

# Estudo da aplicabilidade de sensores ótico e de ultrassom na avaliação de misturas metanol-etanol

Marianne Sumie Kawano\*, Bárbara Rutyna Heidemann, Raquel dos Santos Rasia, Cesar Yutaka Ofuchi, Flávio Neves Junior, Lúcia Valéria Ramos de Arruda, José Luís Fabris, Marcia Muller

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba, PR, BR, 80230-901

\*ms.kawano@gmail.com; fone: +55-41-3310-4642; http://pessoal.utfpr.edu.br/fabris/laser

**Resumo** — A adulteração de combustíveis via adição de metanol em etanol é uma prática corrente difícil de ser detectada nos locais de abastecimento. Para evitar este crime, faz-se necessário o estudo e aplicação de novas tecnologias para determinação da qualidade desse combustível. Neste trabalho é apresentado um estudo da aplicabilidade de uma rede de período longo em cascata (CLPG) e técnicas de ultrassom para análises de misturas de etanol e metanol à temperatura de 20°C. Os resultados obtidos para cada sensor apresentaram a capacidade dos mesmos em detectar pequenas variações nas concentrações das amostras. Os sensores são capazes de detectar concentrações de metanol em etanol menores do que 0,27 (% v/v). Portanto, com esse estudo preliminar verificou-se a viabilidade do emprego tanto do sensor ótico quanto do sensor de ultrassom para a avaliação de amostras binárias produzidas pela mistura em diferentes proporções de metanol e etanol.

**Palavras-chaves** – Metanol, etanol, índice de refração, sensor ótico, sensor de ultrassom.

## I. INTRODUÇÃO

O etanol é amplamente empregado como combustível para automotores, acarretando uma série de vantagens, tais como a redução da dependência de combustíveis derivados do petróleo, a diversificação da matriz energética e, inclusive, a contribuição para diminuição dos impactos ambientais. Existem dois tipos de etanol combustível comercializados no Brasil, sendo estes: o hidratado (Álcool Etilíco Hidratado Combustível - AEHC), consumido em motores desenvolvidos para este fim, e o anidro (Álcool Etilíco Anidro Combustível - AEAC), o qual é misturado à gasolina, em proporções admissíveis dentro dos padrões de qualidade estabelecidos e sem prejudicar ou afetar o funcionamento dos motores. Para a comercialização do etanol combustível em suas diferentes aplicações é necessário que, em todo o território nacional, os diversos agentes econômicos que comercializam o produto sigam as instruções contidas na resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP n° 7/2011. Além disso, é necessário que o etanol combustível, tanto o anidro como o hidratado, esteja de acordo com as especificações contidas no regulamento técnico n° 3/2011 da ANP. Com o advento da tecnologia *flex-fuel* nos automóveis atuais, os quais podem ser abastecidos com álcool, gasolina ou qualquer mistura desses combustíveis, o consumo de álcool aumentou, e com isso o crime de adulteração tem se tornado mais expressivo, o qual pode ser identificado baseando-se nos

parâmetros definidos na Resolução ANP n.º 36/2007. Um tipo de adulteração comum é a substituição de parte do volume de etanol por metanol [1]. A resolução n° 7/2011 da ANP impõe como 1% (v/v) a quantidade máxima permitida de metanol em etanol; no entanto, existem relatos de adição de até 30% de metanol. Este tipo de fraude é de difícil detecção já que o etanol e o metanol são álcoois que apresentam características físico-químicas bastante similares. Ambos são solúveis em água, incolores e suas densidades são muito próximas: 0,7937 g/mL (etanol) e 0,7965 g/mL (metanol) à temperatura de 20 °C [2]. Essas semelhanças, juntamente aos baixos preços do metanol em relação ao etanol, são as principais causas da adulteração do AEHC com metanol no Brasil. Tais parâmetros contribuem para a miscigenação desses dois produtos sem que ocorra modificação expressiva no teor alcoólico do meio, dificultando a detecção pelos métodos convencionais de análise. Além disso, permite a diminuição do volume de etanol comercializado. Além dos problemas econômicos resultantes do uso ilegal do metanol, existem os riscos para a saúde da população. O metanol é altamente tóxico, podendo causar lesão temporária ou permanente na córnea e nos rins e, em casos mais graves, levar à morte. A alta solubilidade do metanol em água representa um agravante adicional, uma vez que este pode vir a contaminar esgotos e corpos hídricos e, em águas subterrâneas, sua biodegradabilidade poderá ocorrer entre um e dez dias [3,4].

