



Sensor para detecção de adulteração em etanol combustível

Adulteration detection sensor in ethanol fuel

Maria Eduarda Galdino Vale

mariavale@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Prof. Dr. Johny Paulo Monteiro

johnypmonteiro@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Melissa Giacomet Mezzalira

melissagiacommet@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

RESUMO

No Brasil, o etanol combustível é, frequentemente, alvo de adulterações e a constatação disso requer análise cara e demorada ou imprecisa. Assim, foi proposto aqui a produção de um dispositivo baseado em nanopartículas de ouro (AuNPs) para a detecção de adulteração em etanol combustível. Esses dispositivos têm como objetivo auxiliar os postos de combustível, refinarias e empresas de transporte a monitorar a adulteração de etanol de uma maneira mais prática. Para isso, AuNPs foram sintetizadas e imobilizadas sobre substrato de vidro com superfície amino-ativadas e sobrecamadas de nanopartículas foram montadas utilizando um linker, a cisteamina. As condições de obtenção e o número de sobrecamadas foi avaliado e o substrato com melhor resposta plasmônica foi alcançado com duas camadas de AuNPs usando cisteamina 6 mmol/L por 30 minutos. A análise da resposta plasmônica foi realizada utilizando soluções aquosas de etanol com diferentes concentrações. Um deslocamento espectral proporcional às variações de índice de refração das soluções seria o esperado. Contudo, os substratos testados obtiveram um comportamento não linear, principalmente em altas concentrações de etanol, onde foi observada uma intensa perda de eficiência. Assim, os substratos não apresentaram desempenho suficiente para aplicação na detecção de etanol adulterado com água.

PALAVRAS-CHAVE: Etanol. LSPR. AuNPs. Combustível Adulterado.

ABSTRACT

In Brazil, fuel ethanol is often the target of adulteration and this finding requires expensive and time-consuming or imprecise analysis. Therefore, it was proposed here the production of a device based on gold nanoparticles (AuNPs) for the detection of adulteration in fuel ethanol. These devices are intended to help fuel stations, refineries and transport companies to monitor ethanol adulteration in a more practical way. For this purpose, AuNPs were synthesized and immobilized on a glass substrate with an amino-activated surface and nanoparticle overlays were assembled using a linker, cysteamine. The conditions for obtaining and the number of overlays were evaluated and the substrate with the best plasmonic response was achieved with two layers of AuNPs using 6 mmol/L cysteamine for 30 minutes. The analysis of the plasmonic response was performed using aqueous solutions of ethanol with different concentrations. A spectral shift proportional to the refractive index variations of the solutions would be expected. However, the tested substrates had a non-linear behavior, mainly at high concentrations of ethanol, where an intense loss of efficiency was observed. Thus, the substrates did not show sufficient performance for application in the detection of ethanol adulterated with water.

KEYWORDS: Ethanol. LSPR. AuNPs. Adulterated Fuel.



DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

Os postos de combustível devem, por lei, realizar uma análise em laboratório de todos os combustíveis que chegam das distribuidoras, para que, assim, seja detectado se há ou não algum tipo de adulteração. Essa análise geralmente é feita por técnicas cromatográficas, em especial nos postos de combustível. A cromatografia consiste em realizar a separação dos componentes de uma mistura, por meio de uma migração diferencial deles com uma fase estacionária e uma fase móvel, porém o ruim deste método é seu alto custo e sua demora, deixando os postos sujeitos a multas nesse período. (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998; MARTINS; MONTENEGRO; SUAREZ, 2015).

Uma alternativa para a análise do etanol combustível que pode ser mais manuseável e rápida é utilizar um dispositivo baseado no fenômeno de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR) gerado em nanopartículas metálicas. (SIRAQUE, 2018) Os metais principalmente escolhidos para esses dispositivos são as nanopartículas de ouro (AuNPs), pelo fato de apresentarem maior inercia química e facilidade de obtenção. (CRUZ, 2010) Em geral, nanopartículas metálicas apresentam marcantes propriedades ópticas devido ao efeito LSPR que é definido como oscilações de elétrons “livres” da superfície metálica devido a uma interação ressonante com o campo elétrico da radiação eletromagnética incidente. Essa interação ocasiona uma intensa absorção de luz no espectro visível e é responsável pela cor que as AuNPs apresentam, a qual é avermelhada quando no formato de nanoesferas. (PEREIRA, 2009) O comprimento de onda do máximo de absorção LSPR é dependente do índice de refração do entorno das AuNPs. Assim o monitoramento espectral pode ser útil para avaliar adulteração em combustível pois a inserção de impurezas, tais como água e metanol, deve provocar uma mudança detectável de índice de refração. Assim, o objetivo desse estudo foi sintetizar AuNPs para a obtenção de um dispositivo plasmônico para a detecção de etanol adulterado.

