

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

TATIANA NICHETTI

**ATUALIZAÇÃO DO CONHECIMENTO CIENTÍFICO TECNOLÓGICO SOBRE AS
TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR, MASSA ESPECÍFICA
DE PRODUTOS DO PETRÓLEO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO ETANOL**

**Porto Alegre, RS
2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

TATIANA NICHETTI

**ATUALIZAÇÃO DO CONHECIMENTO CIENTÍFICO TECNOLÓGICO SOBRE AS
TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR, MASSA ESPECÍFICA
DE PRODUTOS DO PETRÓLEO E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO ETANOL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador
Prof. Dr. Dimitrios Samios

Porto Alegre, RS
2010

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Dorvalino e Estela pelo apoio incondicional em todos os momentos de dificuldade, dúvida e alegrias;

Ao meu irmão Raul e sua esposa Cássia pela acolhida e incentivo durante os árduos finais de semana;

Aos amigos e familiares que compreenderam as minhas ausências em suas comemorações e apoiaram a minha decisão de seguir em frente;

À minha amiga Mônica por resolver meus problemas de última hora sempre de forma alegre e incentivadora;

Aos colegas do LABCOM/CECOM pela acolhida e apoio durante a realização do estágio supervisionado;

Ao prof. Dimitrius Samios pela orientação deste trabalho:

À prof^a. Emilse pelo apoio e pelas valiosas informações fornecidas durante a realização deste estudo;

À prof^a. Annelise e à prof^a. Maria do Carmo pela disponibilidade para compor a banca examinadora;

Agradeço também a todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para a que eu concluísse este curso.

RESUMO

A qualidade dos combustíveis utilizados para abastecimento dos motores de combustão interna é fundamental a aspectos como consumo de combustíveis, emissão de poluentes e manutenção veicular. Desta forma, é necessário um controle dos combustíveis comercializados em postos para prevenir que os consumidores sofram com os efeitos nocivos resultantes de adulterações e contaminações involuntárias, visando um melhor desempenho do motor no que diz respeito à potência gerada, à emissão de gases e também à vida útil dos componentes. Desta maneira, torna-se imprescindível o conhecimento de técnicas e metodologias analíticas para a avaliação de combustíveis, de modo a comprovar a qualidade dos mesmos.

No presente estudo serão apresentadas metodologias analíticas para avaliação de combustíveis através de ensaio de massas específicas a 20°C, segundo norma ASTM D4052, condutividade elétrica NBR10547 e ensaio de ponto de fulgor método Pensky-Martens pela norma ASTM D93. Estes procedimentos são utilizados no Laboratório de Combustíveis do Rio Grande do Sul – LABCOM/CECOM para monitorar a qualidade dos combustíveis comercializados.

Este trabalho tem como objetivo apresentar a pesquisa acerca da atualização do conhecimento específico na área de monitoramento da qualidade dos combustíveis consumidos no Brasil, apresentando técnicas analíticas alternativas para a avaliação de combustíveis, fazendo uma comparação com as técnicas atualmente utilizadas.

ABSTRACT

The quality of fuel used for supplying internal combustion engines is critical in respect to aspects such as fuel consumption, emissions and vehicle maintenance. Thus, it is necessary to control the fuel sold in gas stations to prevent consumers from suffering any adverse effects resulting from tampering and accidental contamination. Such control also has the aim of better engine performance with respect to the power generated, the lower emission of gases and also to the various components useful life. Consequently, it is essential to have knowledge of techniques and analytical methodologies for the assessment of fuel in order to prove and guarantee its quality.

This study will be present analytical methods for the evaluation of fuel through the test of a density at 20°C, according to regulation ASTM D4052, electrical conductivity NBR10547 and flashpoint test by the Pensky-Martens method according to regulation ASTM D93. These procedures are used in the Laboratory of Fuel of Rio Grande do Sul - LABCOM/CECOM to monitor the quality of fuel sold.

This paper aims to present research about the updating of specific knowledge in the area of the monitoring the quality of fuel consumed in Brazil and presenting analytical techniques for evaluating alternative fuels while also making a comparison with the techniques currently used.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
OBJETIVO	14
1 ESTADO DA ARTE.....	15
1.1 COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS.....	15
1.1.1 Gasolina	15
1.1.1.1 Processo de fabricação da gasolina.....	16
1.1.1.2 Tipos de gasolina comercializados no Brasil.....	17
<i>1.1.1.2.1 Gasolina A</i>	<i>17</i>
<i>1.1.1.2.2 Gasolina C</i>	<i>17</i>
1.1.1.3 Gasolina C comercializada no Brasil.....	17
<i>1.1.1.3.1 Gasolina C Comum.....</i>	<i>17</i>
<i>1.1.1.3.2 Gasolina C Aditivada.....</i>	<i>17</i>
<i>1.1.1.3.3. Gasolina C de alta octanagem.....</i>	<i>18</i>
1.1.2 Álcoois	18
1.1.2.1 Álcool combustível.....	19
1.1.2.2 Obtenção do etanol	19
1.1.2.3 Utilização dos resíduos gerados durante a obtenção do álcool.....	20
1.1.3 Diesel	21
1.1.3.1 Obtenção do óleo diesel.....	21
1.1.3.2 Tipos de óleo diesel consumidos no Brasil.....	22
<i>1.1.3.2.1 Óleo diesel rodoviário</i>	<i>22</i>
<i>1.1.3.2.2 Óleo diesel D</i>	<i>23</i>
1.1.4 Biodiesel	23
1.1.4.1 Obtenção do biodiesel.....	24

1.1.4.2 Tipos de biodiesel consumidos no Brasil	25
1.1.4.2.1 B100	25
1.1.4.2.2 Bx	25
1.1.5 Produção e consumo de combustíveis no Brasil.....	26
2 ADULTERAÇÕES EM COMBUSTÍVEIS	28
2.1 ADULTERAÇÃO DA GASOLINA	28
2.2 ADULTERAÇÃO NO ETANOL.....	29
2.3 ADULTERAÇÃO DO DIESEL.....	29
3 TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS PARA O MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS CONSUMIDOS NO BRASIL.....	30
3.1 MASSA ESPECÍFICA	30
3.2 PONTO DE FULGOR.....	31
3.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	31
4 METODOLOGIA ATUAL.....	33
4.1 PONTO DE FULGOR.....	33
4.2 MASSA ESPECÍFICA	35
4.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	38
5 PROPOSTA TECNOLÓGICA	40
5.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA OBTENÇÃO DO ESPECTROGRAMA DA AMOSTRA.....	41
5.1.1 Espectroscopia de infravermelho	41
5.1.2 Cromatografia gasosa – detector por ionização de chama	42
5.1.3 Impedância	42
5.1.4 Sensores de fibra óptica.....	44
5.2 TRATAMENTO MATEMÁTICO DA AMOSTRA	46
5.2.1 Quimiometria	46
5.2.2 Medidas de correlação cruzadas	47
6 DISCUSSÃO CRÍTICA DA PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	48
6.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	48
6.2 CROMATOGRAFIA GASOSA.....	55

6.3 IMPEDÂNCIA	57
6.4 SENSORES DE FIBRA ÓPTICA	62
CONCLUSÃO.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Fig. 1: Reação de transesterificação de óleo para obtenção de biodiesel.

Fig. 2: Herzog Ponto de Fulgor Semi-Automático Pensky-Martens para determinação do ponto de fulgor.

Fig. 3: PETROTEST PMA4 para determinação do ponto de fulgor automático.

Fig. 4: Princípio de funcionamento do densímetro de tubo em “U”.

Fig. 5: Equipamento Anton Paar DMA 4500.

Fig. 6: Equipamento CONDUTIVÍMETRO DIGIMED DM-31.

Fig. 7: Representação esquemática de uma fibra óptica com perfil de índice de refração em degrau⁴⁶.

Fig. 8: Espectros de diesel e mistura de diesel/biodiesel de mamona contendo 5% de biodiesel na: (a) região NIR, (b) região MIR (espectrômetro convencional) e (c) região MIR (espectrômetro portátil)⁴⁹.

Fig. 9: Regiões espectrais utilizadas na modelagem para determinação (a) do teor de biodiesel, (b) massa específica, (c) teor de enxofre, (d) ponto de fulgor.

Fig. 10: Correlação entre os valores de referência *versus* os valores previstos pelos modelos (a) s4iPLS8; (b) s2iPLS16; (c) s2iPLS8; (d) s2iPLS32⁵⁰.

Fig. 11: Transferência de função para a condutividade elétrica do etanol mistura de gasolina em 20 °C⁵².

Fig. 12: Set-up experimental utilizado para a medição da sensibilidade de GLP, quando diferentes solventes é adicionado à gasolina na mistura⁵³.

Fig. 13: Resposta quando quatro diferentes solventes são adicionados à gasolina comercial brasileira. Álcool e nafta provocam deslocamento do pico de atenuação para ondas mais longas, enquanto aguarrás e diluidor transferem para comprimentos de onda mais curtos. As linhas através dos pontos de dados são apenas uma ajuda visual. Incerteza nos pontos de medição são normalmente menores que o tamanho do símbolo⁵³.

Fig. 14: Resposta LPG para diferentes índices de refração do meio externo. Estes espectros o deslocamento do pico de atenuação de energias mais elevadas com o aumento do índice de refração, e da diminuição da amplitude do pico de atenuação para o próximo índice de refração de 1,4614 (87% mais fina). Após este valor, a amplitude dos picos de atenuação é muito baixa⁵³.

Fig. 15: Grade de sensibilidade às mudanças no índice de refração médio externo. A incerteza nos pontos de medição é normalmente inferior ao tamanho do símbolo. A linha pontilhada com os pontos experimentais é apenas um auxílio visual⁵³.

Fig. 16: Comprimento de onda do pico de atenuação da LPG versus proporção de álcool na amostra de gasolina quando: O álcool é adicionado à gasolina pura (●) pontos experimentais,

□□ curva empírica), álcool□□□□ Nafta (), e Thinner □▽□ são adicionados à gasolina comerciais. As linhas através dos pontos de dados são apenas uma ajuda visual⁵³.

Fig. 17: Relação entre o índice de refração e a resposta do GPL para as amostras de gasolina⁵⁴.

Fig. 18: Análise da conformidade da gasolina, com o auxílio da massa específica da amostra e: (a) índice de refração, e (b) resposta LPG⁵⁴.

Tabela 1: Limites para o ponto de fulgor especificados pela resolução vigente da ANP, para cada tipo de combustível conforme.

Tabela 2: Limites para a massa específica, especificados pela ANP pra que os combustíveis sejam considerados conformes.

Tabela 3: Limites para a condutividade elétrica, especificados pela ANP pra que os combustíveis sejam considerados conformes.

Tabela 4: Resultados para o RMSEP e coeficiente de correlação (R) do conjunto de amostras utilizadas para a validação externa. O número de fatores PLS empregados em cada modelo estão representados entre parênteses⁴⁹.