No que diz respeito à determinação do teor de metanol em amostras de AEHC, as seguintes normatizações foram propostas recentemente para esse fim: ABNT NBR 16041 [5] e ASTM D5501 [6], as quais propõem o uso de cromatografia gasosa para determinação dos teores de metanol. Outras técnicas para a determinação de metanol em etanol, como espectroscopia por infravermelho próximo, de ressonância magnética nuclear e de absorção molecular já foram publicadas. Contudo, essas técnicas utilizam análises dispendiosas e complexas, exigindo mão de obra especializada e cálculos complexos que limitam sua aplicação prática [7,8,9]. Dispositivos em fibras óticas baseados em redes de período longo (LPG) foram recentemente propostos como sensores capazes de avaliar a qualidade de combustíveis [10, 11]. Para a avaliação do etanol combustível, foi proposto um sistema composto por um sensor ótico refratométrico baseado em uma rede de período longo e um sensor de ultrassom. A utilização conjunta dos dois sensores aliado ao emprego de redes neurais artificiais na classificação dos dados fornecidos

Apoio financeiro recebido das agências de fomento: CAPES, CNPq, FINEP, Fundação Araucária e ANP/MCT (PRH10 – UTFPR).

pelos sensores resolveu o problema de ambiguidade resultante do comportamento da mistura etanol-água permitindo a determinação da concentração das substâncias na mistura [12]. Sendo assim, tais sensores se apresentam como uma alternativa interessante na avaliação da qualidade do etanol combustível no que diz respeito não só a adição irregular de água como também a de metanol. Uma vez que a adulteração do etanol com metanol implica em consequências ambientais, econômicas e para a saúde humana, é desejável que existam métodos analíticos rápidos e de fácil aplicação para a detecção de adulteração. Além disso, é interessante que a avaliação possa ser realizada no local de distribuição em tempo real, não havendo a necessidade de um laboratório especializado. Trabalhos na literatura mostram que os sensores a fibra ótica baseados em rede de período longo vem ao encontro dessas necessidades [13,14,15].

Nesse trabalho são apresentados resultados preliminares obtidos com um sensor ótico baseado em CLPG e um sensor de ultrassom empregados na avaliação de amostras de etanol contendo metanol em diferentes proporções. Os sensores foram avaliados quanto a sua capacidade de determinação das concentrações das substâncias nas amostras.

## II. METODOLOGIA

Para o preparo das amostras foram utilizados álcool metílico (metanol) UV/HPLC com grau de pureza de 99,9% e álcool etílico (etanol) absoluto P.A. com 99,8%. Essas amostras foram preparadas utilizando-se duas buretas de 25 mL (resolução de 0,1 mL), cada uma contendo uma das substâncias em questão. Foram preparadas amostras com concentrações de 0% a 100% de metanol em etanol, com uma variação de concentração de 10% entre amostras. Logo após a preparação de amostras, seus índices de refração foram medidos a  $(20,0 \pm 0,5)$  °C com um refratômetro de Abbe (*Atago, DR-A1*, resolução de  $0,5 \times 10^{-4}$ ). Para cada amostra foram realizadas 30 medições em condições de repetibilidade.