Foi realizada uma pesquisa de anterioridade para levantar as últimas patentes depositados nos últimos anos para determinação de combustíveis adulterados e foram destacadas as diferenças e as vantagens do método aqui proposto sob algumas das invenções mais relevantes em termos de tipo ou natureza da medida. No geral, o dispositivo proposto apresenta medidas mais simples, precisas e confiáveis se comparada com as invenções já executadas. Além disso, pode ser realizada em análises de campo, uma vez que medidas óticas, atualmente, contam com uma gama grande de dispositivos portáteis. Apesar disso, a metodologia proposta não é infalível já que ela não exige seletividade, isto é, é possível que solventes (impurezas) com índices de refração parecidos com o do etanol não sejam determinados. Contudo, o solvente mais comum adicionado em excesso no etanol combustível é a água (1,33), a qual apresenta índice de refração bem diferente daquele visto para o etanol (1,36). Vale mencionar que sensores plasmônicos são capazes de determinar variações de índice de refração na terceira casa decimal. Solventes com índices de refração semelhantes ao do etanol seriam outros orgânicos de baixa massa molecular que, no geral, são mais caros que o próprio etanol, as quais inviabilizaria suas adições. A adulteração de combustível visa, no geral, algum ganho financeiro sobre os consumidores.

O sensor plasmônico apresentado pode ser utilizado por qualquer posto de combustível, refinaria ou empresa de transporte. Com o emprego de dispositivos mais sensíveis é possível detectar a presença de variações cada vez menores de impurezas em combustíveis a qual restringe, cada vez mais, as variações aceitáveis nas especificações estabelecidas. Isso garante ao consumidor final um produto de melhor qualidade.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO



O dispositivo plasmônico desenvolvido, baseado em AuNPs, tem como objetivo a detecção de adulteração em etanol combustível.

VANTAGENS DA INVENÇÃO

Comparando o dispositivo sensorial proposto com as técnicas de análise dos combustíveis, geralmente, realizadas nos postos de combustíveis, a invenção tem como vantagem a presença de medidas mais simples e confiáveis. A análise, baseada em absorção de luz visível, pode ser feita em tempo real e a região do espectro eletromagnético em que é examinada sofre pouca influência de oscilações de parâmetros ambientais, como a temperatura. Outra vantagem é a possibilidade de obter dispositivos compactos ou miniaturizados, que facilita análises de campo e portabilidade para análise no local.

DESCRIÇÃO DETALHADA DO INVENTO

As AuNPs com formato esférico foram obtidas utilizando o método baseado naquele descrito por Turkevich. (TURKEVICH; STEVENSON; HILLIER, 1951) Para isso, foi montado um sistema de refluxo composto por balão de fundo redondo com três juntas, na qual foram acoplados um condensador Graham (serpentina), um termômetro e a última boca foi mantida fechada e utilizada, quando necessário, para adição de reagentes. O balão foi aquecido em banho de glicerina e contou com agitação magnética. Ao balão foram adicionadas 100 mL de solução de ácido tetracloroáurico (HauCl_4 , 99,9%, Aldrich) $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e a mesma foi aquecida até atingir 100°C sob refluxo e agitação constante. Ao atingir a temperatura desejada, foram adicionados 5,0 mL de solução de citrato de sódio 1% (m/v) (P.A., Synth) à solução inicial, a qual foi mantida em refluxo por mais 35 minutos. Após o tempo esperado, o balão foi colocado em um banho de gelo até a solução atingir uma temperatura de 20°C .