Tabela 5: Resultados obtidos para quantificação de biodiesel e determinação da massa específica, empregando iPLS, e siPLS⁵⁰.

Tabela 6: As características gerais dos modelos PLS para cada propriedade das amostras e comparação dos modelos com a norma ASTM ou NBR⁵¹.

Tabela 7: Índices de refração obtidos durante a caracterização da resposta LPG⁵³.

LISTA DE ABREVIACOES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEAC	lcool etílico anidro combustível
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicom bustveis
ARE	Erro Médio Relativo
ASTM	Métodos e Técnicas Padrões Americanas (do inglês “ <i>American Society and Materials</i> ”)
ATR	Reflectância total atenuada
CeCom	Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e leos
CG	Cromatografia em fase gasosa (do inglês “ <i>Gas Chromatography</i> ”)
CV	Validação cruzada
FID	Detector de ionização de chama (do inglês “ <i>Flame Ionization Detector</i> ”)
CG-FID	Cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês “ <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> ”)
HCA	Análise de Agrupamento Hierárquico
IAD	ndice antidetonante
INPM	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
IR	Espectroscopia de Infravermelho (do inglês “ <i>Infrared Spectroscopy</i> ”)
LabCom	Laboratório de Combustíveis do Rio Grande do Sul
LPG	Rede de Longo Período (do inglês “ <i>long period grating</i> ”)
MIR	Espectroscopia de infravermelho médio (do inglês “ <i>Middle Infrared Spectroscopy</i> ”)
MON	Número de octano motor (do inglês “ <i>Motor Octane Number</i> ”)
NBR	Norma Brasileira
NIR	Espectroscopia de infravermelho próximo (do inglês “ <i>Near Infrared Spectroscopy</i> ”)
PCA	Análise dos componentes principais (do inglês “ <i>Principal Component Analysis</i> ”)
PLS	Mínimos quadrados parciais (do inglês “ <i>Partial Least Squares</i> ”)
RMSECV	Erro de validação cruzada
RMSEP	Raiz quadrada média do erro de previso
RNA	Rede Neural Artificial

RON	Número de octano pesquisa (do inglês “ <i>Research Octane Number</i> ”)
SEP	Erro Padrão de Previsão
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
VL	Variáveis Latentes

INTRODUÇÃO

Devido a alterações físico-químicas encontradas em combustíveis comercializados em todo o território brasileiro, é importante que se consiga avaliá-los e classificá-los corretamente, como também comprovar a eficácia das técnicas atualmente utilizadas.

O processo de transformação do combustível em energia em um motor envolve uma série de componentes mecânicos e eletrônicos que tem como objetivo maximizar o rendimento da transformação do combustível em energia, sendo que após a queima são liberados os gases resultantes. Assim, o desempenho do motor de uma forma mais ampla não está limitado somente ao torque e à potência desenvolvidos, mas também a aspectos como consumo de combustíveis e emissão de poluentes.

Percebe-se então que a qualidade do combustível e o equilíbrio de suas propriedades são essenciais na cadeia de eventos que ocorre no processo que envolve o deslocamento das pessoas com seus veículos, quer seja na durabilidade dos motores, quer seja na qualidade dos gases emitidos.

Existem vários tipos de combustíveis utilizados, porém de uma forma genérica classificados em dois grupos: combustíveis fósseis – gasolina, óleo diesel; bicombustíveis – etanol e biodiesel. Os combustíveis fósseis são formados por uma mistura de hidrocarbonetos em maior ou menor escala, sendo que as porcentagens variam ainda dependendo do local de exploração e processo de refino e no caso dos bicombustíveis da fonte dos processos de transesterificação.

Deste modo não existe uma fórmula definitiva para estes combustíveis. Os mesmos são classificados por suas características físico-químicas, sendo que a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustível – ANP – que é o órgão regulador das atividades que integram a indústria do petróleo e gás natural, responsável pela execução da política nacional para o setor energético que estabelece por meio de portarias, instruções normativas e resoluções, os limites e características de cada combustível baseados em ensaio padrão que delimitam tais características. Estes ensaios e suas escalas seguem padrões internacionais similares àqueles fixados pela American Society and Materials (ASTM) e padrões nacionais

fixados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) através das Normas Brasileiras (NBR).

Problemas com a qualidade dos combustíveis podem acarretar prejuízos ao consumidor, que sofre com eventuais gastos de manutenção com equipamentos e maquinários, cujas condições de operação sejam restritas; ao Estado, por intermédio da evasão fiscal oriunda das atividades ilícitas praticadas pelos diversos agentes econômicos; ao meio ambiente, que passa a receber poluentes indesejáveis; e ao nicho de mercado, que acaba suportando desleais condições de concorrência e estimulando baixas credibilidades institucionais.

Na tentativa de minimizar tais danos, a ANP, autarquia integrante da Administração Pública Federal, vinculada ao Ministério de Minas e Energia, estabeleceu o Programa de Monitoramento de Qualidade de Combustíveis. No Brasil, atualmente, o Programa, consiste numa rigorosa técnica de amostragem seguida de um conjunto de análises laboratoriais que fornecem as propriedades físico-químicas do material coletado.

A ANP, para realizar o monitoramento da qualidade dos combustíveis consumidos no Brasil, firmou parcerias com laboratórios de Entidades de Ensino Superior, no caso do Rio Grande do Sul, com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – nos quais são realizadas as medições dos parâmetros físico-químicos e elaborados laudos de conformidade dos combustíveis avaliados e, por consequência, comercializados em postos revendedores deste Estado. Os resultados dos ensaios laboratoriais são confrontados com os limites previamente estabelecidos pela Portaria nº309 de 27 de dezembro de 2001 da ANP. Se tais limites forem respeitados, a amostra está em conformidade com a portaria e, portando, é denominada conforme. Caso contrário, a amostra é designada não conforme.

Por isso, o desenvolvimento de ferramentas auxiliares, como os sistemas de medição inteligentes, capazes de fornecer respostas confiáveis num reduzido intervalo de tempo, assumem elevado grau de importância, assim como métodos computacionais que permitam prever vários parâmetros físico-químicos em uma única avaliação, que quando possível não deverá destruir a amostra.

É importante ressaltar que os problemas relacionados com a má qualidade dos combustíveis não podem ser exclusivamente atribuídos ao contexto brasileiro. Na realidade, há um interesse mundial na criação de soluções inovadoras capazes de detectar e/ou coibir atos ilícitos de adulteração.

Com base nessas informações, este trabalho se propõe a verificar o atual estado das técnicas utilizadas e a sua aplicação em pesquisas atuais.

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo a apresentação dos ensaios de massa específica a 20°C, condutividade elétrica e ponto de fulgor conforme normatização ASTM D 4052, NBR 10547 e ASTM D93, respectivamente. Além disso, será realizada pesquisa acerca da atualização do conhecimento específico na área de monitoramento da qualidade dos combustíveis, de modo a ter-se uma visão ampla dos métodos atualmente aplicados e as alternativas tecnológicas para a avaliação de combustíveis.

1 ESTADO DA ARTE

1.1 COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS

1.1.1 Gasolina

A gasolina é um combustível de origem fóssil constituída basicamente por hidrocarbonetos selecionados de acordo com as características de ignição e escoamento adequadas ao funcionamento dos motores do ciclo Otto¹. São diferentes hidrocarbonetos contendo de 5 a 11 carbonos², sendo mais leves que os que compõem o óleo diesel³. Seus pontos de ebulição estão entre 180°C e 200°C. Estes hidrocarbonetos são de três tipos gerais: parafinas (alcanos), olefinas (alquenos) e aromáticos⁴. A composição exata da gasolina pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada e o processo de fabricação¹. Além disso, a gasolina também pode possuir, em baixas concentrações, compostos de enxofre, nitrogênio e compostos metálicos².

No Brasil, a gasolina vendida ao consumidor final recebe adição de etanol anidro em sua composição. A mistura é obrigatória para toda a gasolina automotiva comercializada no país. Essa mistura aumenta a octanagem, reduz o consumo de petróleo e realiza uma queima mais limpa^{1,5}. A quantidade de etanol adicionada varia entre 20% e 25% em volume, dependendo de fatores como a oferta do álcool no mercado, o preço do mesmo e o preço do açúcar e do petróleo no mercado internacional.

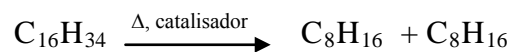
Uma importante propriedade da gasolina é a sua octanagem, que é uma medida da capacidade que um combustível tem de resistir à pressão dentro do cilindro sem entrar em auto-ignição. Um combustível de maior octanagem apresenta melhor poder de combustão, pois resiste a altas pressões sem sofrer auto-ignição. Os métodos que avaliam a octanagem são o número de octano motor (MON), o número de octano pesquisa (RON) e o Índice antidetonante (IAD). O método MON avalia a resistência à detonação em alta rotação como em ultrapassagens e em subidas com marcha reduzida. O método RON avalia a resistência a condições mais suaves de trabalho e a baixas rotações como em uma “arrancada”. O método IAD é obtido pela média entre os métodos MON e RON⁶ (Equação 1).

$$IAD = \frac{MON + RON}{2} \quad (1)$$

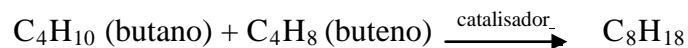
1.1.1.1 Processo de fabricação da gasolina

A fração de hidrocarbonetos utilizados para a fabricação da gasolina fica restrita a cadeias carbônicas de 5 a 11 átomos de carbono, e esta fração encontrada no petróleo é muito pequena, além disso, por serem cadeias lineares, fornecem uma gasolina pobre, com baixa octanagem².

Com a descoberta do craqueamento térmico na década de 20, conseguiu-se aumentar o rendimento da produção da gasolina, e ainda, produzir um produto com maior octanagem. O processo de craqueamento consiste na quebra das cadeias longas de hidrocarbonetos para a formação de cadeias menores que correspondam à fração utilizada para a produção de gasolina utilizando temperaturas acima de 350°C em reatores pressurizados, conforme a reação abaixo. Na década de 30, surge o craqueamento catalítico, que difere do térmico por utilizar catalisadores, no sentido de direcionar o curso da reação química de modo a favorecer reações que produzam hidrocarbonetos de cadeia ramificada (isoparafinas) e aromáticos, pois esses compostos possuem maior octanagem e melhor estabilidade química que as monoolefinas e diolofinas produzidas pelo método do craqueamento térmico.



São utilizadas ainda, outras técnicas de refinamento para aumentar a produtividade da qualidade da gasolina. Estas técnicas permitem que materiais não obtidos pelo craqueamento sejam adicionados a ela. Algumas destas técnicas são: a polimerização, isomerização, reforma catalítica e alquilação, esta última exemplificada na reação abaixo. Estas técnicas transformam moléculas de gás ou de gasolina com baixa octanagem em gasolina de boa qualidade².



