncias líquidas.

Substância	Viscosidade (Pa.s)
Glicerol	1,485
Mercúrio	17.10-3
Etanol	0,248.10-3
Água	1,003.10-3
Benzeno	0,64.10-3

**Tabela 3** – Viscosidade de alguns líquidos.

Fonte: Adaptado de Atkins e Jones, 2012, p. 180.

Os líquidos formados por moléculas que não apresentam ligações de hidrogênio, como por exemplo o benzeno, são geralmente menos viscosos do que aqueles que podem formar ligações de hidrogênio. No entanto, a viscosidade da água não é tão alta quando comparamos com a viscosidade de outros líquidos que também formam ligação de hidrogênio, como por exemplo o glicerol. Isso se deve ao fato de que, a molécula de água, que é pequena, possui maior facilidade de se rearranjar e formar ligação de hidrogênio com moléculas vizinhas(ATKINS; JONES, 2012). Já moléculas maiores como o glicerol, têm dificuldade em se rearranjar para formar novas ligações de hidrogênio quando o líquido é agitado (ATKINS; JONES, 2012).

## 2.2 Etanol

O etanol, também chamado de álcool etílico, encontra-se na fase líquida a temperatura ambiente (Tabela 2), apresenta cheiro característico, é incolor, volátil, inflamável e possui fórmula estrutural CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. Pertencente à família de compostos orgânicos dos álcoois, o etanol contém grupo funcional hidroxila (OH) ligado a um carbono hibridizado sp<sup>3</sup>, muito característico destes compostos (Figura 3). "[...] Os álcoois são classificados em três grupos, de acordo com a posição da hidroxila na cadeia carbônica: álcoois primários (1°), secundários (2°) ou terciários (3°)" (SOLOMONS, 2005, p. 60) sendo que o etanol é um álcool primário. Conforme ocorre em todos os líquidos, as moléculas de etanol possuem ordem de curto alcance (ATKINS; JONES, 2012).

Figura 3 – Estrutura da molécula de etanol representada em modelo de esfera e vareta.



Fonte: Autor.

Como a estrutura da molécula de etanol possui um átomo de hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo (oxigênio), cada molécula de etanol pode formar ligação de hidrogênio com outra molécula de etanol vizinha. Além disso, também é possível que as moléculas de etanol formem ponte de hidrogênio com outras substâncias quando estiverem em solução, como por exemplo, a água (ATKINS; JONES, 2012). Essa característica confere ao etanol maior viscosidade.

Etanol tem sido utilizado em diversificadas áreas da indústria, como por exemplo, solvente na fabricação de perfumes, tintas, vernizes, preparação de produtos farmacêuticos e

desinfetante. No entanto, este é muito utilizado como combustível, por ser uma substância biodegradável e renovável. Embora não possa ser encontrado puro na natureza, ele pode ser obtido a partir de biomassa, tais como a cana-de-açúcar (principal fonte de produção no Brasil), beterraba, milho, mandioca, trigo, etc. (EYIDOGAN et al., 2010; QU et al., 2012).

O principal meio de obtenção do etanol é através do processo de fermentação, cuja Figura 4 apresenta um esquema das etapas do processo de produção do etanol a partir da cana de açúcar.

**Figura 4** – Esquema representativo típico do processo de produção do etanol a partir da cana de açúcar.



Fonte: Autor.

Após a colheita da cana de açúcar, ela é levada para as moendas, onde é triturada gerando o bagaço e o caldo. O bagaço é utilizado para geração de energia na própria usina. O caldo é levado para remoção de impurezas por meio de processos físicos e químicos, ao final, ele é concentrado por evaporação produzindo o mosto. No mosto é aplicado o processo de fermentação alcoólica, onde adiciona-se a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, um microorganismo que catalisa as reações químicas produzindo o vinho levedurado, uma mistura de etanol, água, células de leveduras, açúcares não consumidos e outros produtos formados, além de impurezas. O vinho levedurado é centrifugado para separação da levedura, obtendo-se o vinho delevedurado, que é levado para a destilação (DIAS, 2008).

#### 2.3 Misturas etanol-água

Solução é uma mistura homogênea, onde as moléculas ou íons dos componentes estão tão bem dispersos que a composição é a mesma em todas as partes da amostra. A mistura etanol e água é um exemplo de solução homogênea. O constituinte da solução que estiver presente em maior quantidade, é denominado de solvente, o constituinte que se apresentar em menor quantidade na solução, é chamado de soluto (ATKINS; JONES, 2012).

A formação de uma solução só é possível devido à solubilidade das substâncias que a compõe. A miscibilidade está relacionada às forças intermoleculares, assim quando a principal força de atração entre as moléculas for a ligação de hidrogênio, neste caso do soluto e do solvente, as interações entre soluto-soluto serão substituídas por interações entre soluto-solvente. Essa substituição só é possível se as ligações presentes nas moléculas do soluto puderem se sobrepor as ligações de hidrogênio do solvente (ATKINS; JONES, 2012).

A sobreposição de ligações de hidrogênio entre moléculas soluto-solvente permite também a formação de aglomerados de moléculas que podem ser constituídos de maior número de um componente ou de outro, ou número igual dos componentes da solução, os chamados clusters. Nas soluções, o número de moléculas de determinado componente em relação ao outro determinará o tipo de interação intermolecular predominante e os aglomerados formados, conforme representado na Figura 5 para a solução água-etanol (WAKISAKA; KOMATSU; USUI, 2001; WAKISAKA, et. al., 2011).

**Figura 5** – Arranjos da mistura álcool-água dividida em três regiões (A, B e C) com base nas estruturas dos clusters.



Fonte: Adaptado de Wakisaka, 2001.

A presença do soluto ocasiona mudanças nas propriedades físicas do solvente. Uma das características da solução é a formação de uma mistura azeotrópica, onde os componentes não podem ser separados através de um processo de destilação, uma vez que no ponto de ebulição toda a mistura ferve primeiro, ao invés do componente mais volátil (ATKINS; JONES, 2012; WAKISAKA, et. al., 2011).

## 2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A radiação na região do infravermelho apresenta comprimentos de onda maiores do que da luz visível e menores do que as de micro-ondas, e pode ser dividida em 3 partes conforme apresentado na Tabela 4.

Infravermelho	Região	Comprimento de onda (nm)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Próximo (NIR)	Harmônicas	780 a 2500	12500 a 4000
Médio (MIR)	Vibração-rotação	2500 a 5000	4000 a 200
Distante (FIR)	Rotação	5000 a 100000	200 a 10

**Tabela 4** – Intervalo do comprimento de onda na região do infravermelho em nm e  $cm^{-1}$ .

Fonte: Adaptado de Vogel (2008, p. 386).

O infravermelho é a região do espectro eletromagnético que estimula as vibrações, segundo Harris (2008), quando as moléculas absorvem energia nesta região são excitadas para atingir um estado de maior energia e esse processo é quantizado. Além disso, quando uma molécula absorve uma frequência de radiação infravermelha, esta corresponde à frequência vibracional natural da molécula, ou seja, a radiação absorvida atua para ampliar os movimentos vibracionais já existentes. Porém, de acordo com Pavia (2008), nem todas as moléculas absorvem radiação na região do infravermelho, para que isso ocorra a molécula não pode apresentar ligações simétricas, ou seja, é necessário que as ligações possuam um momento de dipolo.

As frequências vibracionais na região do infravermelho correspondem aos estados de vibração das moléculas de estiramento (simétrico e assimétrico) e deformação (*scissoring, wagging, rocking* e *twisting*), que ainda são subdivididas no plano e fora do plano, conforme representado na Figura 6 (PAVIA, 2008).





Fonte: Adaptado de Pavia (2008, p. 19).

"Quando uma molécula absorve um fóton infravermelho, a vibração é estimulada: as oscilações dos átomos aumentam de amplitude, e a energia da molécula aumenta" (HARRIS, 2008) de forma que o aumento na agitação molecular ocasiona mudança de temperatura.