Após isso, lâminas de vidro de (1 mm de espessura e 3 cm^2 de área) foram limpas em solução piranha (mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1 (v/v)) por 30 minutos e, em seguida, enxaguadas com água deionizada. Em seguida, para modificar a superfície das lâminas, as mesmas, já secas, foram submersas por 4 horas em solução de (3-Aminopropil)trietóxisilano (APTES) 1% (v/v) (98%, Aldrich) em etanol (P.A., 99,5%, Synth). Ao final do tempo determinado, as lâminas foram enxaguadas com etanol e água deionizada e, então, colocadas na estufa a 100°C por 1 hora. Ao resfriarem, as lâminas foram imersas em solução de AuNPs por 24 horas para a formação de um filme de nanopartículas sobre a superfície do vidro. Espectros de absorção foram obtidos utilizando espectrômetro visível portátil (USB4000, Ocean Optics).

Para a produção de sobrecamadas de nanopartículas na lâmina de vidro já modificadas com AuNPs, foi utilizada cisteamina (99%, Aldrich) como "*linker*". Foram testadas diferentes concentrações de solução de cisteamina, sendo estas de 3, 6 e 9 mmol/L. Todas as soluções tiveram o pH ajustado para aproximadamente 8,0 utilizando solução 0,1 mol/L de ácido clorídrico (HCl). Lâminas já modificadas com AuNPs foram imersas em placas de petri contendo cada solução de cisteamina. Diferentes tempos de modificação com cisteamina também foram testados: 30, 45 e 60 minutos para cada concentração de *linker*. A amostra imersa em solução de cisteamina 6 mmol/L foi avaliada também sob um tempo de modificação por 15 minutos. Após serem retiradas da solução de cisteamina, as lâminas ativadas com o *linker* foram submersas, novamente, em placas de petri contendo de AuNPs por mais 24 horas para montagem de uma segunda camada. Após isso, as amostras foram enxaguadas com água deionizada e submetidas a análise de absorção em espectrômetro visível. O mesmo método, apresentado acima, foi utilizado para montagem de uma terceira camada de AuNPs, porém foram testadas, apenas, as concentrações de 6 e 9 mmol/L com um tempo de 30 minutos de modificação.

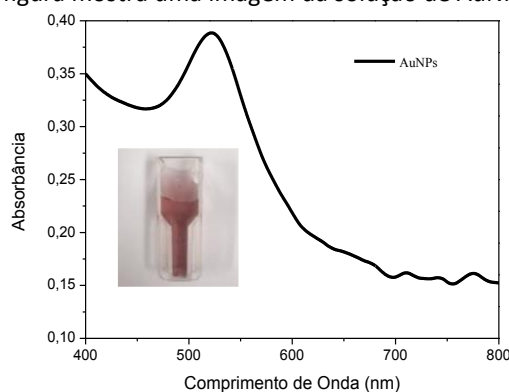


Por último, com o objetivo de determinar a resposta plasmônica do substrato em combustível etanol simulado, inicialmente, foram preparadas 5 soluções aquosas de etanol com concentrações de 80, 85, 92, 95 e 98 % (v/v). Para esse teste foram utilizados substratos plasmônicos com uma e duas camadas de AuNPs. Os substratos com camadas sobrepostas foram preparados com solução de cisteamina de 6 mmol/L por 30 minutos. Os substratos foram avaliados em dois formatos: 1) uma mesma lâmina foi testada com todas as soluções etanólicas e 2) um substrato diferente foi usado para cada solução. As lâminas foram colocadas em uma cubeta e, em seguida, foi adicionada a solução de etanol. A lâmina permaneceu submersa por 1 minuto, tempo este padronizado para todos os testes, obtendo, após isso, o espectro de absorção de luz visível com o objetivo de analisar o máximo de absorção.

Foram preparados e testados, também, mais dois grupos de soluções de etanol com faixa mais ampla de concentrações, um com 5 soluções, sendo estas de 68, 75, 83, 92 e 98 % (v/v) e outro com 6 soluções, sendo estas de 50, 60, 70, 80, 90 e 99,5 % (v/v) de etanol.