1.1.1.2 Tipos de gasolina comercializados no Brasil

1.1.1.2.1 Gasolina A

Por estabelecimento da Portaria n° 309 do ano de 2001 da ANP⁷, a gasolina tipo A produzida no Brasil ou importada pelos agentes econômicos, é aquela isenta de compostos oxigenados como álcool anidro e comercializada com o distribuidor de combustíveis derivados de petróleo, etanol e outros combustíveis automotivos.

A Petrobrás produz e oferece essa gasolina às companhias distribuidoras.

1.1.1.2.2 Gasolina C

A gasolina C é aquela vendida ao consumidor final. Esse tipo de gasolina recebe a adição de 20% a 25% em volume de álcool anidro combustível em sua formulação. Essa mistura é realizada nas distribuidoras, antes de chegar aos postos revendedores de combustíveis.

Essa gasolina possui variantes quanto a sua composição, tratando-se da presença ou ausência de aditivos do tipo detergente dispersante, sendo diferenciadas em comum e aditivada.

1.1.1.3 Gasolina C comercializada no Brasil

1.1.1.3.1 Gasolina C Comum

A gasolina C comum não recebe nenhum tipo de detergente dispersante e, tampouco, corante. A tonalidade apresentada é a cor natural de produção sendo incolor ou amarela. Segundo as especificações da ANP⁷, a gasolina comum deve apresentar um IAD de 87 e um teor máximo de enxofre de 1.000 partes por milhão-ppm.

1.1.1.3.2 Gasolina C Aditivada

A gasolina C aditivada recebe as mesmas especificações que a gasolina comum, entretanto, é adicionada a ela aditivos do tipo detergente dispersante. Esses aditivos têm a

função de manter limpo todo o sistema de alimentação de combustível (tanque, bomba de combustível, tubulações, bicos injetores e válvulas do motor). Normalmente, esse tipo de gasolina recebe corante que lhe oferece uma tonalidade esverdeada ou avermelhada para diferenciá-la da gasolina comum^{7,8}.

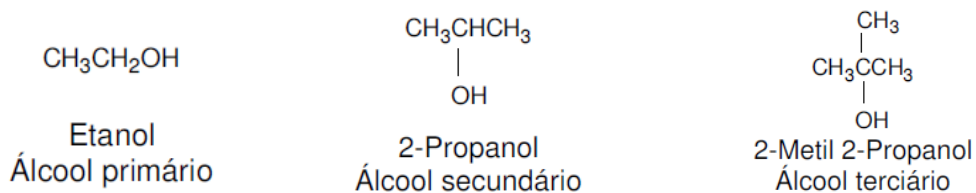
1.1.1.3.3. Gasolina C de alta octanagem

As gasolinas de alta octanagem também são conhecidas como gasolinas “Premium” e apresentam um IAD de 91 ou superior. Possuem o mesmo teor de álcool que a gasolina comum e aditivada, e também os aditivos detergentes dispersantes que mantêm limpo o sistema de combustão. Pode ser utilizada em qualquer veículo movido à gasolina, mas o melhor desempenho do motor oferecido pela alta octanagem só será percebido por veículos cujos motores sejam adequados a este tipo de combustível (equipados com alta taxa de compressão maior que 10:1)⁸.

1.1.2 Álcoois

A família dos álcoois está entre os compostos que apresenta o grupo hidroxila (OH) ligado a um carbono saturado da cadeia carbônica e no caso do metanol e do etanol, este carbono saturado pode ser um grupo alquila simples, como é o caso do metanol (CH₃OH) e do etanol (CH₃CH₂OH), um grupo alquenila ou ainda pode estar ligado a um anel de benzeno^{2, 9-10}.

Os álcoois são classificados em primários, secundários e terciários. Esta classificação está relacionada com o carbono que contém o grupo hidroxila. Quando um carbono está ligado a apenas outro carbono, diz-se que ele é um carbono primário, se o carbono do grupo hidroxila estiver ligado a dois outros átomos de carbono, o álcool é secundário e se o carbono que contém a hidroxila estiver ligado a três outros átomos de carbono, o álcool é terciário. O etanol entra nesta classificação como álcool primário^{2, 9}.



1.1.2.1 Álcool combustível

A utilização de etanol como combustível decorreu da necessidade estratégica de reduzir a dependência do Brasil da importação de petróleo, o que foi concretizado após a primeira crise do petróleo, com a criação do Programa PROALCOOL em 1975. Existem no mercado brasileiro dois tipos de álcool combustível: o álcool etílico anidro combustível (AEAC) e o álcool etílico hidratado combustível (AEHC), que desde 24 de agosto de 2010, passa a ser denominado como etanol combustível segundo determinação da ANP.

O AEAC deve apresentar um teor alcoólico máximo de 99,3° INPM, para isso sofre o máximo de desidratação durante o processo de fabricação. Essa pureza é necessária porque esse álcool é adicionado à gasolina A para a obtenção da gasolina C. O etanol combustível é aquele utilizado em veículos automotores com motor adaptado para recebê-lo. Possui teor alcoólico entre 92,6° e 93,8° INPM. As especificações para o AEAC e o etanol são determinadas pela ANP conforme a Resolução n° 36/2005 ¹¹.

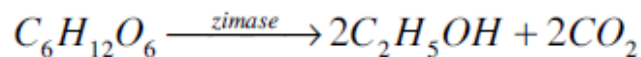
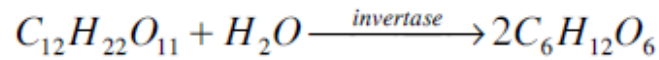
A percentagem de álcool numa solução alcoólica-aquosa recebe o nome de grau alcoólico. A medida em °INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas) é a porcentagem de álcool em massa que a mistura possui, definido como a quantidade de álcool em gramas contida em 100 gramas de solução.

O metil-terc-butil-eter é o principal agente oxidante utilizado no mundo. É bastante tóxico e lança enxofre e olefinas na atmosfera⁵. No Brasil, o metil-terc-butil-eter foi substituído pelo etanol na década de 90. O etanol adicionado à gasolina age como oxidante, tornando a queima do combustível mais limpa com baixa emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados. A melhora na queima se dá devido à presença do oxigênio na molécula do etanol, que também eleva a octanagem da gasolina, pois a alta octanagem é uma característica do álcool¹². Por ser menos volátil que a gasolina, há diminuição das emissões evaporativas na atmosfera e, conseqüentemente, há uma redução da contaminação do ar.

1.1.2.2 Obtenção do etanol

No Brasil, o etanol é obtido a partir da fermentação de açúcares da cana-de-açúcar. Após a colheita e a moagem, o caldo extraído da cana-de-açúcar passa por processos de pré-aquecimento, pasteurização e fermentação anaeróbia. Durante a fermentação, é adicionado ao melaço, um fermento contendo as enzimas diastase e zimase, responsáveis pelo processo catalítico da reação. Esta reação ocorre em duas fases: primeiro ocorre a hidrólise do amido

catalisada pela maltase, e após, o produto dessa reação (açúcar) é fermentado pela ação da zimase. Os produtos finais da reação são o etanol e o dióxido de carbono. Após a fermentação, o material passa por um processo de centrifugação para recuperação do fermento. O tempo de fermentação varia de 2 horas a 12 horas¹³.



A mistura obtida após a fermentação possui um teor alcoólico entre 7% e 10%. Esse teor de álcool é baixo para o etanol combustível, de modo que a mistura passa por um processo de destilação para reduzir a concentração de água da mistura. Esse processo de destilação permite a obtenção de etanol com 93,2°INPM. Este teor corresponde a 96% de etanol e 4% de água, em volume. O etanol obtido através deste processo pode ser utilizado como combustível em motores a álcool e motores flex, porém não pode ser utilizado na mistura com a gasolina, pois devido ao seu teor de água pode causar separação de fases nos tanques de armazenamento de gasolina⁵.

Para a obtenção do álcool anidro, é necessário ter-se uma maior pureza do álcool, que não é conseguida através dos processos de destilação. Isso ocorre porque a mistura que contém 95% de etanol e 5% de água é um azeótropo com ponto de ebulição inferior ao da água e também ao do álcool.

O AEAC é obtido através de um processo de desidratação da mistura. Esse processo é realizado adicionando-se ciclohexano à mistura, de modo a formar um novo azeótropo que possui um ponto de ebulição menor que o do álcool. Através deste processo é possível a remoção de quase toda a água da mistura. O etanol obtido desta forma possui um teor alcoólico de 99,3%¹³.

1.1.2.3 Utilização dos resíduos gerados durante a obtenção do álcool

Praticamente todos os resíduos da agroindústria canavieira são reaproveitados. Os subprodutos de maior capacidade de geração de renda para as usinas são o bagaço (a fase sólida da cana-de-açúcar) e o vinhoto (a água residuária resultante da destilação).

O bagaço hoje, além de ser um combustível na usina, tem utilidade limitada como matéria-prima para produção de papel e ração de gado. Pode-se aumentar o valor do bagaço primeiro aumentando-se a fração de material seco e segundo diversificando-se o uso do mesmo, por exemplo, como fonte de energia para geração de eletricidade e/ou calor e como matéria-prima de produção de chapas para paredes internas e isolamento acústico e térmico.

Por outro lado o vinhoto tem um enorme potencial: O material nele contido pode ser transformado em biogás pelo processo de digestão anaeróbia e o metano no biogás pode ser usado para a geração de energia elétrica e vapor. Estima-se que a potência de energia elétrica que pode ser gerada a partir de vinhoto é 600 a 700 MW, sendo que aproximadamente metade seria consumida pelas usinas e a outra metade ficaria disponível para venda¹⁴.

1.1.3 Diesel

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído principalmente por hidrocarbonetos como parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A predominância de um ou de outro tipo depende do petróleo que o deu origem, do processo e do tratamento a que é submetido durante o processamento do petróleo bruto. Possui cadeia carbônica variando entre 8 a 40 carbonos, podendo ainda apresentar em sua composição átomos de enxofre, nitrogênio, metais e oxigênio¹⁵.

No Brasil, o óleo diesel vendido ao consumidor final recebe adição de biocombustível em sua composição. A mistura é obrigatória para todo o óleo diesel comercializado no país desde janeiro de 2010. Essa mistura proporciona uma diminuição na emissão de gases poluentes para a atmosfera. A quantidade adicionada deve ser no mínimo de 5% em volume¹⁷.

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias, geradores elétricos, etc.⁶.

1.1.3.1 Obtenção do óleo diesel

A fração de hidrocarbonetos utilizada para a fabricação do óleo diesel compreende cadeias carbônicas de 8 a 40 carbonos, com uma faixa de ponto de ebulição variando aproximadamente entre 170°C e 370°C, o que corresponde a destilados intermediários do petróleo. A composição de óleo diesel varia com a origem do petróleo, e com o tratamento de

refino a que foi submetido. Podem ser agregadas ainda outras frações como a nafta, o querosene e o gasóleo leve. A incorporação destas frações e de outras obtidas por diferentes processos de refinação, dependerá da demanda global de derivados de petróleo pelo mercado consumidor⁶.

