ISSN: 2594-6153

Análise da concentração de etanol em amostras de álcool comerciais por espectroscopia Raman

Danilo Almiron Pereira[1], André Luis Gomes Paes[1], Marcos Tadeu Tavares Pacheco[1,2], Landulfo Silveira Jr.[1,2]

[1] Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos-SP, Brasil
[2]Universidade Anhembi Morumbi (UAM), São José dos Campos, SP, Brasil
Email: dalmironp@yahoo.com.br

Resumo: A espectroscopia Raman foi utilizada para determinar a concentração de etanol em amostras de álcool comerciais. Foram obtidas amostras de álcool (líquido, gel, acendedor de churrasqueira), sendo obtidos espectros Raman das mesmas. Uma curva de concentração de etanol P.A. em água foi utilizada para obter as concentrações de etanol nas amostras de álcool. A espectroscopia Raman foi capaz de identificar a concentração de etanol nas amostras de álcool comerciais, e que tais amostras possuem diferença na concentração obtida versus concentração informada no rotulo menor que 5%. Duas amostras de acendedor de churrasqueira gel apontaram concentrações menores que o rótulo com erro acima de 5%. A técnica Raman é uma ferramenta de grande potencial para utilização na área industrial.
Palavras-chave: controle de qualidade, espectroscopia Raman, etanol, álcool gel.

Analysis of the concentration of ethanol in commercial samples containing alcohol by means of Raman spectroscopy

Abstract: Raman spectroscopy was used to determine the concentration of ethanol in commercial alcohol samples. Samples of alcohol (liquid, gel, barbecue lighter) were obtained, and Raman spectra were obtained from them. A concentration curve of ethanol P.A. in water was used to obtain the ethanol concentrations in the alcohol samples. Raman spectroscopy was able to identify the concentration of ethanol in the commercial alcohol samples, and these samples presented less than 5% of difference in the concentration obtained versus the concentration reported in the label. Two samples of barbecue lighter presented lower concentrations than the label with error above 5%. The Raman technique is a tool of great potential for use in the industrial area.
Keywords: quality control, Raman spectroscopy, ethanol, alcohol gel.

Introdução

A venda de produtos com álcool à base de etanol (álcool etílico) é algo usual no nosso país; tais produtos destinam-se ao uso doméstico (limpeza, acendimento de churrasqueiras e lareiras, etc.) e profissional (álcool hospitalar). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamenta o teor de álcool nos produtos de comércio em supermercados (RDC 46/2002.1)[1], sendo que a o etanol comercializado com graduações acima de 54 ºGL deverá ser comercializado unicamente na forma de gel desnaturado e no volume máximo de 500 g. Para produtos profissionais, como os utilizados em hospitais(concentração de 68 a 72% INPM), os mesmos deverão ser registrados como desinfetante[2]. Para poder ser comercializado em suas mais diversas formas, o etanol passa por uma série de testes que verificam sua qualidade, permitindo que ele seja utilizado

de forma segura. Esses pré-requisitos que o etanol precisa ter para ser comercializado são chamados de especificações, que variam conforme a utilização de cada álcool. Cada produto possui um tipo próprio de especificação, regulada por alguma entidade da área de cada mercadoria. A determinação da concentração de etanol em misturas de água e etanol é geralmente realizada através da medida da densidade (alcoometria)[3]. O titulo alcoométrico volumétrico de uma mistura de água e álcool é expresso pelo número de volume de etanol, à temperatura de 20 ºC, contido em 100 volumes desta mistura à mesma temperatura. É expresso em % (v/v), cuja unidade é o INPM. O título alcoométrico ponderal é expresso pela relação entre a massa de etanol contida em uma mistura de água e etanol e a massa total desta, sendo expresso em % (p/p), cuja unidade é o ºGL (grau Gay Lussac). O etanol contém, no mínimo, 95,1% (v/v), correspondendo a 92,55% (p/p), e, no máximo, 96,9% (v/v), correspondendo a 95,16% (p/p), de etanol (C_2H_6O). Técnicas de caracterização de etanol em produtos comerciais são geralmente realizadas em laboratórios de controle de qualidade. Técnicas ópticas, como a espectroscopia Raman, podem ser empregadas no controle de qualidade, dada sua especificidade molecular, não destruição da amostra, não necessidade de preparação das amostras e rapidez e possibilidade de avaliação “in line” e “at line”, o que a torna atrativa do ponto de vista de custos e implementação na linha de produção.

A técnica Raman é baseada no espalhamento inelástico da radiação laser incidente na amostra e dispersa em um espectrômetro. A molécula, ao ser irradiada pela luz laser, pode ser polarizada pelo campo elétrico da radiação incidente (se for molécula apolar). A vibração molecular, por sua vez, pode induzir mudanças na polarizabilidade molecular, e provocar mudanças na energia da radiação espalhada. O presente trabalho teve como objetivo analisar amostras de produtos contendo álcool no comércio varejista, verificando a quantidade observada pela espectroscopia Raman comparativamente à nominal indicada no rótulo, utilizando o pico Raman mais intenso do etanol (884 cm^{-1}).