A CLPG foi obtida a partir de uma LPG escrita por meio da técnica ponto a ponto, com exposição da fibra ótica à luz UV em 248 nm de um laser excímero KrF (*Coherent – Xantos XS*). A LPG foi gravada com 60 pontos e periodicidade de 400 µm em fibra fotossensível (*Nufern®*). Uma das extremidades da fibra foi clivada a uma distância de 4,0 cm da LPG e em seguida espelhada, constituindo uma CLPG com cavidade de 8 cm. O espectro da CLPG apresenta cerca de seis franjas de interferência, espaçadas de 4,0 nm. A CLPG foi então imersa em cada uma das amostras e seu espectro foi medido usando um LED (*Superlum, Pilot-2*) e um analisador de espectros óticos (*OSA - Anritsu, MS9710B* com  $\pm 5$  pm de estabilidade em comprimento de onda e 0,1 nm de resolução). A figura 1 mostra um diagrama esquemático do sistema experimental. As amostras foram colocadas em tubos de ensaio convencionais acomodados em um suporte de acrílico, sendo todo o conjunto mantido em banho térmico (*Lauda - Ecoline Staredition E200*, resolução de 0,01°C), o qual teve por função manter a temperatura das amostras a  $(20,00 \pm 0,01)$  °C. Para cada amostra foram realizadas 30 medições em condições de repetibilidade, que forneceram 30 valores de comprimento de onda para cada uma das franjas de interferência da CLPG.

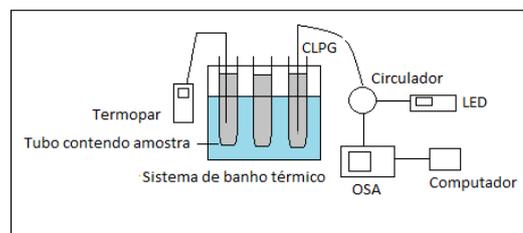


Figura 1 – Esquemático do sistema de medição com o sensor baseado em CLPG.

A metodologia de medição empregada com o sensor de ultrassom consistiu em colocar as mesmas amostras dentro de um recipiente cúbico de aço inoxidável com distância interna de 35,0 mm. Em uma das paredes do recipiente foi alinhado um transdutor piezoelétrico de 0,25 polegadas (*Panametrics – NDT – Olympus*, com frequência de 5,0 MHz), o qual tem a função de converter o sinal elétrico, recebido pelo sistema de ultrassom, em uma onda mecânica e vice-versa [12]. O mesmo serve como emissor do sinal e receptor da primeira reflexão do sinal trafegado através da substância analisada. Um esquemático do sistema experimental é apresentado na figura 2. A temperatura do ambiente e das amostras foi mantida constante em aproximadamente  $(20,0 \pm 0,5)$  °C com auxílio de um ar condicionado, e monitorada por meio de um termopar (*Minipa, tipo K*). A partir da aquisição dos sinais ultrassônicos no modo transmissão – recepção foi possível medir o tempo de trânsito da onda na amostra, calculando a diferença entre os valores de pico e dividindo esse valor pela frequência de amostragem. Para cada amostra foram realizadas 3 medições em condições de repetibilidade. A partir desse tempo, o qual se refere ao tempo que a onda leva para percorrer a amostra dentro de um recipiente com distância interna conhecida, pôde-se calcular a velocidade do som na amostra.

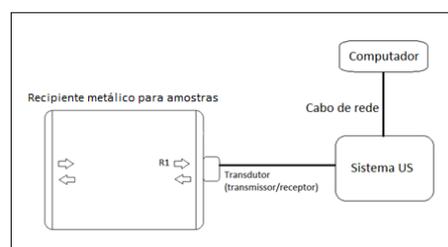


Figura 2 - Esquemático do sistema de medição por ultrassom.

Por fim, para as técnicas empregadas, foram obtidas a sensibilidade e a resolução dos sensores, bem como as suas principais características metrológicas, expressas em termos do percentual volumétrico de metanol (% v/v) [11,16,17]. Dentre essas características estão: a repetibilidade, a linearidade (ou resíduo) e a incerteza na concentração de metanol em etanol associada com o processo de preparação da amostra.

## III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O gráfico da Figura 3 apresenta os valores de índice de refração das amostras a  $(20,0 \pm 0,5)$  °C medidos com o

refratômetro de Abbe. O índice de refração diminui à medida que a concentração de metanol na mistura aumenta.