A obtenção do óleo diesel se dá a partir do refino do petróleo. O processo inicia com a destilação atmosférica, onde através do fornecimento de calor, há decomposição do petróleo em diversos produtos finais, assim como vapores e líquidos. São obtidas frações, isto é, misturas de hidrocarbonetos. A mistura passa por craqueamento catalítico. As frações mais pesadas sofrem uma quebra na cadeia carbônica, transformando-se em cadeias menores. Após, um processo de coqueamento retardado, que é, também um processo de craqueamento, com a utilização de altas temperaturas, promove a quebra das moléculas de cadeia aberta, moléculas aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos, produzindo gases, nafta, diesel, gasóleo e, principalmente, coque de petróleo¹⁸.

Além de sua composição de hidrocarbonetos, o óleo diesel possui substâncias sulfuradas, oxigenadas e nitrogenadas, que ao serem queimadas em motores de ciclo Diesel, produzem gases poluentes como SO_x e NO_x . Para minimizar esse problema, o óleo diesel passa pelo processo de hidrotreatamento, que consiste num refino com hidrogênio, cuja finalidade é estabilizar um determinado corte de petróleo ou eliminar compostos indesejáveis dos mesmos. A estabilização de frações de petróleo é conseguida por meio da hidrogenação de compostos reativos presentes, como por exemplo, as mono-olefinas e diolefinas¹⁸.

1.1.3.2 Tipos de óleo diesel consumidos no Brasil

1.1.3.2.1 Óleo diesel rodoviário

De acordo com a resolução nº 42/2009 da ANP¹⁷, o óleo diesel rodoviário é classificado de duas formas:

- a) Óleo diesel tipo A: é o óleo diesel automotivo e destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel. Este tipo de diesel não sofre adição de biodiesel.
- b) Óleo diesel tipo B: também destinado para aplicação automotiva. Difere do óleo diesel A por possuir adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente, que determina a adição de um percentual de 5% de biodiesel ao diesel.

A ANP também especifica o teor máximo de enxofre que o óleo diesel pode conter, classificando-os da seguinte forma:

- a) Óleo diesel A S50 e B S50: combustíveis que apresentam no máximo 50 mg/kg. O óleo diesel B S50 é utilizado nas frotas de ônibus de cidades como Porto Alegre, Curitiba, Belo Horizonte, Salvador e região metropolitana de São Paulo.
- b) Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre máximo de 500 mg/kg. O óleo diesel B S500 é consumido nas regiões metropolitanas do país.
- c) Óleo diesel A S1800 e B S1800: combustíveis com teor de enxofre máximo de 1800 mg/kg. O consumo do óleo diesel B S1800 se dá em regiões do interior do país, onde o número de veículos automotivos é menor. Esse tipo de óleo diesel recebe um corante vermelho para distingui-lo do óleo diesel metropolitano.

1.1.3.2.2 Óleo diesel D

É o diesel de uso marítimo, produzido especialmente para utilização em motores de embarcações marítimas. Também ocorrem subdivisões no caso do óleo diesel marítimo de forma a se dispor da qualidade requerida pelo usuário. Há dois tipos: o comercial, destinado a motores diesel utilizado em embarcações marítimas; e o especial para marinha/ártico que são produzidos para atender necessidades militares.

1.1.4 Biodiesel

O biodiesel é pela definição da Lei 11.097/2005 um biocombustível derivado de biomassa renovável, para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil. A mesma legislação define a incorporação obrigatória de 5% deste combustível ao diesel desde janeiro de 2010 ¹⁷.

A utilização do biodiesel como combustível tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro. Em primeiro lugar, pela sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e em segundo lugar como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados de petróleo.

O biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, provenientes de fontes

renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel). Enquanto produto pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características¹⁹:

- a) é praticamente livre de enxofre e aromáticos;
- b) tem alto número de cetano;
- c) possui nicho de mercado específico diretamente associado a atividades agrícolas.

O número de cetano de um óleo diesel corresponde ao percentual volumétrico de cetano e alfa-metilnaftaleno contidos neste óleo. Quanto maior for o número de cetano, menor será o retardo de ignição e, por consequência, melhor será sua capacidade de incendiar-se. Um óleo diesel comumente empregado em motores térmicos tem o número de cetano compreendido entre 40 e 60. A determinação do número de cetano é feita pela comparação do desempenho do diesel e o desempenho do n-hexadecano, produto parafínico comercializado como cetano, ao qual é atribuído um número de cetano igual a 100. A um produto aromático é atribuído um número de cetano igual a zero. Isto acontece porque combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto número de cetano, enquanto que o alto teor de aromáticos possui baixo número de cetano. A determinação desta propriedade requer o uso de um motor teste padrão (motor CFR) operando sob condições também padronizadas²⁰.

O biodiesel é usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de significantes ou onerosas adaptações. As misturas em proporções volumétricas entre 5% e 20% são as mais usuais, sendo que para a mistura B5 não é necessária nenhuma adaptação dos motores.

Por ser biodegradável, não-tóxico e praticamente livre de enxofre e aromáticos, é considerado um combustível ecológico e o seu uso num motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados²¹.

1.1.4.1 Obtenção do biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais como palma, soja, mamona, algodão, girassol e colza. Também pode ser produzido a partir de gordura animal e óleo de cozinha reciclado. O processo mais utilizado na fabricação do biodiesel é a transesterificação. Nesse processo, o óleo vegetal é misturado com um álcool de cadeia curta (como o etanol, o metanol e o butanol) e um catalisador, que pode ser ácido, básico ou enzimático, simples ou complexo. A reação de transesterificação consiste na substituição da carboxila de uma

molécula de triacilglicerol por uma hidroxila de um álcool, fornecendo como produto um monoalquilester de cadeia longa e glicerina²². O esquema de obtenção do biodiesel pode ser conferido no esquema abaixo.

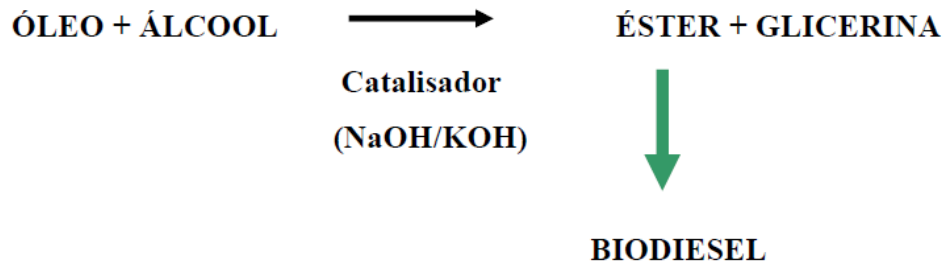


Fig. 1: Reação de transesterificação de óleo para obtenção de biodiesel.

1.1.4.2 Tipos de biodiesel consumidos no Brasil

A mistura diesel/biodiesel é conhecida pela letra “B” mais o número que corresponde à quantidade da mistura, ou seja, uma mistura que contenha 5% de biodiesel no diesel é conhecida como B5¹⁶.

1.1.4.2.1 B100

É o biocombustível puro e obtido conforme a especificação da ANP.

1.1.4.2.2 Bx

É o combustível comercial composto por uma mistura de diesel/biodiesel onde X indica a porcentagem em volume de biodiesel acrescentado ao diesel.

1.1.5 Produção e consumo de combustíveis no Brasil

A utilização de biocombustíveis no Brasil está se desenvolvendo de forma bastante rápida. A criação de veículos automotivos tipo “flex” vem impulsionando o consumo do etanol, seja pelo preço do combustível comparado ao preço da gasolina, seja pela consciência ecológica dos usuários deste tipo de combustível.

Foram produzidos no Brasil, durante a safra 2009/2010, um total de 25,7 bilhões de litros de álcool, sendo 7 bilhões de litros de álcool anidro e 18,7 bilhões de etanol combustível. O setor sucroalcooleiro tem 437 unidades produtoras, sendo 168 produtoras de álcool, 16 de açúcar e 253 de açúcar e álcool. Em 2010 (período janeiro a junho) o Brasil exportou 665 milhões de litros de álcool (US\$ 372 milhões), volume 54% inferior ao mesmo período de 2009. As receitas obtidas com as exportações de álcool em 2009 foram de US\$ 1,3 bilhão. Os EUA são grandes importadores de álcool brasileiro (272 milhões de litros importados diretamente em 2009). Empresas brasileiras também exportam o etanol hidratado para países da América Central e do Caribe, onde é reindustrializado (desidratado e transformado em anidro) e reexportado para os EUA. Em 2009 o Brasil exportou para os referidos países cerca de 777 milhões de litros. Os países da União Européia também importam volumes significativos do Brasil. Em 2009 estes importaram cerca de 876 milhões de litros de álcool. Há vários projetos de investimento em curso no Brasil para elevar a capacidade instalada de produção de álcool via cana-de-açúcar. Estimativas do setor produtivo indicam investimentos da ordem de US\$ 33 bilhões até 2012 (US\$ 23 bilhões na área industrial e US\$ 10 bilhões na área agrícola)²³.

Os combustíveis fósseis, oriundos do petróleo, são produzidos no Brasil através de quinze unidades de refinamento. A produção dos derivados de petróleo no primeiro semestre de 2010 chega a um total de 42 bilhões de m³, sendo destes um total de 8,6 bilhões de m³ de gasolina tipo A e 16,4 bilhões de m³ de diesel. Apesar do grande volume produzido, o Brasil ainda importa petróleo de outros países como a Arábia Saudita, Líbia, Argélia, Iraque, Venezuela e Bolívia num montante de 8 bilhões de m³ de petróleo, tendo um gasto de US\$ 4,3 trilhões²⁴.

As vendas das distribuidoras brasileiras para os postos revendedores totalizaram no mesmo período um total de 12,3 bilhões de m³ de gasolina tipo C e um total de 19,3 bilhões de m³ de diesel²⁴. O Brasil ainda não é auto-suficiente na produção do óleo diesel e cerca de 20% do diesel consumido no país é importado. A região Sudeste consome 44%, a região Sul

20%, o Nordeste 15%, o Centro-Oeste 12% e a região Norte 9%. O diesel se utiliza preferencialmente para transporte 80% e 20% para sistemas elétricos isolados, agroindústria e usinas emergenciais de eletricidade (1000 MW instalados)²⁵.

A produção nacional de biodiesel em adição ao diesel comum pode melhorar a qualidade do diesel e, também, pode contribuir na redução da atual dependência de importação de óleo diesel. Atualmente existem 63 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 14.182,03 m³/dia. Destas 63 plantas, 52 possuem Autorização para Comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 13.641,83 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização. Há ainda 3 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 4 plantas de biodiesel autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras e posterior Autorização para Operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 1.126,91 m³/dia²⁴.