### 2.5 Métodos aplicados na quantificação de água em etanol combustível

Para determinar a quantidade de água presente em etanol combustível pesquisadores já desenvolveram variadas técnicas e métodos, conforme já citado no item 1. Introdução. Por sua vez, a ANP recomenda como método padrão para essa análise, a titulação volumétrica e coulométrica de Karl Fischer. A titulação volumétrica consiste na titulação da amostra de EHC, puro ou diluído, com um reagente de Karl Fischer contendo iodo. O ponto final da titulação pode ser percebido devido à mudança de cor da solução. Este método é indicado para misturas que contenham volumes significativos de água. Uma das desvantagens da volumetria é que o título do reagente de Karl Fischer deve sempre ser determinado. Na titulação coulométrica a quantidade de iodo contida no reagente de Karl Fischer é liberada por uma corrente elétrica através de eletrólise, sendo, uma molécula de H<sub>2</sub>O consumida para cada molécula de I<sub>2</sub>. A determinação de água coulométrica é indicada para quantificar pequenas concentrações de água. Como o iodo é gerado eletroliticamente a partir do iodeto na solução, a determinação

coulométrica de água é um método absoluto e dispensa a determinação do título (BRUTTEL; SCHLINK, 2003).

Matsubara, Kawata e Minami (1988) desenvolveram um sensor óptico baseado na ressonância de plasmon de superfície (SPR) utilizando um diodo laser como fonte de luz pontual, permitindo determinar concentrações de 0,3 a 10% de água em etanol. Anos mais tarde, Srivastava, Verma e Gupta (2011) propuseram o mesmo sensor SPR, porém aliado a fibras ópticas, para detecção de pequenas quantidades de água em etanol. A presença de água em etanol afeta o índice de refração, o comprimento de onda no espectro SPR transmitido é alterado, e assim, os autores conseguiram uma resposta linear do teor de água em etanol no intervalo de concentrações de 0 a 10% (v/v).

Para identificar adulteração de etanol combustível com água, Figueiredo et al. (2010) empregou um método de medição ultrassônica de atenuação e velocidade de propagação. No mesmo ano, Fujiwara et al. (2010), propuseram o uso de um sensor de fibra óptica baseado no princípio de reflexão de Fresnel. Essa metodologia permitiu identificar amostras de água e etanol com erro abaixo de 1% com resultados em tempo real. Já Bueno e Paixão (2011) utilizaram um eletrodo interdigitado de cobre aliado a ferramentas quimiométricas e conseguiram determinar as concentrações de água variando de 10% a 25% em etanol combustível.

Um método para quantificação de outras substâncias (metanol e etanol) em etanol combustível, também foi estudado e proposto por Silva et al. (2012). Este método foi fundamentado nas técnicas de infravermelho próximo (NIR, do inglês Near Infrared) e médio (MIR, do inglês Mid Infrared) aliado a análise linear discriminante (LDA, do inglês linear discriminant analysis) para reconhecimento padrão supervisionado. Desse modo, os autores empregaram também algorítimos genéticos (GA, do inglês genetic algorithm), formulação gradual (SW, do inglês stepwise formulation), algorítimo de projeção suscessiva (SPA, do inglês succesive projection algorithm) e também modelos de mínimos quadrados parciais para análises discriminantes (PLS-DA, do inglês partial least square discriminant analysis) para fim de comparação. Segundo os autores, os melhores resultados para o uso da técnica de NIR foi de LDA-GA e PLS-DA. Já a técnica de MIR pode ser corretamente classificada em todos os modelos testados. Ainda falando sobre espectroscopia na região do infravermelho, Silva (2013) propôs o desenvolvimento de uma metodologia empregando os procedimentos de NIR, MIR e voltametria cíclica (com eletrodo de cobre), simultânea com as técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões para identificação de adulteração de etanol combustível com água e metanol. Silva (2013) utilizou a técnica de LDA aliada aos algoritmos SPA, GA, SW e PLS- DA, e obteve 100% de acerto de classificação quando utilizou o MIR em todos os modelos. Para NIR os melhores modelos foram PLS-DA e GA-LDA. Milanez et al. (2016) também utilizou modelos semelhantes aos citados acima via NIR, como padronização direta (DS, do inglês, *direct standardization*) e padronização direta parcial (PDS, do inglês *partial direct standardization*) aliados aos já empregados LDA-SPA e PLS-DA, porém com o objetivo de determinar a adulteração de EHC com metanol.

Omido et al. (2015) apresentou um método para determinação do teor de água em etanol combustível no qual empregou-se uma câmara fototérmica com transdutor transparente, e através de curva de calibração quantificou água em etanol combustível proveniente de quatro postos de combustíveis, comparando os resultados com a metodologia recomendada pela ANP, titulação de Karl Fischer. Posteriormente, Fernandes (2016) aliou a câmara fototérmica ao método de adição de padrão (convencional e sequencial) para quantificação do teor de água em etanol combustível, aprimorando com sucesso a proposta de Omido et al. (2015).

### 2.6 Metodologias desenvolvidas empregando a câmara fototérmica

#### 2.6.1 Método de curva de calibração

Omido (2014) empregou o uso de uma câmara fototérmica para quantificação de água em etanol combustível por meio do método de curva de calibração. Em seu trabalho, Omido (2014) descreve a estrutura da câmara de líquidos (compartimento onde a amostra é alocada), assim como também o funcionamento e a montagem experimental do aparato.

O aparato experimental é formado por um diodo laser operando em torno de 1450 nm – região espectral em que a água apresenta intensa banda de absorção desse comprimento de onda – uma lente convergente utilizada para focalizar a luz modulada no centro da janela da câmara de líquidos, um amplificador *lock-in* que pode ou não estar conectado a um computador e um *chopper* que estabelece o sinal de referência para o *lock-in* (OMIDO, 2014). A Figura 7 apresenta um esquema do aparato experimental.







A câmara de líquidos é constituída por um cilindro de alumínio de diâmetro externo 5,00 cm, diâmetro interno de 3,40 cm e profundidade de 3,50 cm, comportando um volume de 20 mL. A janela circular, que fica em contato com a solução, é composta de Tantalato de Lítio (LiTaO<sub>3</sub>) com ITO (do inglês *Indium Tin Oxide*) e possui 2,00 cm de diâmetro e 2,00 mm de espessura; em sua face, há anéis de cobre colados que estabelecem contato com os fios que fazem a ligação com o cabo coaxial na parte lateral externa da câmara (OMIDO, et al., 2013) (Figura 8).





Fonte: Adaptado de Omido (2014).

De acordo com Omido (2014), quando a luz modulada passa através do cristal transparente, ela pode ser absorvida pela solução, causando um aumento nas vibrações das moléculas absorvedoras e, consequentemente, um aumento de temperatura da amostra. Devido às características piroelétricas e piezoelétricas do cristal, a mudança de temperatura do líquido,

que está em contato com o cristal, produz mudança nos dipolos elétricos no interior da rede cristalina, ocasionando uma nova distribuição das cargas e alterações na diferença de potencial, as quais podem ser medidas por um amplificador *lock-in* (Stanford Research Systems, SR-530).

Para a quantificação de água em etanol combustível, Omido (2014) recolheu amostras em quatro distribuidoras de combustível brasileiras, em dois postos associados a cada distribuidora, perfazendo 8 amostras. Essas amostras foram submetidas a análise do teor de água por titulação de Karl Fischer e densímetro eletrônico (ANTON-PAAR-DMA-4500). As amostras de EHC apresentaram concentração de água entre 6,76 e 7,01% (m/m) pelo densímetro e 7,03 e 7,23% (m/m) por Karl Fischer (OMIDO, 2014).

Em seguida, Omido (2014) preparou em duplicata soluções aquosas de etanol para construção da curva de calibração com concentração de 0 a 12,5% (v/v) e também enviou as soluções para análise com titulação de Karl Fischer e densímetro. A partir dos resultados das análises laboratoriais das soluções água-etanol, construiu-se as curvas de calibração. "Cada uma das amostras foi acondicionada na CL e, após um pequeno intervalo de tempo (~1 min) [...], fez-se as leituras do sinal fototérmico a cada 15 s, com o amplificador *lock in* operando com uma constante de tempo de 3s" (OMIDO, 2014). Os resultados obtidos por Omido (2014) estão apresentados na Tabela 5.