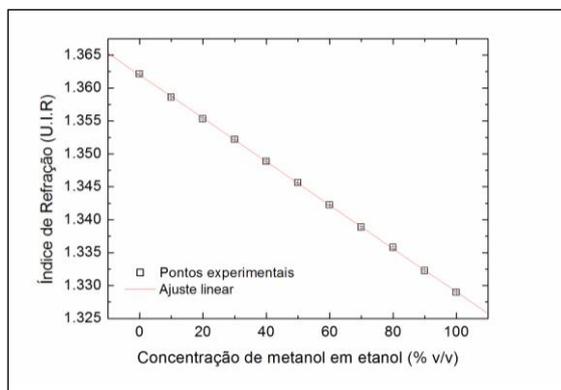


Figura 3 – Índices de refração das amostras de etanol com metanol medidos com refratômetro de Abbe à  $(20,0 \pm 0,5)$  °C.

A Figura 4 apresenta os dois gráficos resultantes das medidas realizadas com o sensor ótico baseado em CLPG (a) e com o sensor de ultrassom (b). Nos gráficos das figuras 3 e 4, os pontos experimentais correspondem ao valor médio das medições realizadas em condições de repetibilidade e as barras de erros correspondem à incerteza combinada calculada levando em conta a incerteza na concentração das substâncias na mistura, o desvio padrão do valor médio em condições de repetibilidade, e a incerteza associada com o sistema de medição. A sensibilidade do sensor é dada pelo coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais levando em conta as barras de erros. No caso do sensor ótico, à medida que a concentração de metanol aumenta, o comprimento de onda referente a uma das franjas de interferência desloca-se para maiores valores como consequência da redução no índice de refração da mistura. O sensor ótico refratométrico apresentou uma sensibilidade de  $10,7 \text{ pm}/(\% \text{ v/v})$  e uma resolução de  $0,27 (\% \text{ v/v})$  limitada pela estabilidade em comprimento de onda do OSA. Já utilizando o sensor de ultrassom, verifica-se que a velocidade do som diminui à medida que a concentração de metanol aumenta. A sensibilidade apresentada pelo sensor foi de  $(0,55 \text{ m/s})/(\% \text{ v/v})$  e a resolução foi calculada em  $0,26 (\% \text{ v/v})$ . Sabe-se que a presença de metanol altera pouco a densidade das amostras e, portanto, a presença de metanol em etanol não é facilmente detectada pelos densímetros comumente usados nos postos de gasolina, como os densímetros manuais com resolução de  $0,003 \text{ g/mL}$ . A variação na densidade entre o metanol e o etanol ocorre a partir da terceira casa decimal; portanto, existe uma grande dificuldade na detecção de misturas entre esses dois compostos. No entanto, a curva de resposta do ultrassom apresentada na Figura 4b mostra que esse sensor é capaz de medir variações de velocidade do som associadas com essas pequenas alterações de densidade.

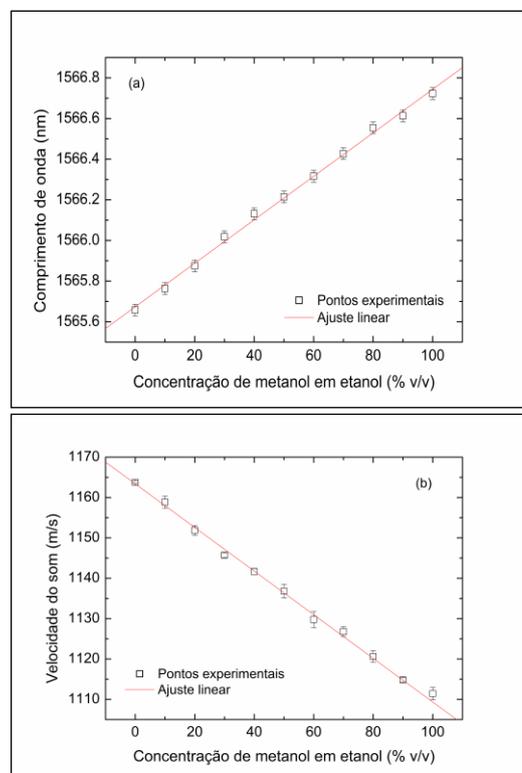


Figura 4 – Respostas da CLPG, em comprimento de onda (a) e do ultrassom, em velocidade do som (b), para as amostras contendo diferentes concentrações de metanol em etanol.