Diante da demanda de produção e consumo dos combustíveis, é necessário que se procure alternativas mais rápidas e confiáveis para monitoramento da qualidade destes. A implementação de equipamentos diretamente colocados nas saídas das refinarias e distribuidoras poderiam facilitar a verificação de não-conformidades evitando desperdícios e reprocessamento. A adaptação de sistemas de fácil manejo, porém de grande confiabilidade poderiam ser adaptados em postos revendedores, de modo a garantir ao consumidor a qualidade do combustível que ele utiliza em seu veículo. A adaptação destes equipamentos ainda é bastante onerosa, mas o desenvolvimento de novas tecnologias já está prevendo que este tipo de monitoramento não está tão longe de ser utilizado.

2 ADULTERAÇÕES EM COMBUSTÍVEIS

Problemas causados ao automóvel causam prejuízo ao consumidor, prejuízo este que é transferido às montadoras no caso do veículo se encontrar no prazo de garantia. O Governo também sofre perdas com a arrecadação de tributos.

Além das perdas financeiras sofridas pelo consumidor e pelo Estado, há ainda um aumento na poluição do ar. A adulteração do combustível favorece a queima incompleta lançando a atmosfera gases como H_2 , CO , C e C_xH_y . Também pode haver elevação da emissão de gases tipo SO_x e NO_x , causadores de chuva ácida²⁶.

2.1 ADULTERAÇÃO DA GASOLINA

Uma das principais fraudes praticadas contra a gasolina é a adição de álcool anidro além da quantidade estabelecida pela ANP. Também é utilizada uma série de solventes orgânicos como óleo diesel, querosene, aguarrás, solvente de borracha, refinado petroquímico entre outros²⁶. Refinados são produtos inacabados ou resíduos de processos petroquímicos como a produção de óleos lubrificantes. Esses produtos contêm parafinas lineares ou pouco ramificadas que prejudicam a octanagem da gasolina²⁷. A adulteração é lucrativa aos fraudadores devido ao fato de todos esses adulterantes serem mais baratos que a gasolina²⁶.

Em curto prazo veículos que rodam com gasolina adulterada consomem mais combustível, sofrem perda de rendimento, apresentam dificuldade em dar partida pela manhã, o motor morre em pequenas paradas e podem ocorrer irregularidades na combustão, como auto-ignição ou pré-ignição. Em longo prazo ocorrem danos em diversas peças do motor e do sistema de alimentação de combustível. Peças não tratadas para o uso de etanol combustível em grandes concentrações sofrem oxidação devido ao etanol em excesso. As mangueiras também sofrem corrosão quando utilizados solventes de borracha. A adulteração favorece ainda a carbonização, que é a formação de fuligem durante a combustão. Com isso há depósito de fuligem nos sensores e no catalisador, carbonização de válvulas e da cabeça do pistão e contaminação do óleo lubrificante²⁸.

2.2 ADULTERAÇÃO NO ETANOL

Uma das principais fraudes praticadas contra o etanol é a adição de água bruta ao álcool anidro como se fosse álcool hidratado. Essa mistura é conhecida como álcool molhado. Tal fraude é praticada com a finalidade de sonegar tributos, porque o álcool anidro não sofre tributação direta quando adquirido para ser adicionado à gasolina²⁹.

Esse tipo de adulteração está sendo combatida através da adição de corante laranja ao álcool anidro conforme definido pela resolução da ANP¹¹. Deste modo, o consumidor poderia identificar a fraude pela cor, pois o etanol deve ser incolor. O corante não interfere na mistura com a gasolina, pois os dois apresentam tonalidades semelhantes.

A adição criminosa de água também é feita no etanol combustível, de forma que a concentração desta fica acima do permitido pela ANP (valor entre 6,2% e 7,4%)¹¹.

2.3 ADULTERAÇÃO DO DIESEL

O diesel pode ser adulterado com a adição de álcool, solventes, óleos vegetais, querosene e até mesmo pela adição de água. Uma fraude comum é a comercialização do diesel S1800 em municípios onde deveria ser comercializado o diesel S500, que tem menos enxofre. Para inibir esse tipo de prática, a ANP determinou a adição de corante vermelho ao diesel S1800. Assim, o diesel metropolitano deve apresentar uma coloração amarelada semelhante à da gasolina, dificultando a adulteração¹⁷.

O uso de combustível adulterado traz inúmeros prejuízos financeiros e ambientais, uma vez que corrói peças essenciais ao bom funcionamento do motor do veículo, podendo ocasionar problemas, como aumento no consumo, perda no rendimento, entupimentos e falhas na bomba de combustível. Com o uso de combustível adulterado, os veículos podem apresentar, ainda, aparecimento de borra no tanque, entupimento de filtro de combustível, corrosão e aumento das emissões de poluentes³⁰.

3 TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS PARA O MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS CONSUMIDOS NO BRASIL

3.1 MASSA ESPECÍFICA

A massa específica é definida como a massa de uma substância contida em uma unidade de volume, sendo determinada pela razão entre a massa e o volume de uma substância à temperatura e pressão especificadas (Equação 2).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

A determinação da massa específica pode ser utilizada para avaliar a pureza de uma substância, já que é uma característica significativamente alterada com a presença de contaminantes³¹. Trata-se de propriedade fundamental que pode ser usada em conjunto com outras para caracterizar tanto as frações leves quanto as frações pesadas de petróleo e produtos de petróleo. Esta propriedade é um importante indicador da qualidade para os combustíveis automotivos, no que se refere à estocagem, manuseio e combustão. Um exemplo dessa importância é a utilização desta na avaliação de gasolinas que têm uma massa específica entre 720 kg/m³ e 780 kg/m³, quando ocorre a adulteração, em geral, tem-se uma massa específica menor, devido à adição de compostos orgânicos menos densos²⁶. Segundo a legislação brasileira a gasolina deve ser totalmente isenta de água, mas, algumas vezes, recebe a adição de álcool não anidro e a presença de água pode ser detectada pela determinação da massa específica. O óleo diesel, por sua vez deve apresentar massa específica variando entre 820 kg/m³ e 880 kg/m³ e o etanol deve apresentar limites entre 807,6 kg/m³ a 811,0 kg/m³.

Um veículo automotivo tem o motor projetado para operar com combustíveis em uma determinada faixa de massa específica, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Variações na massa específica levam a uma significativa variação na massa de combustível injetada, impossibilitando a obtenção de uma mistura de ar/combustível o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Valores baixos para a massa específica reduzem o desempenho dos motores pela formação de uma mistura pobre, o que leva a uma perda de potência do motor e a um aumento do consumo de combustível²⁶.

3.2 PONTO DE FULGOR

O ponto de fulgor é definido como a menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas. Este parâmetro varia em função do teor de hidrocarbonetos leves existentes no combustível. O ponto de fulgor não é suficiente para que a combustão seja mantida³².

Esta propriedade é bastante utilizada para a classificação das frações de petróleo em líquidos combustíveis ou inflamáveis. Um líquido combustível é aquele que possui ponto de fulgor igual ou superior a 70°C e inferior a 93,3°C; já um líquido inflamável é aquele que possui ponto de fulgor inferior a 70°C e pressão de vapor que não exceda 2,8 kg/cm² absoluta a 37,7 °C³³.

A utilização desta propriedade permite avaliar se o óleo diesel em uso está ou não contaminado por combustível, seja biodiesel, gasolina ou álcool. No que diz respeito ao biodiesel, a especificação do ponto de fulgor tem como objetivo limitar a quantidade de álcool presente no biocombustível³⁴.

De acordo com a ANP o limite mínimo para o ponto de fulgor no diesel convencional é 38°C. No entanto, este geralmente apresenta uma variação de 54°C a 71°C, enquanto que o biodiesel apresenta ponto de fulgor mínimo de 100°C¹⁷.

Esta propriedade não tem influência sobre o funcionamento dos motores veiculares, porém está relacionada com a inflamabilidade, e serve como a indicação das precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, o transporte e o armazenamento do combustível³⁴.

3.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade é uma medida da capacidade de conduzir corrente elétrica apresentada por um sistema contendo íons. É definida como o recíproco da resistividade, que é a capacidade de oposição a passagem de corrente elétrica (Equação 3).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Onde: σ é a condutividade;

ρ é a resistividade.

Ao contrário do que ocorre nos condutores metálicos, nos quais a corrente elétrica é transportada por elétrons livres, o transporte de cargas nas soluções eletrolíticas é realizado por íons. Todos os íons presentes na solução participam dessa condução e, por essa razão, pode-se dizer que a condutividade fornece uma informação global, por natureza não específica (em contraste com a determinação do pH de uma solução, que é específica, visto que ela indica somente a concentração dos íons H^+). A maioria dos ácidos, bases e sais inorgânicos são bons condutores da corrente elétrica ao passo que substâncias orgânicas, que não se dissociam em solução (como a benzina, gasolina, açúcares, por exemplo), não são condutoras³¹.

A condutividade varia com a concentração total de substância ionizadas dissolvidas nos combustíveis, com a mobilidade dos íons, com a sua valência e com as concentrações relativas de cada íon³⁵. A natureza do solvente também favorece a condutividade, pois solventes muito polares, como água e alcoóis, exaltam a ionização das substâncias dissolvidas. Outro fator muito importante na determinação da condutividade é a temperatura. Ao contrário da condutividade metálica, a condutividade eletrolítica aumenta com a temperatura. De modo geral esse efeito é devido ao fato de que a mobilidade individual dos íons aumenta com a temperatura e que a viscosidade do solvente diminui. Para soluções aquosas, o coeficiente de temperatura da condutância iônica varia entre 0,5% e 5% por grau centígrado, dependendo do tipo e da concentração do íon condutor. Erros muito significativos podem ser cometidos na medição da condutividade se esse efeito não for compensado (manual ou automaticamente). A determinação da condutividade depende do tipo de célula escolhida e da escolha da constante da célula mais adequada³¹.

A determinação da condutividade do etanol visa avaliar a comprovação da qualidade de origem do combustível, verificando a contaminação da amostra pela adição de água, ou de compostos iônicos solúveis ao combustível. O álcool é um condutor de eletricidade, porém, a água tem maior capacidade de conduzir a energia. Logo, quanto mais água, maior será a condutividade, comprovando a contaminação. A condutividade no etanol combustível deve ser 500 $\mu S/m$, segundo as especificações da ANP.

4 METODOLOGIA ATUAL

4.1 PONTO DE FULGOR

Universalmente a medida do ponto de fulgor é obtida segundo duas metodologias: vaso aberto e vaso fechado.

Na metodologia de vaso aberto a amostra é colocada em um vaso aberto e submetida a aquecimento. Em intervalos determinados uma fonte de ignição é colocada sobre a superfície líquida de modo a se obter o “lampejo”, que é queima dos vapores do líquido, a temperatura do líquido, que esta sendo monitorada, é então caracterizada como ponto de fulgor. O ponto de fulgor variará com a altura da posição da chama acima do líquido. Os exemplos deste tipo de dispositivo incluem o copo aberto de Cleveland, o Pensky-Martens e o TAG. Destes, apenas o dispositivo Cleveland não é utilizado para determinar o ponto de fulgor em combustíveis, ficando restrito a uso em asfalto e betume^{36,37}.