	Karl Fischer	Método Fototérmico	
		345 mW	125 mW
Amostras	% (m/m)	% (n	n/m)
A1	7,23	7,2 ± 0,6	6,9 <u>±</u> 0,7
A2	7,11	6,8 ± 0,6	6,7 ± 0,7
<b>B1</b>	7,11	7,1 ± 0,6	7,1 ± 0,7
<b>B2</b>	7,04	7,2 ± 0,6	7,3 ± 0,7
C1	7,20	7,3 ± 0,6	$7,4 \pm 0,7$
C2	7,21	7,3 ± 0,6	7,4 ± 0,7
D1	7,22	7,4 ± 0,6	$7,3 \pm 0,7$
D2	7,03	6,9 <u>±</u> 0,6	6,9 ± 0,7

**Tabela 5** – Valores comparativos obtidos para determinação do teor de água em etanol utilizando os métodos fototérmico e de titulação de Karl Fischer.

Fonte: Adaptado de Omido (2014).

Segundo Omido (2014) os resultados apresentaram boa concordância com a técnica padrão recomendada pela ANP. O limite de detecção (LD) foi de 0,75 e 0,90 % (m/m) para potências do laser de 345 e 135 mW, respectivamente.

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

Fernandes (2016) utilizou o método de adição de padrão (MAP) aliado à camara fototérmica para quantificar água em etanol combustível. O MAP consiste na realização de sucessivas adições do analito de interesse nas soluções que já contém uma concentração desconhecida (a ser determinada) deste analito, sendo importante que o parâmetro a ser avaliado por um dado instrumento de análise apresente uma resposta linear em relação a concentração do analito adicionado (Equação 1) (HARRIS, 2008).

$$\frac{[X]_i}{[S]_f + [X]_f} = \frac{I_X}{I_{S+X}}$$
(1)

A Equação 1 relaciona a concentração do analito na solução inicial,  $[X]_i$ , dividida pela concentração do analito,  $[S]_f$ , mais o padrão na solução final,  $[X]_f$ , com o sinal gerado da solução inicial,  $I_x$ , dividida pelo sinal da solução final,  $I_{S+X}$ . Geralmente são utilizadas adições de padrão em termos de volume. Entretanto, Fernandes (2016) adotou as adições de padrão em termos de massa e rearranjou a Equação 1 para que as concentrações sejam expressas em termos de massa dos componentes da solução (Equação 2).

$$J = I_{S+X} \left( \frac{M_i + M_n}{M_i} \right) = I_X + \frac{I_X}{[X]_i} M_n \tag{2}$$

Sendo Mi correspondente a massa inicial de água contida na solução e [X]i a concentração inicial de água na solução aquosa de etanol,  $I_x$  representa o sinal fototérmico gerado. Mn equivale a soma da enésima massa de água adicionada, onde cada massa adicionada a solução produz um sinal fototérmico ( $I_{S+X}$ ). A contribuição total da água na solução é representado por J (FERNANDES, 2016).

O MAP permite que todas as amostras preparadas sejam submetidas às mesmas condições da matriz, minimizando assim interferências nas análises. Os dados obtidos de sinal e concentração são relacionados por intermédio de um gráfico e a determinação da concentração

desconhecida do analito se dá através da extrapolação da curva analítica até o eixo x (concentração) do gráfico (Figura 9) (HARRIS, 2008).

**Figura 9** – Representação típica do tratamento gráfico para uma curva de calibração utilizando adição de padrão.



Fonte: Adaptado de Harris, 2008, p. 99.

Há duas maneiras habituais de se efetuar a adição de padrão, e Fernandes (2016) avaliou cada uma delas. O método intitulado de adição de padrão sequencial (MAP-S) baseia-se na adição sequencial de concentrações do analito em uma mesma alíquota da solução que contém o analito a ser determinado (Figura 10); um determinado parâmetro experimental – associado a concentração do analito – da solução inicial é monitorado, em seguida, adiciona-se uma quantidade conhecida do analito e mede-se novamente, então adiciona-se a mesma quantidade de analito da adição anterior e mede-se novamente, e assim sucessivamente.

Figura 10 – Representação do método de adição de padrão sequencial (MAP-S).



Fonte: Adaptado de Fernandes, 2016.

Diversamente, o método de adição de padrão convencional (MAP-C) envolve a adição de quantidades conhecidas do analito em diferentes frascos contendo a mesma quantidade da solução com concentração do analito desconhecida (Figura 11) (BROWN; ROBERTS; MILTON, 2007; HARRIS, 2008). Cada adição é efetuada respeitando-se um intervalo de adição ( $\Delta m$ ), que deve ser um valor constante multiplicado pelo número de adições que se deseja realizar (BROWN; MUSTOE, 2014).

Figura 11 – Representação do método de adição de padrão convencional (MAP-C).



Fonte: Adaptado de Fernandes, 2016.

Fernandes (2016) aplicou as metodologias (MAP-C e MAP-S) em soluções aquosas produzidas no laboratório e estudou o potencial de cada um desses métodos para a quantificação de água nas soluções. Ao comparar o MAP-S com MAP-C, Fernandes (2016) concluiu que os dois métodos são capazes de estimar a concentração de água em etanol. No entanto, o MAP-S apresentou um erro sistemático acumulativo advindo do número de adições que são realizadas na mesma fração da amostra, e também proveniente do procedimento experimental que exige que a solução seja retirada e recolocada várias vezes na câmara de líquidos. Por este motivo, o MAP-S não foi capaz de determinar satisfatoriamente as concentrações de água nas soluções analisadas. Segundo Fernandes (2016) o MAP-C foi o método mais adequado para quantificar o teor de água nas soluções aquosas, e portanto selecionado para determinar o teor de água em amostras de EHC.

As amostras de EHC utilizadas por Fernandes (2016) foram as mesmas empregadas no trabalho de Omido (2014) e nomeadas como A, B, C e D. Os experimentos foram feitos em triplicata. As amostras foram divididas em frascos contendo em torno de 14,5 g. As adições de água foram realizadas nos diferentes frascos com  $\Delta m$  de 0,1, 0,2 e 0,3 g. Por conseguinte, para análise na câmara fototérmica a amostra foi agitada e acondicionada no interior da câmara de líquidos, cada medição teve a duração de aproximadamente 1 min. Depois de medir o sinal

fototérmico de todas as soluções mediu-se o sinal fototérmico do etanol P.A. Os dados foram coletados manualmente.

O sinal fototérmico do etanol P.A. é medido para a obtenção de um valor de referência, uma vez que, o sinal fototérmico gerado pela amostra equivale a absorção da radiação tanto pelas moléculas de água quanto pelas moléculas de etanol. Como o interesse é determinar o teor de água da amostra, basta se obter o valor de sinal fototérmico do etanol puro e subtrair pelo valor de sinal fototérmico dado pela amostra.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtido pelo MAP-C para as amostras de EHC comparados com os resultados obtidos através da técnica de Karl Fischer.

Tabela 6 – Comparação entre a concentração de água nas amostras de EHC determinada pelo método de Karl Fischer e pelo MAP-C para ⊿m de 0,1 g.

Amostra	Karl Fischer	Câmara fototérmica
EHC	(% m/m)	(% m/m)
А	7,23	7,2 ± 0,4
В	7,11	7,4 ± 0,2
С	7,20	7,6 ± 0,2
D	7,22	8,1 ± 0,4

Fonte: Adaptado de Fernandes (2016).

Fernandes (2016) concluiu que os resultados obtidos através do MAP-C aliado a câmara fototérmica foram equivalentes aos determinados pelo método de Karl Fischer, indicando o potencial da proposta para determinar a concentração de água em amostras de EHC.

Não obstante, Omido (2014) e Fernandes (2016) não investigaram a possibilidade de melhorar suas metodologias a partir da avaliação do efeito do tempo. Tanto os dados coletados por Omido (2014) quanto por Fernandes (2016) foram obtidos em no máximo 1 min. Assim sendo, a proposta deste trabalho é realizar medições em função do tempo, e baseado nos resultados de Fernandes (2016), o MAP-C foi escolhido para ser utilizado neste trabalho de quantificação de água em etanol combustível através de medições do sinal fototérmico em função do tempo.