O método de Turkevich foi o escolhido para realizar a síntese das AuNPs. A Figura 1 apresenta o espectro de absorção visível obtido para a suspensão obtida e, como pode ser observado, ocorre uma única banda de absorção simétrica e com máximo em aproximadamente 518 nm. Essa banda é característica de AuNPs com formato esférico, sendo esta, normalmente, registrada em torno de 520 nm, variando com o tamanho das partículas (LINK; EL-SAYED,1999). Além disso, a suspensão resultante apresenta coloração avermelhada (inserção da Figura 1), a qual também indica a formação de AuNPs.

Figura 1 - Espectro de absorção da solução de nanopartículas sintetizados pelo método de Turkevich. A inserção nessa figura mostra uma imagem da solução de AuNPs

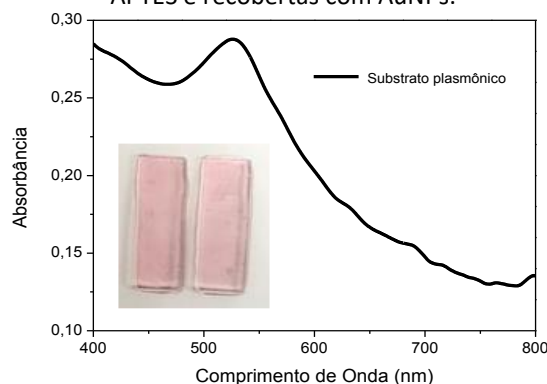


Fonte: Autoria própria

Em seguida, os substratos plasmônicos foram obtidos por meio da imobilização das AuNPs sobre o vidro. Para isso, foi realizada uma modificação química da superfície de lâminas de vidro para permitir isso. A ativação do vidro foi feita em duas partes: 1) limpeza e hidroxilação da superfície de vidro com “solução piranha” e 2) adsorção de moléculas de APTES por meio da condensação dos grupos étoxí do APTES com os grupos –OH na superfície. Em pH adequado (5,91) os agrupamentos amina das moléculas de APTES presentes na superfície do vidro são protonados e tornam-se carregados positivamente e devem propiciar, assim, a imobilização das AuNPs através da interação física com elétrons da superfície metálica. As lâminas de vidro, após a imobilização das AuNPs, apresentaram coloração que variou entre vermelho e roxo, podendo ser observado na inserção da Figura 2. Além da superfície do vidro apresentar a coloração característica de AuNPs, ainda notou-se a presença da banda plasmônica característica de AuNPs (olhar Figura 2). A intensidade da banda é relativamente mais baixa, se comparada com aquela obtida para a suspensão de AuNPs. Sinais assim podem sofrer muita interferência de ruídos ópticos que pode comprometer a

sensibilidade do dispositivo. Para produzir um dispositivo plasmônico de detecção com uma mais alta sensibilidade, foi necessário aumentar a densidade das AuNPs na superfície do vidro.

Figura 2 - Espectro de absorção visível de um substrato de vidro recoberto com AuNPs produzido por meio da modificação da superfície do vidro com APTES. A inserção nessa figura mostra as lâminas de vidros ativadas com APTES e recobertas com AuNPs.



Fonte: Autoria própria

Para aumentar a densidade de nanopartículas na superfície do vidro e, conseqüentemente, a intensidade do sinal de absorção, foram realizadas sobreposições de camadas de AuNPs. Para isso, foi utilizado uma molécula *linker*, a qual tem a capacidade de se ligar às AuNPs já imobilizadas (através de uma de suas extremidades) e, ainda, possibilitar a imobilização de mais AuNPs (segunda camada) por meio de grupo presente na outra extremidade. A cisteamina apresenta um grupo amina e um grupo tiól em cada extremidade da molécula que tem cadeia carbônica alifática linear ($H_2N-(CH_2)_2-SH$).

Ao avaliar as diferentes condições testadas, envolvendo as soluções com diferentes concentrações de cisteamina (3, 6, 9 mmol/L), os tempos de imersão (15, 30, 45 60 minutos) e quantidade de sobrecamadas de AuNPs sobremontadas (2 ou 3), a condição otimizada em termos de resposta plasmônica (mais alta intensidade de absorção e menor largura de banda) foi obtida com o substrato com duas camadas, sendo a sobrecamada obtida com ativação usando cisteamina 6 mmol/L por 30 minutos. Essa foi a condição escolhida para análise de etanol.