Na metodologia de vaso fechado a amostra fica retida em um vaso que é selado com uma tampa e através da qual a fonte de ignição é introduzida a intervalos periódicos de modo a se obter o “lampejo”. Neste ensaio supõe-se que os vapores acima do líquido estejam em equilíbrio com o mesmo. Este tipo de dispositivo costuma apresentar valores mais baixos de ponto de fulgor porque os vapores não são dispersos na atmosfera. São exemplos mais comuns deste tipo de dispositivo o equipamento TAG e o Pensky-Martens³⁸.

A medida da temperatura de ponto de fulgor depende de variações dos protocolos do equipamento e do ensaio, como a taxa de temperatura de aquecimento, volume de amostra, agitação, equipamento manual ou automático.

No Brasil o método de análise do ponto de fulgor é especificado pela ANP. Duas metodologias são utilizadas para esta análise:

- a) Determinação através do equipamento TAG de vaso fechado conforme norma NBR 7974 – Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado Tag sendo que a mesma é baseada na norma ASTM D56 – Flash Point by Tag Closed Cup Tester.
- b) Determinação conforme norma NBR 14598 – Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens

sendo que a mesma é baseada na norma ASTM D 93 Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester.

No LABCOM, o ensaio de ponto de fulgor é realizado utilizando-se o equipamento Herzog Ponto de Fulgor Semi-Automático Pensky-Martens. O equipamento é constituído de um termômetro, dois bicos de chama, sendo um para o teste e um auxiliar, um sistema de aquecimento, um mecanismo de acionamento manual que introduz a chama na cuba da amostra e um agitador automático. O ponto de fulgor é a temperatura onde houver o primeiro “lampejo”, evidenciado por uma pequena labareda levantada através de orifícios da cuba.



Fig. 2: Herzog Ponto de Fulgor Semi-Automático Pensky-Martens para determinação do ponto de fulgor.

Pode ser utilizado também o equipamento PETROTEST PMA4 para determinação do ponto de fulgor automático, sendo a variante em relação ao acima descrito o fato de a fonte de ignição não necessitar qualquer intervenção manual. É utilizado com maior frequência para a obtenção do ponto de fulgor do biocombustível.



Fig. 3: PETROTEST PMA4 para determinação do ponto de fulgor automático.

Tabela 1: Limites para o ponto de fulgor especificados pela resolução vigente da ANP, para cada tipo de combustível conforme.

Tipo de combustível	Ponto de fulgor mínimo
Gasolina	Não mensurado
Etanol	Não mensurado
Diesel S1800	38°C
Diesel S500	38°C
Biodiesel	100°C

4.2 MASSA ESPECÍFICA

A determinação da massa específica dos combustíveis pode ser realizada segundo metodologias distintas, utilizando para essa finalidade:

- a) Densímetros de vidro;
- b) Densímetros digitais constituídos por tubo de vidro em forma de “U”.

A ANP regulamenta a utilização de ensaios baseados em densímetros de vidro conforme norma NBR 7148³⁹, sendo esta baseada na norma ASTM D 1298 e a utilização de

densímetros digitais conforme norma NBR 14065⁴⁰, sendo esta baseada na norma ASTM D 4052.

A determinação da massa específica através de densímetro de vidro utiliza o princípio do empuxo arquimediano. O empuxo é a força que provoca a flutuação dos corpos nos líquidos, sendo proporcional à densidade, ao volume do corpo e à aceleração da gravidade⁴¹.

Para a realização deste ensaio é necessária uma proveta de vidro de 100 mL, termômetro graduado e calibrado e densímetros de vidro graduados em densidade de acordo com a especificação constante na Portaria 34/62 do Instituto Nacional de Pesos e Medidas – INPM, e com as seguintes escalas⁴²:

- 0,700 a 0,750 para gasolina comum e gasolina Aditivada;
- 0,750 a 0,800 gasolina comum e gasolina Aditivada que se apresentem com densidade acima de 0,750;
- 0,800 a 0,850 para óleo diesel e diesel Aditivado;
- 0,850 a 0,900 para óleo diesel e diesel Aditivado;
- 0,750 a 0,800 para álcool etílico hidratado combustível;
- 0,800 a 0,850 para álcool etílico hidratado combustível.
- Termômetro de -10 a +50°C.

O procedimento para realização desse ensaio consiste na inserção de um densímetro em uma proveta cheia do líquido do qual se deseja conhecer a massa específica até que ele possa flutuar livremente. A leitura é realizada observando em que marca da gradação fica posicionada a superfície do líquido.

A determinação da massa específica utilizando densímetros digitais trabalha com o princípio do tubo U oscilatório. A amostra é inserida no tubo em U e após o sistema de excitação eletrônica provoca um impulso na mesma para que esta oscile no tubo por um determinado número de vezes. A quantidade de vezes que a amostra oscila é registrada por um medidor de frequência sendo esta frequência de oscilação proporcional à massa da amostra. Deste modo, quanto maior for a massa da amostra menor será sua oscilação e por sua vez maior será sua massa específica⁴³.

Conforme mencionado, o período de oscilação será convertido em massa específica sendo que para tanto é utilizado o modelo de Spring (Equação 4) que determina a relação entre massa específica e o período de oscilação:

$$\rho = (AxP)^2 - B \quad (4)$$

Onde: ρ é a densidade;

P é o período de oscilação

A e B são as constantes do equipamento calculadas a partir dos períodos de oscilação observados, quando o tubo em U oscila contendo apenas ar e logo em seguida contendo apenas água destilada.

O LABCOM faz as análises de massa específica em gasolina, óleo diesel e etanol utilizando a metodologia do densímetro digital, segundo a norma NBR 14065, com o uso do equipamento Anton Paar DMA 4500. O equipamento é composto por um densímetro que possui um tubo capilar em forma de “U”, e que é submetido a uma vibração constante dentro do aparelho. Com o auxílio de uma seringa, a amostra é introduzida, causando interferência na vibração inicial do tubo capilar. Esta interferência, em conjunção com os parâmetros de calibração, determina a massa específica da amostra em uma temperatura de 20°C.

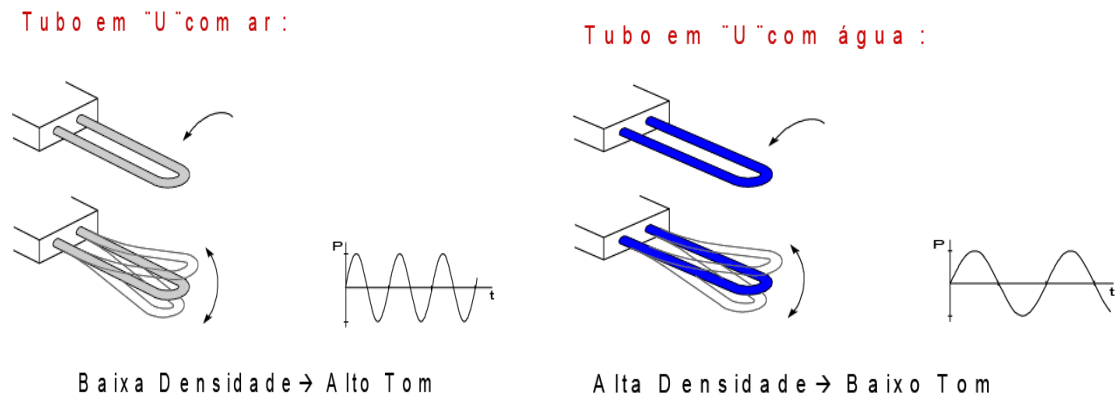


Fig. 4: Princípio de funcionamento do densímetro de tubo em “U”.



Fig. 5: Equipamento Anton Paar DMA 4500.

Tabela 2: Limites para a massa específica, especificados pela ANP pra que os combustíveis sejam considerados conformes.

Tipo de combustível	Massa específica
Gasolina	Anotar
Etanol	807,6 a 811,0 kg/m ³
Diesel S500	820 a 865 kg/m ³
Diesel S1800	820 a 880 kg/m ³
Biodiesel	Não mensurado

4.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade de uma solução eletrolítica é a expressão numérica quantitativa da sua capacidade de transportar a corrente elétrica. Ela é definida como sendo o inverso da resistência elétrica de 1cm³ do líquido a uma temperatura de 20°C. A sua determinação no etanol é feita com auxílio de um condutivímetro digital.

O ensaio de condutividade elétrica utilizado no LABCOM/CECOM é realizado conforme norma NBR 10547⁴⁴ e utiliza-se o equipamento CONDUTIVÍMETRO DIGIMED DM-31. O equipamento possui temperatura de referência de 20°C. A célula de condutividade é constituída de duas placas metálicas de platina montadas rigidamente numa cavidade construída em vidro. As placas metálicas, ou eletrodos, são revestidas por um depósito eletrolítico de negro de platina. Esse depósito poroso limita os efeitos da polarização.

A constante da célula, K é igual a 0,1cm⁻¹, conforme indicado pela resolução da ANP.

Um condutivímetro, entretanto, não é capaz de detectar um processo de destilação incompleto que deixa o álcool hidratado com mais água que o permitido pela ANP. Neste caso, o álcool está fora das especificações, porém a água excedente é água destilada, e esta não é condutora de íons, de modo que não é detectada por essa técnica.



Fig. 6: Equipamento CONDUTIVÍMETRO DIGIMED DM-31.

Tabela 3: Limites para a condutividade elétrica, especificados pela ANP pra que os combustíveis sejam considerados conformes.

Tipo de combustível	Condutividade elétrica
Gasolina	Não mensurado
Etanol	500 $\mu\text{S}/\text{m}$
Diesel S500	Não mensurado
Diesel S1800	Não mensurado
Biodiesel	Não mensurado

5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

As técnicas atualmente utilizadas para realizar o controle de qualidade do combustível demandam a utilização de laboratórios e pessoal técnico especializado para a manipulação de amostras e equipamentos, levando a processos que consomem elevado tempo. Considerando ainda o alto custo para a instalação de novos laboratórios, percebe-se que essa metodologia não apresenta mecanismos que a caracterizem como um método a ser utilizado em larga escala no controle efetivo da qualidade do combustível.

Este efetivo controle é de interesse do setor governamental nas atividades de fiscalização para garantir a qualidade do combustível, de modo a evitar os problemas inerentes à falta de qualidade, além de combater a evasão de divisas. Também têm interesse no controle de qualidade os donos de postos revendedores de combustível, que comercializando combustíveis conformes podem concorrer de forma igual, além de serem passíveis de sofrer penalizações legais caso se comprove que comercializam combustíveis fora das especificações. Além disso, se as refinarias dispusessem de métodos “online” para o controle da qualidade, evitariam os custos provocados pelo descarte ou reprocessamento de produtos de má qualidade.

As metodologias que estão sendo pesquisadas buscam uma maior eficácia e rapidez na obtenção dos resultados analíticos, sendo as principais características buscadas:

- Obtenção de resultados de apuração da qualidade de modo “online”;
- Método não destrutivo da amostra;
- Pequenos volumes de amostra ou amostragem em processo;
- Determinação de parâmetros físico-químicos de qualidade de combustível de forma indireta e simultânea.