## **3 OBJETIVOS**

## 3.1 Objetivo geral

 Determinar o teor de água em etanol hidratado combustível através de medições de sinal fototérmico em função do tempo utilizando uma câmara fototérmica e o método de adição de padrão convencional (MAP-C).

## 3.2 Objetivos específicos

- Verificar a estabilidade da potência do laser e da frequência do *chopper* em função do tempo.
- Desenvolver um método para medições de sinal fototérmico em função do tempo para quantificar água em soluções aquosas de etanol.
- Aplicar a metodologia para medições de sinal fototérmico em função do tempo em amostras de etanol hidratado combustível (EHC).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### 4.1 Aparato experimental

As medições de sinal fototérmico em função do tempo permitem avaliar o efeito do tempo na determinação do teor de água em amostras. O método consiste na utilização do aparato experimental (Figura 12), composto por um diodo laser (a), modulador mecânico (*chopper*) (b), lente convergente (c), câmara de líquidos (d), medidor de potência (e), amplificador (*lock-in*) e um computador. O princípio de funcionamento do aparato experimental foi descrito na Subseção 2.6.1.



Figura 12 – Foto ilustrativa do aparato experimental.

A amostra de interesse é acondicionada no interior da câmara de líquidos. Os dados de sinal fototérmico podem ser coletados ao longo do tempo através de um *software* (Apêndice A) de aquisição e salvamento de dados, que foi desenvolvido para coletar informações em diferentes unidades de tempo a critério do pesquisador. Desse modo, ao final da análise é gerado um arquivo (.txt) contendo os dados aquisicionados no intervalo de tempo selecionado.

## 4.2 Estabilidade da potência do laser

As medições da potência do laser operando em 1450 nm *versus* tempo foram realizadas com o propósito de avaliar a estabilidade temporal uma vez que o laser permaneceria ligado por um longo período de tempo durante os experimentos. A potência do laser foi registrada por um medidor de potência (*Newport*, 1918-C) durante 5 h, e os valores foram anotados em intervalos de 5 min.

Um esquema da configuração do aparato experimental está representado na Figura 13. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Figura 13 – Esquema do arranjo experimental utilizado para monitorar a potência do laser.





## 4.3 Estabilidade da frequência do modulador mecânico (chopper)

A estabilidade da frequência do modulador mecânico (Stanford Research Systems, SR540), associado ao amplificador *lock in*, em função do tempo foi também avaliada durante 5 h, anotando manualmente os valores de frequência em intervalos de 5 min. Os experimentos foram realizados em triplicata. A Figura 14 exibe um esquema do arranjo experimental.



**Figura 14** – Esquema do arranjo experimental utilizado para monitorar a frequência do *chopper*.

Fonte: Autor.

## 4.4 Preparo de soluções aquosas de etanol e o método de adição de padrão convencional

As soluções aquosas de etanol foram preparadas através da relação entre as massas dos componentes. Estabeleceu-se para a solução mãe uma concentração de 7,5% (m/m) de água, já que este é o valor máximo permitido pela ANP no EHC. Primeiramente, pesou-se a quantidade de água e em seguida a de etanol P.A – ACS (Dinâmica, 99,8 % pureza)., usando uma balança semi-analítica. A solução-mãe foi então transferida para um recipiente com tampa, sendo agitada e dividida em 13 frascos âmbar contendo aproximadamente 14,5 g, as massas dos líquidos nos frascos foram determinadas por meio de uma balança analítica (E-42B Gibertini). As adições de água foram feitas em frascos diferentes, contendo o primeiro, somente uma alíquota da solução-mãe, o segundo, a solução-mãe e 0,1 g ( $\Delta m$ ) de água, o terceiro, a solução-mãe e 0,2 g ( $2\Delta m$ ) de água, e assim, sucessivamente, até completar 12 adições de água, conforme representado na Figura 15.





Fonte: Autor.

## 4.5 Amostras de etanol hidratado combustível (EHC)

A amostra de EHC foi coletada em um posto de combustível localizado na cidade de Campo Grande-MS. A amostra foi dividida em 13 frascos âmbar contendo alíquotas com aproximadamente 14,5 g. Em seguida, fez-se adições de água, utilizando balança analítica nos diferentes frascos contendo as alíquotas de etanol combustível, seguindo o procedimento descrito na Seção 4.4 (Figura 14).

Figura 16 – Esquema do preparo da amostra de EHC e das adições de água.



#### 4.6 Medições de sinal fototérmico

## 4.6.1 Método de adição de padrão (MAP-C)

O aparato experimental exibido na Figura 12 foi ligado 40 min antes do início dos experimentos. Cada solução foi agitada manualmente e acondicionada no interior da câmara de líquidos, sendo que a duração de cada medição é de aproximadamente 1 min. Após medir os respectivos sinais fototérmicos de todas as soluções, mediu-se o sinal fototérmico do etanol. Os dados fornecidos pelo *lock-in* foram registrados manualmente. A câmara de líquidos foi seca com papel absorvente para troca de amostra. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

## 4.6.2 Método de adição de padrão em função do tempo (MAP-CT)

O aparato experimental foi ligado 40 min antes do início das medições. Antes de ser acondicionada no interior da câmara de líquidos, cada solução foi agitada manualmente. As medições foram realizadas intercalando as soluções aquosas de etanol com alíquotas de etanol P.A. (*background*). A medição do sinal fototérmico de cada amostra durou 60 min, totalizando

aproximadamente 30 h de experimento. Os dados fornecidos pelo *lock-in* (sinal fototérmico, fase e frequência) foram coletados de 1 em 1 min automaticamente, através de um *software* de aquisição e salvamento de dados desenvolvido para este propósito (Apêndice A). A cada substituição de amostra, a câmara de líquidos foi seca com papel absorvente. Os experimentos foram realizados em triplicata.

#### 4.7 Titulação coulométrica de Karl Fischer

A titulação coulométrica tem sido utilizada para determinar pequenas quantidades de água (10 µg a 200 mg). Por esse motivo, torna-se necessário a diluir amostras com frações maiores de água para diminuir tempo de análise e/ou evitar que a capacidade de quantificar água do reagente de Karl Fischer seja excedida, levando a resultados incorretos (BRUTTEL; SCHLINK, 2003). Para diluição da amostra, pesou-se em balão volumétrico, 1 mL de EHC em balança de analítica. O volume foi completado para 10 mL com metanol P.A., em seguida, a mistura foi agitada manualmente. Então, para quantificação da água, 1 mL da solução, preparada previamente, foi pesada e injetada no titulador contendo o reagente de Karl Fischer. Cada análise teve duração de aproximadamente 5 min. O experimento foi realizado em triplicata.

A quantificação de água foi realizada no Laboratório de Combustíveis (Labcom) localizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul usando um titulador de Karl Fischer coulométrico (KEM, MKC-610) (Figura 17).

Figura 17 – Foto ilustrativa do titulador coulométrico de Karl Fischer.



Fonte: Autor.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 5.1 Análise da estabilidade da potência do laser e da frequência do chopper

No trabalho de Omido (2014) está relatado a montagem da câmara fototérmica bem como um do estudo referente a otimização das posições dos componentes do aparato experimental. No referido trabalho, demonstrou-se a dependência do sinal fototérmico com o alinhamento óptico, sendo que o pesquisador avaliou parâmetros tais como, a distância da câmara de líquidos em relação ao dispositivo laser, a inclinação (ângulo) do feixe laser em relação a janela da câmara, assim como mudança no material que constitui a parte traseira da câmara de líquidos. Ainda no trabalho de Omido (2014) foi analisado a dependência do sinal fototérmico com a potência do laser, a frequência do *chopper* e a temperatura da amostra líquida. Os resultados obtidos mostram que, adotando uma potência de 340 mW, frequência de 18 Hz e temperatura da amostra em torno de 24 °C, foi possível discriminar diferentes concentrações de água em EHC a partir de medições fototérmica aliadas ao método de calibração.

Por sua vez, Fernandes (2016), que adotou o método de adição de padrão para quantificar água em EHC, também investigou a influência da distância da janela da câmara fototérmica em relação a posição de saída do feixe laser, constatando que a distância que possibilita o máximo sinal fototérmico foi de 21 cm.