A detecção de adulteração de etanol utilizando o substrato plasmônico produzido ocorre devido ao fato de que substâncias, incluindo o combustível e as impurezas encontradas neste, possuem índices de refração característicos e diferentes. Logo, uma pequena quantidade de impurezas no etanol deve causar uma variação no índice de refração da mistura final que pode ser monitorado usando o efeito LSPR. Isso é possível ser realizado através do monitoramento do comprimento de onda do máximo de absorção ($\lambda_{m\acute{a}x}$) da banda de absorção das AuNPs. Teoricamente o $\lambda_{m\acute{a}x}$ sofrerá deslocamento de posição proporcional ao aumento do índice de refração e, portanto, pode ser um parâmetro para propiciar medidas de concentrações de etanol em misturas.

Inicialmente foram utilizadas lâminas contendo duas camadas de AuNPs em soluções aquosas de etanol com concentrações de 80, 85, 92, 95 e 98 % (v/v). Dois formatos foram utilizados para esse teste, ora uma mesma lâmina era adicionada sequencialmente em todas as soluções de etanol (método “única lâmina”) e ora uma lâmina diferente fora usada para cada solução etanólica (método “múltiplas lâminas”).

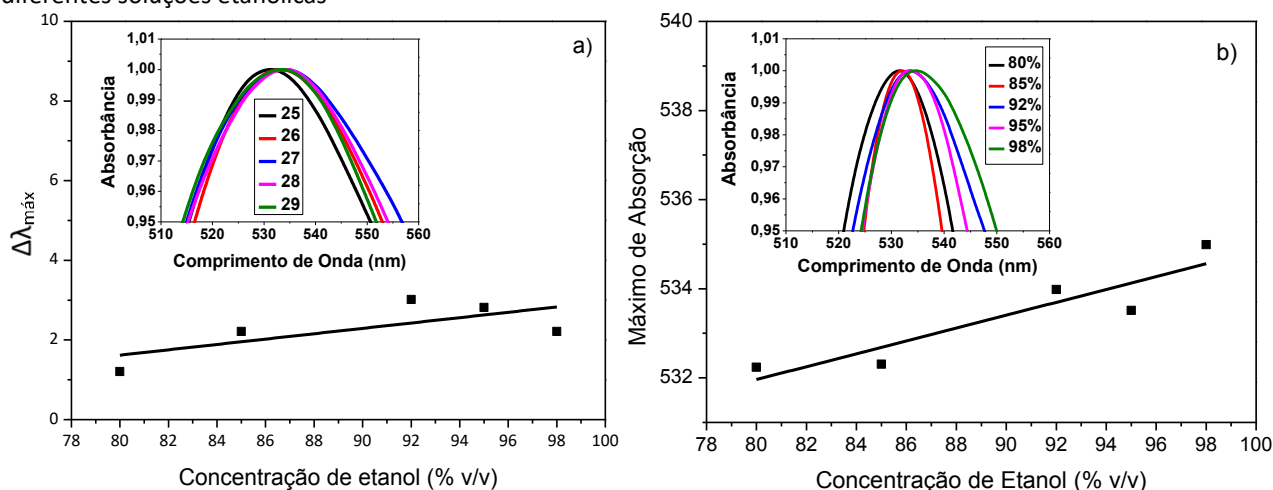
As variações do $\lambda_{m\acute{a}x}$ para amostras 25 a 29 (método “múltiplas lâminas”) e para a amostra 30 (método “única lâmina”) devido a imersão nas diferentes soluções de etanol estão apresentadas nas Tabela 1. A variação de $\lambda_{m\acute{a}x}$ foi sempre obtida com respeito ao $\lambda_{m\acute{a}x}$ da lâmina imersa em água. As curvas de calibração obtidas a partir da Tabela 1 estão apresentadas na Figuras 3 a) (“múltiplas lâminas”) e b) (“única lâmina”).

Tabela 1- Variação do $\lambda_{m\acute{a}x}$ para os substratos imersos em soluções aquosas de etanol com concentrações de 80, 85, 92, 95 e 98% (v/v).