Mesmo considerando os distintos combustíveis utilizados nos dias de hoje, as mesmas técnicas de análise estão sendo utilizadas, com adaptações a cada combustível. Podemos afirmar que as técnicas de avaliação seguem o mesmo princípio:

- 1- Obtenção do Espectrograma;
- 2- Tratamento Matemático da amostra.

5.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA OBTENÇÃO DO ESPECTROGRAMA DA AMOSTRA

5.1.1 Espectroscopia de infravermelho

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. As moléculas podem interagir com campos elétricos e magnéticos da luz e absorver quantidades de energia suficiente para promover esta molécula de um nível discreto a um nível de energia superior (transição energética). A energia relacionada com transições vibracionais é da ordem de 1,2 a 60 kJ/mol e a faixa do espectro eletromagnético em número de onda encontra-se entre $100\text{-}5.000\text{ cm}^{-1}$ correspondendo à região do infravermelho⁴⁵.

A espectroscopia de infravermelho (IR) constitui uma ferramenta para a identificação de compostos orgânicos e inorgânicos porque, com exceção de poucas moléculas homomoleculares tais como O_2 , N_2 , Cl_2 , todas as espécies moleculares absorvem a radiação infravermelha. Além disso, cada espécie molecular apresenta um espectro de infravermelho de absorção que é único⁴⁶.

A nomenclatura normalmente empregada para definir a aplicação e instrumentação utilizada na região do infravermelho é:

- Infravermelho próximo: 780 a 2.500 nm;
- Infravermelho médio: 2.500 a 5.000 nm;
- Infravermelho longínquo: 50.00 a 10.000 nm.

A espectroscopia na região do infravermelho, com a utilização da transformada de Fourier e acessórios de reflexão, fornece algumas vantagens em relação aos demais métodos analíticos, como a redução do uso de solventes, menor tratamento da amostra e maior rapidez na análise⁴³.

O acessório de reflectância total atenuada – ATR é usado para ter espectros de IR de filmes, folhas, chapas poliméricas e em soluções, onde a amostra está em contato físico com o cristal (elemento principal): ZnSe, ZnS, KRS-5, Si, Ge ou safira. O cristal deve apresentar um alto índice de refração na banda do IR e um determinado ângulo de incidência da radiação (30° a 70°). O feixe IR incidente no cristal a um ângulo de incidência atinge a superfície, e

ocorre o fenômeno de reflexão total onde se propaga ao longo da superfície do cristal até sair na extremidade oposta. O feixe de IR que penetra numa pequena profundidade na amostra, e se esta absorver será detectado.

5.1.2 Cromatografia gasosa – detector por ionização de chama

A cromatografia gasosa (CG) é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária e a fase móvel. A amostra é vaporizada e transportada, por uma corrente de gás inerte, normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio, através de uma coluna empacotada com a fase estacionária⁴⁶.

Os detectores por ionização de chama são usados para detectar preferencialmente hidrocarbonetos como o metano (CH_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2), etc.

A ionização de compostos de carbono é proporcional ao número de ligações entre carbono e hidrogênio que são reduzidos na chama. Uma vez que o detector de ionização em chama responde ao número de átomos de carbono que entram no detector por unidade de tempo, ele é um dispositivo sensível à massa em vez da concentração. O FID oferece uma leitura rápida, precisa e contínua da concentração total de hidrocarbonetos para níveis tão baixos como parte por bilhão⁴⁶.

5.1.3 Impedância

Impedância elétrica ou simplesmente impedância em circuitos elétricos é a relação entre o valor eficaz da diferença de potencial entre dois pontos de circuito em consideração e o valor eficaz da corrente elétrica resultante no circuito.

Em muitos materiais, especialmente aqueles que não são considerados como condutores elétricos, a impedância varia com a frequência da fonte de tensão aplicada. Tal comportamento é devido à estrutura física do material, a processos químicos internos, ou uma combinação de ambos. Além disso, se a impedância global é obtida ao longo de uma gama de frequências selecionadas, é possível correlacionar o conjunto impedância para as propriedades elétricas em massa, ou seja, a condutividade e capacitância.

A impedância é expressa como um número complexo, possuindo uma parte real, equivalente à resistência R , e uma parte imaginária, dada pela reatância X . A impedância

também é expressa em ohms e designada pelo símbolo Z . Indica a oposição total que um circuito oferece ao fluxo de uma corrente elétrica variável no tempo. Matematicamente, exprime-se:

- 1) calculando-se a impedância elétrica (Z) como a relação entre o valor eficaz da diferença de potencial (U) entre os terminais de um determinado circuito elétrico e o valor da corrente resultante (I) num circuito de corrente alternada (Equação 5):

$$Z = \frac{U}{I} \quad (5)$$

sendo:

Z : a impedância elétrica em ohms;

U : a tensão elétrica, em volts;

I : a corrente elétrica, em ampères.

- 2) exibindo a relação entre impedância, resistência e reatância (Equação 6):

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (6)$$

sendo:

Z : a impedância elétrica em ohms;

R : a resistência elétrica em ohms;

X : a reatância elétrica em ohms.

A impedância total de uma série de elementos passivos é dada pela fórmula (Equação 7):

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (7)$$

sendo:

$$X_L = \omega L \quad (7.1)$$

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad (7.2)$$

onde:

ω : frequência angular, em rad/s, e vale $\omega = 2.\pi.f.l$ (f = frequência simples, em hertz);

L: Indutância elétrica, em henrys;

C: Capacitância elétrica, em farads.

Pode ser definida para uma só frequência (caso dos sistemas elétricos de corrente alternada de uso habitual, em 50 ou em 60 hertz, chamadas de “frequências industriais”), assim como pode ser definida para um espectro de frequências.

Um circuito em geral possuirá uma resposta em frequência, no qual a impedância varia de acordo com a frequência⁴⁷.

5.1.4 Sensores de fibra óptica

Sensores intrínsecos à fibra óptica, tais como as redes de período longo (LPG), quando aplicados como transdutores de índice de refração possuem propriedades ímpares que os credenciam a serem utilizados com ferramentas auxiliares na comprovação da qualidade dos combustíveis. Dentre suas particularidades se destacam a imunidade eletromagnética, a passividade elétrica, a não-reatividade química, o reduzido dimensionamento físico, o baixo tempo de resposta. O alto ponto de fusão e a possibilidade de integração em enlaces óticos codificados em comprimento de onda⁴⁸.

Uma fibra óptica é um material dielétrico, geralmente feito de sílica ou plástico, arranjado numa estrutura cilíndrica com dimensões microscópicas, análogas as de um fio de cabelo. A estrutura é composta por três camadas concêntricas com diâmetros, índices de refração e funções distintas. A região central ou núcleo possui um índice de refração n_1 e um raio r_1 , ela é envolta por uma camada denominada casca, que comparada ao núcleo possui um índice de refração menor, n_2 , e um maior raio, r_2 . A principal função dessa configuração é constituir um canal capaz de confinar e guiar ondas eletromagnéticas segundo o fenômeno físico da reflexão interna total. Ao redor da casca, há ainda uma camada denominada capa, com índice de refração n_3 , a qual isola o canal do meio externo e agrega robustez mecânica e flexibilidade a estrutura⁴⁹.

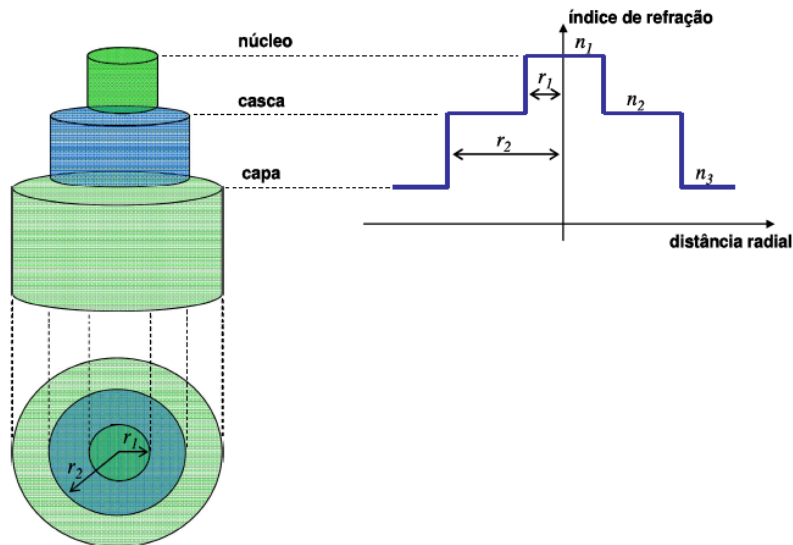


Fig 7: Representação esquemática de uma fibra óptica com perfil de índice de refração em degrau⁴⁶.

Quando o período dos índices de refração é da ordem de centenas de micrometros e uma condição de casamento de fase intermodal específica é gerada, fazendo com que o modo fundamental de núcleo guiado seja acoplado preferencialmente para modos de casca copropagantes, com perfis de campo elétrico similares, circularmente simétrico e de ordem ímpar, tem-se uma rede de período longo (LPG)⁵⁰.

A utilização deste tipo de tecnologia, também necessita de modelos matemáticos para a melhor interpretação dos resultados obtidos. São utilizados nestes casos as redes neurais artificiais (RNA) que são modelos matemáticos construídos com o intuito de simular o processamento de uma determinada informação no cérebro biológico. Os RNA são constituídos por camadas de neurônios artificiais, unidades de armazenamento e de transformação da informação. Há diferentes tipos de RNA as quais se diferenciam por suas arquiteturas e pela forma como seus pesos sinápticos são atribuídos. Apesar das RNA demandarem esforço computacional e tempo para a escolha adequada dos parâmetros de uma determinada topologia, seu processamento após a construção é muito rápido e sua implementação é simples. Essas características as habilitam a serem utilizadas para supervisionar sistemas de medição compostos por transdutores com reduzido tempo de resposta, como as LPG⁴⁹.

5.2 TRATAMENTO MATEMÁTICO DA AMOSTRA

5.2.1 Quimiometria

A quimiometria é uma área que se refere à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática, a problemas de origem química.

Com a sofisticação crescente das técnicas instrumentais, impulsionada pela invasão de microprocessadores e microcomputadores no laboratório químico, tornaram-se necessários tratamentos de dados mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico, a fim de relacionar os sinais obtidos (intensidades, por exemplo) com os resultados desejados (concentrações).

As análises quantitativas que eram realizadas na maioria das vezes por “via úmida” como titulação, precipitação e reações específicas, que são demoradas e muitas vezes pouco precisas, estão cada vez mais sendo substituídas por técnicas instrumentais como: Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia no visível/ultravioleta, Espectroscopia de Massa, Cromatografia, etc., que aliam a velocidade de análise com uma boa qualidade de resultados. Nessas técnicas instrumentais não é obtida uma informação direta do resultado, mas sim uma grande quantidade de sinais (curvas, picos) que podem ser tratados para uma possível quantificação das várias espécies presentes.