A configuração experimental adotada por Fernandes (2016) foi mantida durante a execução do presente trabalho, porém, como a proposta de medições de sinal fototérmico em função do tempo não foi abordada nas pesquisas de Omido (2014) e Fernandes (2016), examinamos, se durante um longo período de tempo operação, a potência do laser e a frequência do chopper permaneciam inalterados.

#### 5.1.1 Potência do laser

A figura 18 exibe a potência do laser utilizado nos experimentos fototérmicos em função do tempo.

**Figura 18** – Potência do laser *vs*. Tempo (Barras de erro= SD.t<sub>N-1(95%)</sub> para N=3 e P=0,05)



Fonte: Autor.

Os dados apresentados na Figura 18 foram utilizados para calcular a variação ( $\Delta$ ) da potência do laser durante o período de 300 min (equação 3).

$$\Delta = \frac{A-B}{A} \tag{3}$$

Sendo A o maior valor da potência obtido a partir da média das triplicatas, e B o menor valor da potência adquirido da mesma forma. Os resultados indicam que, durante um período de 300 min, a potência do laser permaneceu praticamente constante ( $\Delta \sim 5,4$ %).

## 5.1.2 Frequência do chopper

De acordo com os estudos feitos anteriormente por Omido (2014) a estabilidade do sinal fototérmico é obtida usando uma frequência de 18 Hz. Frequências maiores que 18 Hz diminuem o sinal fototérmico, dificultando a quantificação de água nas soluções aquosas de etanol, já frequências menores que 18 Hz produzem instabilidade temporal do sinal fototérmico. Portanto, a frequência do *chopper* adotada em todos os experimentos aqui relatados foi mantida em 18 Hz. A estabilidade da frequência do *chopper* ao longo de 300 min ( $\Delta \sim 0,2\%$ ), calculada através da equação 3, é demonstrada na Figura 19, contribuindo para a constância do sinal fototérmico durante a realização das medições.



**Figura 19** – Frequência do *chopper vs.* tempo (Barras de erro= SD.t<sub>N-1(95%)</sub> para N=3 e P=0,05).

Fonte: Autor.

## 5.2 Desenvolvimento da metodologia

A proposta inicial foi determinar a concentração de água na solução-mãe contendo 7,5 % m/m de água. Para isso, executamos as medições das soluções aquosas de etanol na câmara fototérmica seguindo as mesmas etapas da metodologia (MAP-C) adotada por Fernandes (2016). Esta metodologia consistia em medir primeiramente as soluções aquosas de etanol com diferentes concentrações de água (adições), e por último, uma alíquota de etanol P.A, utilizada como valor de referência. Contudo, as medições do sinal fototérmico ao invés de serem feitas em um dado tempo para uma dada amostra, como proposto por Fernandes (2016), foram conduzidas ao longo de 60 min, sendo o sinal fototérmico das soluções registrados a cada 1 min pelo *software* de aquisição. Assim, temos 60 sinais fototérmicos; uma curva para cada solução contendo um determinado teor de água (adição) (Figura 20).



Do mesmo modo, medimos o sinal fototérmico da alíquota de etanol P.A. em função do tempo (Figura 21).

Figura 21 – Sinal fototérmico da alíquota de etanol P.A. em função do tempo.



Efetuada as medições de todas as soluções, incluindo a alíquota de etanol P.A., pode-se então subtrair os sinais fototérmicos das soluções, pelo sinal do etanol P.A. e, assim, obter os sinais fototérmicos associados as diferentes concentrações de água presentes nas soluções, para cada minuto avaliado (Figura 22).

**Figura 22** – Sinal fototérmico em função do tempo das soluções aquosas de etanol contendo diferentes concentrações de água (adições), descontado o sinal fototérmico do etanol P.A. A solução sem adição (solução-mãe) contém 7,5% m/m de água)



Em seguida, calculou-se a concentração de água na solução-mãe (amostras-referência) através das respectivas equações da reta provenientes dos gráficos de sinal fototérmico em função da concentração (adição), seguindo o procedimento descrito na Subseção 2.6.2. Assim, os dados coletados permitiram determinar a concentração de água na solução-mãe associada a sinais fototérmicos coletados a cada 1 min, porém, para fins de análise foram escolhidos os intervalos de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Para cada tempo selecionado na plotagem dos

gráficos foi calculada a concentração estimada de água e seu respectivo desvio padrão ( $SD_{MAP}$ ) relacionado a uma dada solução-mãe. O desvio padrão (SD) é uma medida estatística que indica o agrupamento de um conjunto de dados em torno do seu valor médio, e é calculado de acordo com a Equação 4 (HARRIS, 2008).

$$SD = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 / (N - 1)}$$
(4)

SD representa o desvio padrão amostral;  $\sum_i$  refere-se a somatória dos valores que constitui cada variável ( $x_i$ ) subtraído do valor médio dos dados obtidos ( $\bar{x}$ ). *N* equivale aos graus de liberdade relacionados aos dados (HARRIS, 2008). Contudo, para o método de adição de padrão (MAP) utiliza-se o desvio padrão distinto do apresentado pela Equação 4. A Equação 5 mostra a fórmula para o cálculo do desvio padrão relacionado ao MAP intitulado por Fernandes (2016) de SD<sub>MAP</sub>, e que será empregue para os cálculos do MAP-CT.

$$SD_{MAP} = \sqrt{\frac{\sum_{i}(y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}}$$
(5)

 $\sum_i$  representa a somatória dos valores que compõe o eixo das ordenadas no gráfico  $(y_i)$  subtraído pelo valor  $\hat{y}_i$ , correspondente a distância do ponto  $y_i$  até a reta estabelecida na regressão linear. Os valores de concentração estimada (x) foram obtidos a partir da equação da reta, quando y = 0 e utilizando os coeficientes linear (a) e angular (b) foi possível calcular a concentração de água contida no frasco sem adição em cada tempo selecionado. Esses valores e seus respectivos SD<sub>MAP</sub> para a solução em diferentes tempos estão apresentados na Tabela 7.

Tempo (min)	Equação da reta (y = a + bx)	Concentração estimada (% m/m)	SD <sub>MAP</sub> (% m/m)
1	0,28307 + 0,0354x	8,0	<u>± 1</u>
5	0,28042 + 0,03613x	7,8	<u>± 0,9</u>
10	0,28046 + 0,03563x	8	<u>±</u> 1
20	0,29334 + 0,03502x	8,4	± 0,8
30	0,28033 + 0,03537x	7,9	± 0,9
40	0,27914 + 0,03356x	8	<u>±</u> 1
50	0,28289 + 0,03425x	8	<u>±</u> 1
60	0,28359 + 0,03462x	8	<u>+</u> 1

**Tabela 7** – Equação da reta, concentração e  $SD_{MAP}$  para solução-mãe calculados em diferentes tempos de monitoramento do sinal fototérmico.

Fonte: Autor.

A Tabela 7 mostra que concentrações estimadas de água na solução-mãe em diferentes tempos de monitoramento ficaram em torno de 8,0 % (m/m), embora, normalmente, a solução-mãe contenha 7,5 % (m/m). Por sua vez, um desvio padrão em torno de 1 % (m/m) foi verificado, apontando que a concentração de água na solução-mãe está entre 7 a 9 % (m/m). Destaca-se nesse ponto que eram necessárias 15 h de experimento para medição completa de um conjunto de amostra de forma que as medições, para um mesmo conjunto de soluções não foram realizadas em um mesmo dia. Ademais, o etanol utilizado como amostra de referência foi medido somente após concluída as medições das soluções, logo esse fator pode influenciar tanto o valor médio quanto o desvio padrão.

Este fato nos levou a reestruturar a metodologia proposta inicialmente, visando a obtenção de melhores resultados, tanto de concentração estimada quanto de desvio padrão, portanto optamos por refazer as medidas em função do tempo, porém, desta vez, medindo o sinal fototérmico de uma alíquota de etanol P.A. intercalada às soluções aquosas de etanol. Assim, avaliamos se haviam mudanças no sinal fototérmico da alíquota de etanol utilizado como referência tanto ao longo do dia como em dias diferentes, e também o impacto das possíveis alterações no sinal do etanol nos resultados de concentração de água e desvio padrão.