SUBSTRATOS	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ETANOL (% v/v)	$\Delta\lambda_{m\acute{a}x}$ ou $\lambda_{m\acute{a}x}^*$ (nm)
25	80	1,20629
26	85	2,21094
27	92	3,01465
28	95	2,81348
29	98	2,21069
30	80	532,24089
30	85	532,30792
30	92	533,98246
30	95	533,51353
30	98	534,98676

Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 3 - a) $\Delta\lambda_{m\acute{a}x}$ para os substratos de 25 a 29 como função das concentrações de solução de etanol a qual eles foram imersos no método "várias lâminas". A inserção nessa figura mostra os espectros de absorção obtidos para cada substrato, sendo que o 25 foi imerso na solução etanólica 80%, o 26 na solução 85%, o 27 na 92%, o 28 na 95% e o 29 na 98% (v/v). b) $\lambda_{m\acute{a}x}$ para o substrato 30 como função das concentrações de solução de etanol a qual ele foi imerso no método "única lâmina". A inserção nessa figura mostra os espectros de absorção obtidos para esse substrato nas diferentes soluções etanólicas



Fonte: Autoria própria

Figura 4 - Imagens fotográficas do substrato 30 antes e após a imersão em solução de etanol.



Fonte: Autoria própria



De acordo com a Tabela 1 e as curvas de calibração (Figura 3), é possível perceber que a banda foi deslocada proporcionalmente com o aumento da concentração até 92% de etanol para ambos os métodos. Porém, a partir dessa concentração, o deslocamento das bandas apresentou um comportamento não lógico pois o deslocamento passou a não ocorrer mais proporcionalmente ao incremento de concentração. É possível perceber, também, a partir da Figura 4, que ocorre, sinais de aglomeração das AuNPs (indicada pela presença de manchas na superfície do vidro) nos substratos ao final da imersão nas diferentes soluções. Isso pode justificar a perda da eficiência dos substratos em monitorar efetivamente variações nas concentrações de soluções de etanol com concentrações acima de 92%.

Com o intuito de tentar minimizar a perda de eficiência do substrato sob altas concentrações foram realizadas duas tentativas de aumentar a faixa de concentração de etanol nas soluções, preparando-as com concentrações mais espaçadas, sendo estas de 68, 75, 83, 92 e 98% (v/v) e 50, 60, 70, 80, 90 e 99,5 % (v/v). Também foram utilizados substratos contendo apenas uma camada de AuNPs, com o objetivo de avaliar se, com uma menor densidade de partículas, a ocorrência de sinais de aglomeração diminua.

Contudo, os substratos obtiveram resultados semelhantes aqueles imersos na primeira faixa de concentração utilizada, o que indicou a incapacidade de detectar adequadamente a adulteração do etanol. Também apresentaram curvas de calibração com comportamento não linear, sendo que a avaliação da falta de linearidade das curvas foi feita com base no coeficiente de correlação r^2 , e, para todos os casos, os valores foram distantes da unidade e variaram de 0,0561-0,787, mostrando um ajuste linear ruim da curva em relação aos pontos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa concedida, à UTFPR-AP e ao grupo “Laboratório de Materiais Macromoléculas e Compósitos – LAMMAC”.

REFERÊNCIAS

- CRUZ, D. S. de M. G. **Biosíntese e caracterização de nanopartículas metálicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.
- DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Atualidades em Química. **Cromatografia um breve ensaio**, São Paulo, N. 7, p. 21-25, 1998. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc07/atual.pdf>>. Acesso em 22 de dez. 2020
- LINK, S; EL-SAYED, M. A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. **Journal of Physical Chemistry B**, v.103, p.8410-8426, 1999.
- MARTINS, G. B. C.; MONTENEGRO, M. A.; SUAREZ, P. A. Z. Kit calorimétrico para a detecção de metanol em etanol combustível para monitoramento da qualidade de combustíveis. **Química Nova**, São Paulo, v.38 no.2, [S.l.], Fevereiro 2015.
- PEREIRA, M. K. **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro**. 2009. Dissertação (Pós-Graduação em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um
mundo em transformação

XI Seminário de Extensão e Inovação
XXVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica
08 a 12 de Novembro - Guarapuava/PR



SIRAQUE, M. **Sensor plasmônico baseado em nanopartículas de ouro para detecção de combustível adulterado**. 2018. Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso, Licenciatura em Química - Coordenação do Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2018.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55-75, 1951.

PEREIRA, Maurício Gomes. **Artigos científicos: como redigir, publicar e avaliar**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2018.