Material e Métodos

Foram compradas em um varejista amostras de álcool liquido, de álcool gel, de acendedores de churrasqueiras gel e de álcool sólido. Foi também obtida uma amostra de álcool hospitalar e uma amostra de etanol P.A. A partir desta amostra de etanol P.A. foram obtidas diluições em água destilada, nas concentrações de 40%, 50%, 60%, 70% e 80% v/v (°GL). As amostras foram analisadas em um espectrômetro Raman com fibra óptica “Raman probe” (830 nm, 250 mW, coleta em 1 s e 10 acumulações), onde as amostras foram acondicionadas em uma cubeta de quartzo (para evitar a evaporação do etanol) no

momento da coleta. As coletas foram obtidas em triplicata em cada amostra. As coletas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional da UAM em São José dos Campos, SP. Os espectros foram submetidos à retirada da fluorescência de "background" por uma função polinomial aplicada a cada um dos espectros e subtraída, revelando os picos Raman de interesse. Foi obtida uma curva com a intensidade do pico de etanol (884 cm^{-1}) nas amostras de etanol P.A. em água versus a concentração de etanol (°GL). A partir desta curva, foram estimadas as concentrações de etanol nas amostras de amostras de álcool liquido álcool gel, acendedor de churrasqueira gel e álcool hospitalar, utilizando a intensidade do pico de etanol. As amostras de álcool sólido não foram utilizadas para a estimativa da concentração devido à sua composição conter elementos sólidos.

Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta o espectro Raman do etanol P.A., com picos em 433, 884, 1052, 1099, 1277 e 1455 cm^{-1}. O pico mais intenso (em torno de 884 cm^{-1}) foi utilizado na confecção da curva de intensidade versus concentração de etanol P.A. em água (ºGL).

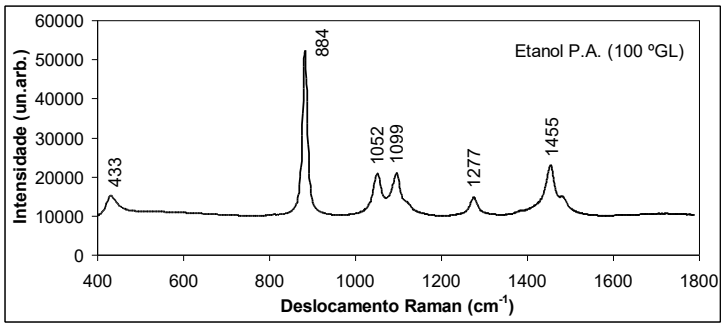


Figura 1. Espectro Raman de etanol P.A. com os seus picos principais.

A figura 2 apresenta a curva da intensidade do pico Raman de etanol em torno de 884 cm^{-1} versus concentrações de etanol em água. A equação resultante ($y = 440{,}29x - 1921{,}7$) possuiu $r = 0{,}9996$, o que sugere alta correlação entre as diluições e o pico do etanol. O erro de determinação da concentração de amostras pela curva da figura 2 (RMSE – "root mean square error")[ref] foi estimado em 0,50 ºGL.

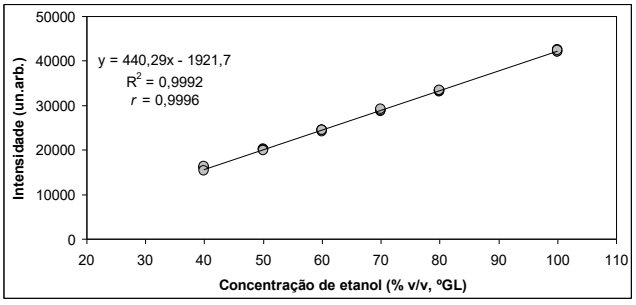


Figura 2. Curva da intensidade do pico Raman de etanol em 884 cm^{-1} versus concentrações de etanol em água. A equação resultante possuiu $r = 0{,}9996$.

A partir das intensidades do pico Raman do etanol em 884 cm^{-1} em cada uma das amostras de álcool comerciais, as concentrações foram obtidas pela equação da figura 1 da seguinte maneira: x = (y + 1921,7)/440,29, sendo y a intensidade do pico Raman de etanol e x a concentração estimada na amostra. A Tabela 1 indica as concentrações assim determinadas para cada amostra.

Tabela 1. Concentração de etanol nas amostras de álcool comerciais, estimada pela curva Raman, comparativamente às concentração informadas nos rótulos.