Para a realização deste experimento, utilizamos aproximadamente 14,5 g de etanol P.A. mantido em frasco âmbar, e este foi reutilizado durante todo o período de medições, totalizando 14 medições para a alíquota de etanol P.A. ao final do experimento. As medições não foram executadas todas em um mesmo dia, visto que o tempo de duração total do experimento de 15 h aumentou para aproximadamente 28 h (levando em consideração que o aparato experimental foi ligado 40 min antes do início do experimento).

Com o conjunto de 14 curvas de sinal fototérmico em função do tempo (utilizando alíquota de etanol P.A.), obteve-se primeiramente uma média de todas as curvas de etanol em função do tempo e esta curva de sinal fototérmico médio foi subtraída das curvas de sinal fototérmico das soluções contendo diferentes concentrações de água. Em seguida, obteve-se o gráfico do sinal fototérmico da solução aquosa em 1 e 60 min em função da concentração (Figuras 23 e 24, respectivamente) a fim de se calcular a concentração estimada de água presente na solução-mãe.

**Figura 23** – Sinal Fototérmico no tempo de 1 min *vs*. concentração de água em cada adição. O sinal fototérmico médio do etanol P.A. (medições intercaladas) foi subtraído dos sinais fototérmicos das soluções aquosas de etanol.



**Figura 24** – Sinal Fototérmico no tempo de 60 min *vs*. concentração de água em cada adição. O sinal fototérmico médio do etanol P.A. (medições intercaladas) foi subtraído dos sinais fototérmicos das soluções aquosas de etanol.



I onte. Mutor.

A partir dos dados mostrados nas Figuras 23 e 24, calculamos a concentração de 6,8  $\pm$  1,0 % (m/m) de água na solução-mãe para 1 min e de 7,0  $\pm$  1,0 % (m/m) para 60 min. Portanto, o desvio padrão não melhorou em relação às medições realizadas anteriormente, i.e., o monitoramento do sinal fototérmico do etanol P.A. de forma intercalada com a medição da solução aquosa, e a adoção de uma curva média do sinal do etanol não alterou o valor do desvio padrão.

Alternativamente, para determinar a concentração de água na amostra-mãe, as curvas do sinal fototérmico do etanol P.A., as quais foram medidas antes das soluções aquosas de etanol, foram subtraídas das curvas fototérmicas associadas as soluções aquosas medidas de forma subsequente. Figuras 25 e 26 apresentam o sinal fototérmico em 1 e 60 min em função da concentração de água (adição) para um dado conjunto de soluções.

**Figura 25** – Sinal Fototérmico em 1 min *vs.* concentração de água em cada adição. O sinal fototérmico do etanol P.A. medido imediatamente antes de uma dada solução foi subtraído do sinal fototérmico da referida solução aquosa.



**Figura 26** – Sinal Fototérmico em 60 min *vs*. concentração de água em cada adição. O sinal fototérmico do etanol P.A. medido imediatamente antes de uma dada solução foi subtraído do sinal fototérmico da referida solução aquosa.



Uma concentração estimada de água, em 7,5  $\pm$  1 % (m/m) para o tempo de 1 min foi obtida por meio dos dados exibidos na Figura 25. O desvio padrão apresentou o mesmo valor observado anteriormente. Já para o tempo de 60 min, calculamos a concentração de 8,4  $\pm$  0,6

% (m/m) (Figura 26); Apesar do desvio padrão ter diminuído, o valor estimado da concentração de água na solução-mãe se distanciou do valor esperado.

Por sua vez, avaliamos a utilização da curva média do sinal fototérmico do etanol P.A. calculada a partir das curvas obtidas antes e após a medição de cada solução aquosa de etanol. Assim, cada curva média obtida foi subtraída do sinal fototérmico da respectiva solução nos diferentes intervalos de tempo. Figuras 27 e 28 exibem o sinal fototérmico em função da concentração de água (adição) em 1 e 60 min. A concentração estimada de água para o tempo de 1 min é de 7,3  $\pm$  0,8 % (m/m) e 7,9  $\pm$  0,7 % (m/m) para o tempo de 60 min. Os valores para concentração estimada de água estão em torno do valor nominal e os valores de desvio padrão continuam em torno de 1 % (m/m).

**Figura 27** – Sinal fototérmico em 1 min *vs.* concentração de água em cada adição. O sinal fototérmico médio do etanol P.A. medido antes e depois da medição da respectiva solução foi deduzido do sinal fototérmico da referida solução aquosa.



Fonte: Autor.

**Figura 28** – Sinal fototérmico em 60 min *vs.* concentração de água em cada adição. O sinal fototérmico médio do etanol P.A. medido antes e depois da medição da respectiva solução foi deduzido do sinal fototérmico da referida solução aquosa.



No sentido de identificar procedimentos que pudessem estar prejudicando a determinação da concentração de água na solução-mãe, plotamos os sinais fototérmicos da alíquota de etanol P.A. reutilizada 14 vezes nos experimentos (Figura 29).

**Figura 29** – Sinal fototérmico em função do tempo de uma alíquota de etanol P.A. que foi reutilizada 14 vezes.



Fonte: Autor.

Observamos que o sinal fototérmico do etanol aumentou gradativamente durante a execução dos experimentos. A diferença no sinal fototérmico entre a primeira medição e a última foi de 0,06 mV. Esse comportamento indicou alteração na amostra de etanol ao longo dos experimentos. Como o sinal fototérmico é dependente da quantidade de água presente na amostra, esse resultado é um indicativo de absorção de água pela alíquota de etanol utilizada como padrão.

Um novo experimento foi executado para, verificar se a reutilização da alíquota de etanol P.A. repetidas vezes seria o fator responsável pelo aumento observado no valor do sinal fototérmico do etanol P.A. (Figura 29). O experimento foi feito utilizando um lote de soluções aquosas de etanol P.A. de concentração nominal 7,5 % (m/m) de água. Cada amostra foi analisada na câmara fototérmica durante o período de 60 min, sendo que cada medição de solução aquosa foi intercalada com uma nova alíquota de etanol P.A., retirada diretamente do frasco de origem. Portanto, nenhuma alíquota de etanol foi reutilizada. Ao final do experimento, as 14 curvas obtidas das alíquotas de etanol em questão (Figura 30).





Fonte: Autor.

Figura 30 indica que as alíquotas que não foram reutilizadas, além de apresentarem o mesmo perfil, não exibem o comportamento de aumento sistemático do sinal fototérmico exibido na Figura 29. Portanto, concluímos que a alíquota de etanol não poderia ser reutilizada ao longo dos experimentos.

Em suma, com todos os experimentos e os resultados obtidos ao longo do período de desenvolvimento da metodologia, optamos pela metodologia de medições de sinal fototérmico em função do tempo a ser executada da seguinte forma: (i) as amostras (soluções aquosas de etanol P.A. e o etanol P.A.) seriam analisadas na câmara fototérmica durante 60 min; (ii) as alíquotas de etanol não seriam reutilizadas durante o experimento; (iii) as medições de sinal fototérmico seriam conduzidas intercalando alíquotas de etanol com as soluções aquosas; (iv) as medições não deveriam ser realizadas com pausas de um dia para o outro, ou seja, os experimentos com um lote de soluções deveriam ser realizados de maneira contínua a fim de preservar as mesmas condições experimentais; (v) utilizaríamos a curva média do sinal fototérmico do etanol P.A. calculada a partir das curvas obtidas antes e após a medição de cada solução aquosa de etanol nos cálculos de quantificação do teor de água.

#### 5.3 Solução aquosa de etanol com concentração nominal de 7,5 % (m/m)

Com a metodologia para as medições de sinal fototérmico em função do tempo definida (MAP-CT), preparou-se então três novos lotes de soluções aquosas de etanol com concentração nominal de 7,5 % (m/m) de acordo com metodologia descrita na subseção 4.4. A análise de cada lote teve a duração de aproximadamente 30 h, sem interrupção. A Figura 31 apresenta os gráficos de sinal fototérmico em função da concentração de água em cada adição em 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min.