Apesar de esses sensores apresentarem valores adequados de sensibilidade e de resolução, em situações práticas a aplicação de um único tipo de sensor não é suficiente para avaliar amostras reais, que podem conter duas ou mais substâncias. A avaliação refratométrica simples de etanol combustível buscando a identificação da presença de metanol e a determinação da sua concentração pode ser comprometida pela presença de água em concentração irregular. Tanto a presença de metanol quanto a de água, esta última em altas concentrações, diminuem o índice de refração de amostras de etanol; porém, a presença de água em concentrações pequenas (menores do que 20%) pode gerar um aumento do índice de refração da amostra [18]. Um problema similar pode ocorrer quando do emprego somente do sensor de ultrassom. Devido aos valores de densidade das substâncias envolvidas, grandes concentrações de metanol podem ser interpretadas erroneamente como uma pequena variação na concentração de água em torno do valor regulamentado. No entanto, a aplicação simultânea dos dois sensores, ótico e de ultrassom, juntamente com técnicas matemáticas de tratamento de dados pode vir a solucionar essa dificuldade permitindo a identificação da adulteração e a determinação da concentração de seus constituintes.

A Tabela I apresenta as características metrológicas dos sensores calculadas em unidade de percentual volumétrico, obtidas pela divisão dos valores das incertezas em nm (sensor ótico) e em m/s (sensor de ultrassom) pela sensibilidade do sensor em questão, considerando uma distribuição de probabilidade retangular para as incertezas do tipo B. Levando-

se em consideração a repetibilidade, incertezas no preparo das amostras, linearidade e a resolução, o sensor ótico apresentou melhor desempenho frente ao sensor de ultrassom.

Tabela I – Características metrológicas dos sensores em termos do percentual volumétrico.

Características Metrológicas	Sensor ótico	Sensor de ultrassom
$v$ (repetibilidade) (% v/v)	0,13	2,05
$v_{(x)}$ (% v/v)	0,12	0,12
$v$ (resolução) (% v/v)	0,27	0,26
$v$ (linearidade) (% v/v)	1,62	1,57
$v$ (combinada) (% v/v)	1,65	2,60

No caso do sensor ótico, essas características podem ainda ser melhoradas levando o sensor a operar numa região de maior sensibilidade, pela adição controlada de alguma substância com índice de refração maior, ou pela escolha adequada da temperatura de medição [19].

#### IV. CONCLUSÃO

A avaliação do desempenho individual dos sensores na determinação da concentração de metanol em misturas metanol-etanol mostrou a capacidade dos sensores de detectar pequenas variações nas concentrações das amostras. Para estas misturas ambos os sensores apresentam curva de resposta linear.

O levantamento das características metrológicas mostrou que os sensores são capazes de detectar concentrações de metanol em etanol menores do que 0,27 (% v/v). No entanto, as incertezas avaliadas em condições de repetibilidade mostraram que o resultado de uma medição pode sofrer uma flutuação de até 1,65 % v/v quando usado o sensor ótico e de até 2,60 % v/v com o sensor de ultrassom. Estas flutuações estão associadas com a metodologia experimental e podem ser resultantes da retirada da amostra seguida da limpeza do sensor e inserção na próxima amostra.

É interessante ressaltar que os dois métodos apresentam custo reduzido, se comparados com as análises realizadas atualmente em laboratório. A cromatografia gasosa, por exemplo, apresenta alto custo de análise e equipamentos, além de exigir mão de obra especializada [20].

Os resultados obtidos com esse estudo preliminar indicam a viabilidade do emprego tanto do sensor ótico quanto do sensor de ultrassom para a avaliação de amostras binárias produzidas pela mistura em diferentes proporções de metanol e etanol. Ensaios complementares buscando melhorar a repetibilidade dos sensores, bem como estudar aplicação dos mesmos em misturas complexas, encontram-se em andamento.

#### REFERÊNCIAS

[1] ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=13660&>

m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1270746677585>. Acesso em 13 de janeiro de 2014.

[2] Weast, R. C. “CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready-reference book of chemical and physical data”, 73. ed. Boca Raton – Florida: CRC, 1992.