Amostra	% álcool conforme rótulo (INPM)	% álcool conforme rótulo (ºGL)	% álcool estimada pelo Raman (ºGL)
A – Líquido (46 INPM)	46	53,8	52,9
B – Líquido (46 INPM)	46	53,8	52,1
C – Líquido (70 INPM)	70	77,0	76,3
D – Gel (65 INPM)	65	72,4	69,1
E – Gel (INPM não informado)	-	-	72,9
F – Acendedor Gel (73,53 INPM)	73,53	80,0	71,5
G – Acendedor Gel (80 INPM)	80	85,5	79,8
H – Acendedor Sólido (94 INPM)	94	96,1	*
I – Acendedor Sólido (92 INPM)	92	94,7	*

* concentração não estimada devido à composição indicar componentes sólidos de estabilização, que comprometeram a estimativa.

A figura 3 mostra os espectros das amostras de acendedor sólido, que apresentaram, além dos picos de etanol, picos de componentes de sua formulação.

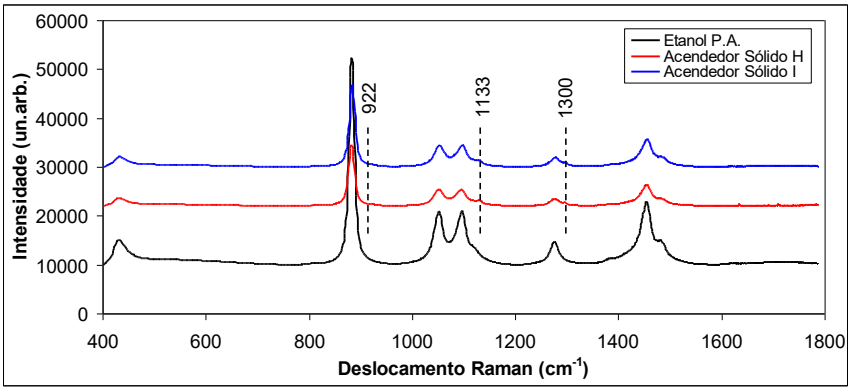


Figura 3. Espectros Raman de acendedores sólidos comparativamente ao espectro de etanol P.A.. Os picos marcados sugerem a presença do carbopol 934 utilizado para dar consistência ao produto.

Foram observados picos em 922, 1133 e 1300 cm^{-1}, sugeridos a constituintes da formulação. Estas amostras não foram tiveram determinadas as concentrações de etanol. As mesmas possuem carbopol 934 em sua formulação, e estes picos poderiam ser devido a este componente. O carbopol é utilizado para dar a consistência sólida à formulação deste tipo de álcool.

A espectroscopia Raman é um método rápido e não destrutivo para a obtenção das concentrações de etanol em amostras comerciais de produtos contendo álcool, como

demonstrado pelos resultados. Houve diferenças entre os valores do rótulo (nominais) e os obtidos pela equação Raman, principalmente nas amostras F e G (ambas acendedores gel), que apresentaram diferenças maiores que 5%. Todas as outras apresentam diferenças menores que 5% em relação ao rótulo. O acendedor sólido foi um desafio pelo tipo de amostragem realizado, pois possui constituintes que dificultam a compactação no porta-amostras (cubeta) para uma leitura precisa. Produtos nesta formulação devem ser avaliados de maneira diferente. Fato interessante foi que algumas amostras de diferentes marcas são fornecidas pelo mesmo produtor (amostras A e B por exemplo), e ficou evidente que possuem a mesma formulação e mesmo controle de qualidade, dada a semelhança nas concentrações obtidas pelo método Raman. A espectroscopia Raman pode ser empregada no controle de qualidade haja vista que os picos Raman identificam a composição da amostra, revelando picos dos constituintes (ingredientes) da amostra, e devido à sua característica de espalhamento proporcional à concentração do agente espalhador, pode ser usada para avaliações quantitativas.

Conclusões

O trabalho demonstrou que a espectroscopia Raman foi capaz de identificar a concentração de etanol nas amostras de álcool comerciais com erro menor de 0,5%, e que tais amostras possuem diferença na concentração obtida versus concentração informada no rotulo menor que 5%. Duas amostras de acendedor de churrasqueira gel apontaram concentrações menores que o rótulo com erro acima de 5%. A técnica Raman, pela simplicidade, rapidez e não necessidade de preparações, é uma ferramenta de grande potencial para utilização na área industrial.

Referências Bibliográficas

1. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_46_2002_COMP.pdf/172719b2-114a-413f-82b7-7272feaca832.
2. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. http://portal.anvisa.gov.br/consultas-publicas#/visualizar/313560.
3. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. http://www.anvisa.gov.br/hotsite/farmacopeiabrasileira/arquivos/cp38_2010_anexos/alcoometria.pdf.
4. Bezerra ACM; Silva DO; Matos GHM; Santos JP; Borges CN; Silveira L; Pacheco MTT (2018) Quantification of anhydrous ethanol and detection of adulterants in commercial Brazilian gasoline by Raman spectroscopy. Instrumentation Science & Technology. no prelo. doi: 10.1080/10739149.2018.1470535.