**Figura 31** – Sinal fototérmico em função da concentração de água em cada adição realizada em soluções aquosas de etanol e obtidos através de medições em função do tempo, plotados nos tempos de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. (Barras de erro =  $SD.t_{N-1(95\%)}$  para N=3 e P=0,05)



Fonte: Autor.

A partir dos dados exibidos na Figura 31, calculamos a concentração estimada de água com seu respectivo desvio padrão ( $SD_{MAP}$ ) (equação 5) para cada tempo escolhido. A qualidade da regressão linear pode ser medida pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (SKOOG, HARRIS, 2008). A sensibilidade de um método é uma medida da sua capacidade em discriminar pequenas variações na concentração do analito, também é um meio de determinar a habilidade de responder de forma confiável às variações de concentração, e foi calculado para os tempos escolhidos nesta metodologia (SKOOG, HARRIS, 2008). O limite de detecção (LD) expressa a menor quantidade que um analito presente numa amostra pode ser detectado de forma confiável. O LD pode ser calculado multiplicando-se a razão entre o desvio padrão do coeficiente linear (SD<sub>a</sub>) e a inclinação da reta (b) por uma constante *k* equivalendo a 3 (equação 6) (SKOOG, HARRIS, 2008).

$$LD = \left(\frac{SD_a}{b}\right) \times 3 \tag{6}$$

Para determinar, no entanto, a menor concentração de analito presente na amostra com um nível aceitável de precisão utilizamos o limite de quantificação (LQ). O procedimento para se obter o LQ é semelhante ao cálculo do LD, no entanto o valor da constante k é 10 (equação 7) (SKOOG, HARRIS, 2008).

$$LQ = \left(\frac{SD_a}{b}\right) \times 10 \tag{7}$$

A tabela 8 apresenta os valores obtidos para a concentração estimada de água presente na amostra, o  $SD_{MAP}$ ,  $R^2$ , sensibilidade, LD e LQ em cada tempo selecionado para análise.

Tempo (min)	Concentração estimada (% m/m)	SD <sub>MAP</sub> (% m/m)	R <sup>2</sup> (%)	Sensibilidade (mV / % m/m)	LD (% m/m)	LQ (% m/m)
1	8,2	0,7	99,28	0,0348	0,3537	1,1790
5	8,1	0,5	99,52	0,0358	0,2766	0,9219
10	8,3	0,3	99,83	0,0350	0,1695	0,5650
20	8,0	0,2	99,92	0,0355	0,1132	0,3775
30	8,0	0,3	99,85	0,0362	0,1579	0,5265
40	8,3	0,2	99,92	0,0348	0,1170	0,3899
50	8,3	0,3	99,85	0,0356	0,1590	0,5302
60	8,2	0,4	99,72	0,0350	0,2178	0,7261
			Easter A.			

Tabela 8 – Concentração estimada,  $SD_{MAP}$ ,  $R^2$ , sensibilidade, LD e LQ de soluções aquosas de etanol obtidos através de medições do sinal fototérmico em função do tempo.

Fonte: Autor.

Para todos os tempos escolhidos, a concentração estimada de água na solução-mãe permaneceu em torno de 8,2 % (m/m), um valor ligeiramente maior do que a concentração nominal de água.

Absorção de água pela solução ou mesmo a evaporação da solução não podem ser descartadas, apesar de termos tomado as devidas precauções para evitá-la, como a utilização de batoques de plástico nos frascos. Ademais, o tempo de armazenamento das soluções pode também influenciar nos resultados de forma que, é preferível que as amostras sejam analisadas logo após o preparo. Contudo, durante a realização dos experimentos relatados nessa seção, ocorreu o descolamento do cristal da câmara de líquidos. Assim, tivemos que reparar a câmara de líquidos, procedimento que demandou aproximadamente 20 dias.

Posteriormente, as soluções-mãe de etanol preparadas em laboratório foram submetidas à titulação coulométrica de Karl Fischer para determinação do teor de água. A concentração de água obtida foi de 8,8  $\pm$  0,3 % (m/m). Portanto, a concentração de água nas soluções estava acima de 8,0 % (m/m) de forma que, tanto o valor obtido pelo MAP-CT quanto aquele verificado por meio da titulação de Karl Fischer se mostram em conformidade.

### 5.4 Análise da amostra de etanol hidratado combustível (EHC)

Todos os experimentos foram realizados utilizando amostras em triplicata conforme explicitado na seção 4.5. Após a coleta de amostra de EHC em um posto de combustível na cidade de Campo Grande-MS, a amostra foi dividida em alíquotas de aproximadamente 14,5 g e foram feitas as adições de água ( $\Delta = 0,1$  g). Em seguida, empregou-se a metodologia

desenvolvida neste trabalho baseada em medições em função do tempo (MAP-CT). Além disso, o MAP-C foi utilizado para quantificar o teor de água na amostra EHC. A titulação coulométrica de Karl Fischer também foi aplicada nesta amostra, objetivando a comparação dos métodos.

A Figura 32 expõe os sinais fototérmicos em função da concentração de água em cada adição nas amostras de EHC, adotando o MAP-CT. Os intervalos de tempos escolhidos para avaliação foram os mesmos adotados anteriormente (Seção 5.3), i.e., 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min.

**Figura 32** – Sinal fototérmico em função da concentração de água em cada adição em amostras de etanol combustível. Dados extraídos das curvas de sinal fototérmico em função do tempo. (Barras de erro =  $SD.t_{N-1(95\%)}$  para N=3 e P=0,05).



Fonte: Autor.

A Tabela 9 mostra a concentração estimada e desvio padrão associado (equação 5), R<sup>2</sup>, sensibilidade do método, assim como o LD e LQ para a amostra de EHC avaliada. A concentração estimada de água corrobora com o valor esperado, que deve estar em torno de 7,5 % (m/m) (limite máximo de água em EHC, estabelecido pela ANP). Os valores de desvio padrão apresentam uma tendência de diminuição em função do tempo de análise da amostra. Notamos também a propensão dos valores de LQ a diminuir em função do tempo de monitoramento. Já o LD, apesar de se apresentar alto, em torno de 0,3 % (m/m) para o tempo de 1 e 5 min, permanece constante em torno de 0,1880 % (m/m).

**Tabela 9** – Concentração estimada de água,  $SD_{MAP}$ ,  $R^2$ , sensibilidade, LD e LQ da amostra de etanol combustível. Valores determinados a partir do MAP-CT.

Tempo (min)	Concentração estimada (% m/m)	SD <sub>MAP</sub> (% m/m)	R <sup>2</sup> (%)	Sensibilidade (mV / % m/m)	LD (% m/m)	LQ (% m/m)		
1	7,4	0,6	99,28	0,0359	0,3522	1,1740		
5	7,2	0,6	99,43	0,0359	0,3145	1,0482		
10	7,3	0,5	99,61	0,0352	0,2597	0,8656		
20	7,3	0,2	99,88	0,0362	0,1411	0,4703		
30	7,5	0,4	99,74	0,0353	0,2127	0,7089		
40	7,4	0,3	99,80	0,0366	0,1844	0,6146		
50	7,5	0,3	99,84	0,0366	0,1666	0,5554		
60	7,4	0,2	99,89	0,0364	0,1318	0,4395		
Existen A dam								

Fonte: Autor.

O sinal fototérmico das mesmas amostras EHC com diferentes adições de água em função da concentração de água, de acordo com o MAP-C, são exibidos na Figura 33.

**Figura 33** – Sinal fototérmico *vs.* concentração de água em cada adição em EHC, segundo MAP-C (Barras de erro = SD. $t_{N-1(95\%)}$  para N=3 e P=0,05).



Fonte: Autor.

Através da equação da reta obtida pelo gráfico acima (Figura 33) foi possível calcular a concentração estimada de água presente na amostra de EHC. A Tabela 10 mostra, além do valor da concentração estimada de água, a sensibilidade do método, o  $R^2$  e os valores de LD e LQ.

Tabela 10 – Concentração estimada de água,  $SD_{MAP}$ ,  $R^2$ , sensibilidade, LD e LQ da amostra de etanol combustível obtidos através do MAP-C.