[3] Carneiro, H. S. P.; Medeiros, A. R. B.; Oliveira, F. C. C.; Aguiar, G. H. M.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. “Determination of ethanol fuel adulteration by methanol using partial least-squares models based on Fourier Transform techniques”, *Energy & Fuels*, 22, pp. 2767, 2008.

[4] Santos, A.D.S.; Valle, M.L.M.; Giannini, R.G., *Economia e Energia*, ano IV, no. 19, 2000.

[5] ABNT NBR 16041, “Etanol combustível — Determinação dos teores de metanol e etanol por cromatografia gasosa”, 2012.

[6] ASTM D5501, “Standard test method for determination of ethanol and methanol content in fuels containing greater than 20% ethanol by gas chromatography”, 2013.

[7] Fernandes, H.L., Raimundo Jr., I.M, Pasquini, C., Rohwedder, J.R. “Simultaneous determination of methanol and ethanol in gasoline using NIR spectroscopy: Effect of gasoline composition”, *Talanta*, 75, pp. 804 – 810, 2008.

[8] Renzoni, G.E., Shankland E. G., Gaines J.A., Callis, J.B. “Determination of alcohols in gasoline/alcohol blends by nuclear magnetic resonance spectroscopy”, *Analytical Chemistry*, 57, pp. 2864 – 2867, 1985.

[9] Kollar, S.R.M., Martins, G.B.C., Guimarães, M.G., Suarez, P.A.Z. “Determinação quantitativa de metanol em etanol por meio de espectroscopia de absorção molecular na região do visível”, 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

[10] Possetti, G. R. C., Côcco, L. C., Yamamoto, C. I., de Arruda, L. V. R., Falate, R., Muller, M., Fabris, J. L., “Application of a long-period fibre grating-based transducer in the fuel industry”, *Measurement Science and Technology* 20 (3), pp. 1 – 9, 2009.

[11] Possetti, G.R.C., Kamikawachi, R.C., Muller, M., FABRIS, J.L., “Sensing ethanol-blended gasoline with long-period fiber grating: a metrological perspective”, *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, 12, pp. 9 – 17, 2013.

[12] Possetti, G.R.C., Terada, G.G., Daciuk, R.J., Ofuchi, C.Y, Neves Junir, F., Arruda, V.R., Muller, M., Fabris, J.L. “Heterogeneous measurement system based on optical fiber and ultrasonic sensors to determine ethanol concentration”, *IEEE Sensors*, pp. 1169 – 1172, 2011.

[13] James, S. W., Tatam, R. P. “Optical fibre long-period grating sensors: characteristics and application”, *Measurement Science and Technology*, 14, pp. R49-R61, 2003.

[14] Stewart, P. L. “Long-period grating Michelson refractometric sensor”, *Measurement Science and Technology*, 15, pp. 1576-1580, 2004.

[15] Duhem O., Henninot, J. F., Douay, M. “Study of in fiber Mach-Zehnder interferometer based on two spaced 3-dB long-period gratings surrounded by a refractive index higher than that of silica”, *Optics Communications*, 180, pp. 255-262, 2000.

[16] Possetti, G. R. C., Kamikawachi, R. C., Muller, M., Fabris, J. L. “Metrological evaluation of optical fiber grating-based sensors: an approach towards the standardization”, *Journal of Lightwave Technology*, 30 (8), pp. 1 – 11, 2011.

[17] JCGM/WG 1, “Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement”, *JCGM 100:2008*, 2008.

[18] Coradin F. K., Possetti, G.R.C., Kamikawachi, R.C., Muller, M., Fabris, J.L. “Etched Fiber Bragg Gratings Sensors for Water-Ethanol Mixtures: a Comparative Study”, *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, 9, 2010.

[19] Kawano, M. S.; Heidemann, B. R.; Cardoso, T. K. M.; Possetti, G. R. C.; Kamikawachi, R. C.; Muller, M.; Fabris, J. L. “Tailoring fiber grating sensor for assessment of highly refractive fuels”, *Applied Optics*, 51(12), pp. 2015 – 2022, 2012.

[20] Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S. “Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos”, *Química Nova*, 32(6), pp.1596 – 1608, 2009.