Concentração estimada (% m/m)	SD <sub>MAP</sub> (% m/m)	R <sup>2</sup> (%)	Sensibilidade (mV / % m/m)	LD (% m/m)	LQ (% m/m)	
7,1	0,2	99,91	0,0368	0,1260	0,4200	
Fonte: Autor.						

Os valores de concentração estimada de água em EHC via MAP-CT (1 min) e MAP-C foram de 7,4  $\pm$  0,6 % (m/m) e 7,1  $\pm$  0,2 % (m/m).

O método padrão recomendado pela ANP para determinação do teor de água em etanol combustível foi executado na amostra de EHC utilizada neste trabalho, resultando em uma concentração de água de  $7,3 \pm 0,3 \%$  (m/m). Esse resultado indica que o método desenvolvido e aplicado neste trabalho (MAP-CT) está de acordo com os resultados obtidos tanto pelo método MAP-C quanto pelo método-padrão atualmente adotado.

Considerando os dados obtidos na Tabela 9, referente ao MAP-CT, e fazendo uma comparação com os valores da Tabela 10, relativo ao MAP-C, concluímos que a sensibilidade do método não é alterada drasticamente como resultado da realização das medições em função

do tempo. Porém, observamos que o desvio padrão e o LQ diminuem em relação ao tempo de análise da amostra no MAP-CT, contudo, os valores obtidos após 60 min de análise se assemelham aos adquiridos pelo MAP-C.

## 6 CONCLUSÃO

A metodologia denominada MAP-CT estimou satisfatoriamente a concentração de água nas soluções aquosas de etanol, pois os valores se aproximaram daquele obtido pela titulação coulométrica de Karl Fischer. O MAP-CT apresentou resultados para o teor de água em EHC similares aos obtidos pela técnica recomendada pela ANP, titulação de Karl Fischer, e também se aproximaram da resposta obtida através do MAP-C. Além disso, verificou-se uma diminuição no desvio padrão e LQ da água em função do tempo de análise via MAP-CT. Portanto, a metodologia proposta é capaz de quantificar água em etanol combustível em função do tempo.

## REFERÊNCIAS

ADMINISTRATION, U. S. E. I. Gasoline Explained – Gasoline and the environment. Disponível em:

<a href="http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=gasoline\_environment">http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=gasoline\_environment</a>> Acesso em: agosto de 2017.

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohol and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in energy and combustion Science**. v. 33, p. 233-271, 2007.

ATKINS, P. JONES, L. **Princípios de química:** questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

AZUAGA, D. **Danos ambientais causados por veículos leves no Brasil**. 2000. 168 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2000.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Dados estatísticos. Disponível em: <a href="http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos">http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos</a> Acesso em: Abril de 2018.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N° 19 de 15 de Abril de 2015.

BROWN, R. J. C. ROBERTS, M. R. MILTON, M. J. T. Systematic error arising from 'Sequential' Standart Addition Calibrations: Quantification and correction. **Analytica Chimica Acta.** v. 587, p. 158-163, 2007.

BRUTTEL, P. SCHLINK, R. **Water Determination by Karl Fischer Titration.** Herisau, Switzerland: Methrom Ltd. 2003. *passim*.

BUENO, L. PAIXÃO, T. R. L. C. A chopper interdigitated electrode and chemometrical tools used for the discrimination of the adulteration of etanol fuel with water. **Talanta.** v. 87, p. 210-215, 2011.

CABANE, B. VUILLEUMIER, R. The physics of liquid water. **Comptes Rendus Geoscience**. v. 337, p. 159-171, 2005.

CARNEIRO, H. S. P. et al. Determination of etanol fuel adulteration by metanol using partial least-squares models based on Fourier transform techniques. **Energy & Fuels**. v. 22, p. 2767-2770, 2008.

CEDERGREN, A. Coulometric trace determination of water by using Karl Fischer reagente and potentiometric end-point detection. **Talanta.** v. 21, p. 367-375, 1974.

DIAS, M. O. S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. 2008. 282 f. Dissertação (mestrado) – Universidade de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, São Paulo, 2008.

CLAPP, L. B. **Química do grupo OH.** Tradução por Angélica Ambrogi, Nagib Chaib e Alaôr Ferreira. São Paulo: ed. Edgard Blucher LTDA, 1969. 133 p. Tradução de: The chemistry of the OH group.

EYIDOGAN, P. et al. Impacto f alcohol-gasoline fuel blends on the performance and combustion characteristics of na SI engine. **Fuel**. v. 89, p. 2713-2720, 2010.

EYRE, N. J.; et al. Fuel and location effects on the damage costs of transport emissions. **Journal of Transport Economics and Policy**. v. 31, p. 5-24, 1997.

FERNANDES, C. V. **Avaliação do método de adição de padrão aliado a uma câmara fototérmica para a quantificação de água em etanol**. 2016. 103 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Instituto de Química, Campo Grande, 2016.

FIGUEIREDO, M. K.-K. et al. Biofuel etanol adulteration detection using na ultrasonic measurement method. **Biofuel**. v. 91, p. 209-212, 2012.

FUJIWARA, E. et al. Real-time optical fibre sensor for hydro-alcoholic solutions. **Measurement Science and Technology**, Bristol, v. 21, p. 1-5, 2010.

HARRIS, C. Determination of water. Talanta. v. 19, p. 1523-1547, 1972.

HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

MAGALHÃES, J. P. A.; KUPERMAN, N.; MACHADO, R. C.; **PROALCOOL uma** avaliação global. ed. Assessores Técnicos Ltda, 1991. p. 194.

MATSUBARA, K.; KAWATA, S.; MINAMI, S. A Compact surfasse plasmon resonance sensor for measurement of water in process. **Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 42, p. 1375-1379, 1988.

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.

National Instruments Corporation. Manual de Treinamento do LabVIEW Básico I. Nov. 2001. 338 p.

NELSON, D. L. COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2011. p. 43-44.

OMIDO, C. R. **Desenvolvimento de uma câmara fototérmica com transdutor transparente para monitoramento de água em etanol combustível**. 2014. 127 f. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2014.

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.

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.

OTT, J. B. GOATES, J. R. LAMB, J. D. Solid-liquid phase equilibria in water + ethylene glycol. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 4, p. 123-126, 1972.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Brooks Cole, 2008. p. 17-19.

PEYGHAMBARZADEH, S. M. et al. Experimental study of heat transfer enhancement using water/ethylene glycol based nanofluids as a new coolant for car radiators. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. v. 38, p. 1283-1290, 2011.

QU, R. et al. Adsorption kinetics and equilibrium of chopper from etanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**. v. 92, p. 204-210, 2012.

SANTANA, C. R. O aprofundamento das relações do Brasil com os países do Oriente Médio durante os dois choques do petróleo da década de 1970: um exemplo de ação pragmática. **Revista Brasileira de Política Internacional**. v. 49, p. 157-177, 2006.

SELVAM, C. et al. Convective heat transfer characteristics of water-ethylene glycol mixture with silver nanoparticles. **Experimental Thermal and Fluid Science**. v. 77, p. 188-196, 2016.

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.

SILVA, A. C. Metodologias analíticas para identificação de não conformidades em amostras de álcool combustível. 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

SOLOMON, B. D.; KRISHNA, K. The coming sustainable energy transition: History, strategies, and outlook. Energy Policy, London. v. 39, n. 11, p. 7422-7431, 2011.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Química Orgânica. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

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**, Amsterdam, v. 153, n. 1, p. 194-198, 2011.

Stanford Research Systems. Model SR530 Lock-in Amplifier. 2001. p. 82.

VOGEL, A. I. Análise Química Quantitativa. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. p. 386.

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, p. 175-184, 2001.

WAKISASA, A. et. al. Azeotropy of alcohol-water mixtures from the viewpoint of clusterlevel structures. **Journal of Molecular Liquids**. v. 160, p. 103-108, 2011.

WANG; M. L. WANG, J. T. CHOONG, Y. M. A rapid and accurate method for determination of metanol in alcoholic beverage by direct injection capillary gas chromatography. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 17, p. 187-196, 2004.

## APÊNDICE A – APLICATIVO DE AQUISIÇÃO E SALVAMENTO AUTOMÁTICO DE DADOS: INTERFACE DE USUÁRIO (PAINEL FRONTAL)