Muita ênfase tem sido dada aos sistemas multivariados, nos quais se pode medir muitas variáveis simultaneamente, ao se analisar uma amostra qualquer. Nesses sistemas, a conversão da resposta instrumental no dado químico de interesse, requer a utilização de técnicas de estatística multivariada, álgebra matricial e análise numérica. Essas técnicas se constituem no momento na melhor alternativa para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informação sobre o sistema.

De todos os ramos da química clássica, talvez a química analítica tenha sido a mais afetada pelo desenvolvimento recente da instrumentação química associada a computadores. De fato, a “Chemometrics Society”, organização internacional dedicada ao uso e desenvolvimento de métodos em quimiometria, é composta principalmente por químicos interessados em problemas analíticos. Atualmente é muito raro se encontrar qualquer periódico respeitável sobre pesquisas em química analítica, que não traga artigos reportando dados obtidos com o auxílio de microcomputadores, ou tratados por matemática multivariada

ou métodos estatísticos, sempre com o objetivo de melhorar a qualidade dos resultados ou facilitar a sua interpretação⁵¹.

A pesquisa na área de quimiometria abrange o desenvolvimento e aplicação de diferentes métodos em dados de origem química. Métodos estatísticos ou matemáticos como PCA (Principal Component Analysis), PCR (Principal Component Regression), PLS (Partial Least Square) são os mais utilizados métodos em quimiometria. De forma geral, estes métodos ou algoritmos são utilizados em técnicas de otimização, planejamento, calibração multivariada, análise exploratória, processamento de sinais, imagens⁴⁶.

5.2.2 Medidas de correlação cruzadas

A correlação é uma medida que indica se existe uma relação estatística de dependência entre duas variáveis, permitindo então se estimar o valor de uma delas baseando-se no valor da outra. Este princípio matemático e estatístico, uma vez comprovado, é de fundamental importância, pois permite obter parâmetros físico-químicos (massa específica, ponto de fulgor) tendo como base o resultado obtido numa medição qualitativa dos componentes encontrados em uma amostra de combustível⁴⁶.

Existem estudos que fazem referência a correlações entre espectros de absorção do infravermelho de amostras de combustível e densidade, cromatografia gasosa e densidade. Pelo mesmo se verificou que a utilização dos espectros de absorção do infravermelho permite, com a utilização da quimiometria, obter dados confiáveis acerca das características físico-químicas das amostras.

6 DISCUSSÃO CRÍTICA DA PROPOSTA TECNOLÓGICA

6.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Uma grande quantidade de informações a respeito dos compostos orgânicos presentes nos combustíveis pode ser obtida a partir dos espectros de absorção do infravermelho. Essas informações possibilitam, com o auxílio de ferramentas quimiométricas, a construção de modelos de calibração para determinação de diferentes parâmetros da qualidade dos combustíveis.

A aplicação da espectrografia de infravermelho tem se tornado uma das técnicas mais utilizadas em análises devido às seguintes características:

- Permite uma análise não destrutiva das amostras. A importância é devida ao fato de minimizar a necessidade de tratamentos da amostra, evitando deste modo a introdução de erros na análise;
- Viabiliza a utilização de fibra óptica, facilitando a análise à distância já que o instrumento pode permanecer em um ambiente mais limpo, livre de vibração e outras interferências;
- A espectrografia de infravermelho utiliza sistemas ópticos facilmente disponíveis, detectores eficientes, simplicidade relativa na instrumentação e o fato que a maioria dos compostos orgânicos absorve nesta região;
- A habilidade de extrair informações quantitativas, quimicamente significativas, via uso de técnicas estatísticas multivariadas.

Lira et al⁵² realizaram um estudo utilizando modelos de calibração variada empregados em espectros de infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR) para prever os parâmetros de qualidade de misturas de biodiesel como massa específica, teor de enxofre e temperaturas de destilação. O conjunto de amostras constou de mistura preparada com soja, mamona, girassol, algodão e colza, bem como amostras de diesel. Com o objetivo de incluir variedade na composição do diesel, misturas foram feitas a partir de diferentes amostras de combustível para motores diesel, obtidos a partir de estações de serviço em três Estados do Brasil (Pernambuco, Alagoas e Sergipe). Um total de 161 amostras foram disponibilizadas para este estudo. Os parâmetros massa específica, teor de enxofre e os pontos de destilação foram determinados por métodos de referência ASTM D 4052, D 4294 e D 86, respectivamente. Os intervalos de variação observados no conjunto de dados em análise foram 836-860 kg/m³

(densidade); 0,03-0,21% w/w (teor de enxofre); 270-300°C (% de destilação T50 ponto) e 300-360°C (destilação Ponto T85%).

Os espectros foram obtidos através de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier denominado Perkin-Elmer Spectrum GX, utilizando a região de 12.000-4.000 cm^{-1} para o NIR e 4.000-600 cm^{-1} para o MIR. Na região NIR os espectros foram adquiridos, utilizando uma célula de fluxo de quartzo, com 1,0mm de comprimento do caminho posicionado diretamente em frente do feixe de radiação infravermelha. Na região MIR, os espectros foram adquiridos através de reflectância total atenuada (ATR). Em todos os casos, os espectros foram registrados à temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Um espectrômetro infravermelho portátil da Grabner Instruments (Analyzer IROX Diesel) também foi utilizado para a obtenção de um espectro MIR na região de 1789.4-650 cm^{-1} . Dois tipos de conjuntos de calibração foram utilizados:

- 1) contendo apenas as misturas de biodiesel;
- 2) contendo misturas de biodiesel/diesel.

Todos os modelos foram obtidos através do modelo de mínimos quadráticos parciais (PLS), utilizando validação cruzada (CV) para definir o número de fatores. A capacidade preditiva dos modelos foi avaliada pela raiz quadrada média do erro de previsão (RMSEP) obtida para o conjunto de validação externa, composto de aproximadamente de 20% do número total de amostras. Os resultados demonstrados no trabalho relatam o experimento utilizando biodiesel e uma mistura de diesel/biodiesel de rícino contendo 5% em massa de biodiesel.

A Figura 8 mostra os espectros NIR e MIR obtidos durante o ensaio. A Figura 8.1a, relativa ao NIR, mostra as bandas atribuídas ao primeiro overtone (5.000-6.000 cm^{-1}) e ao segundo overtone (8.000-8.700 cm^{-1}) e à combinação de regiões (6.600-7.700 cm^{-1} e 4.600-4.000 cm^{-1}) do estiramento da ligação C-H. Além disso, o segundo overtone da ligação C=O aparece em aproximadamente 5.500 cm^{-1} e uma combinação envolvendo bandas de C=O e C-H ocorrem na região de 4.760-4.450 cm^{-1} . Da mesma forma, os espectros MIR são apresentados na Figura 8.1b, onde picos em torno de 1.200 cm^{-1} podem ser atribuídos à deformação axial de CC (= O)-O do éster, enquanto os picos em torno de 1.183 cm^{-1} podem ser atribuídos à assimetria axial da ligação O-C-C. Uma diferença espectral significativa pode ser observada entre 1.735 e 1.750 cm^{-1} , onde há pico de absorção corresponde às vibrações do grupo carbonila, estando presente somente em misturas de biodiesel. A faixa espectral de 1.400-1.200 cm^{-1} também apresenta algumas diferenças espectrais. Além disso, os picos

apresentam espectros na região ($1.000-900\text{ cm}^{-1}$) atribuídos à deformação angular simétrica fora do plano da C-H laços de olefinas.

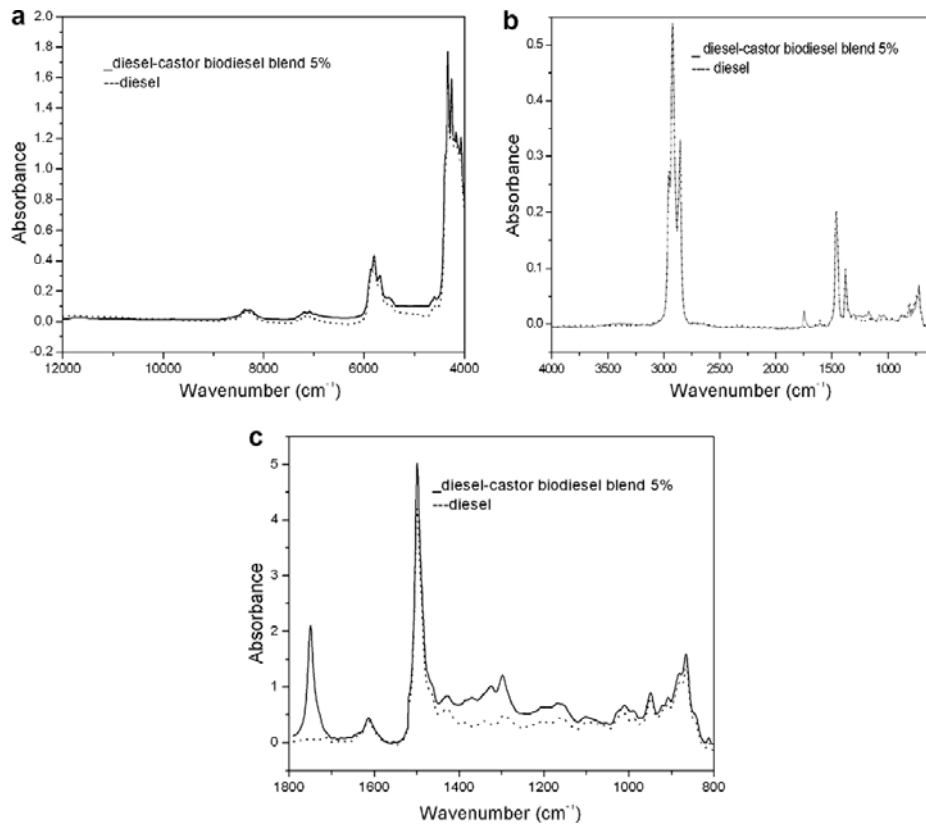


Fig. 8: Espectros de diesel e mistura de diesel/biodiesel de mamona contendo 5% de biodiesel na: (a) região NIR, (b) região MIR (espectrômetro convencional) e (c) região MIR (espectrômetro portátil)⁵².

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para a calibração das misturas contendo diesel/biodiesel (denominada de global models) utilizando o instrumento Perkin-Elmer (convencional) tanto para as regiões NIR e MIR. Os modelos PLS foram desenvolvidos utilizando as variáveis que correspondem aos coeficientes de regressão. Os valores de RMSEP para a validação externa do conjunto, para ambas as regiões espectrais (Tabela 4), foram comparáveis com a reprodutibilidade do método padrão correspondente, salvo para a massa específica. Para essa propriedade, apenas o modelo global utilizando região NIR apresentou valores RMSEP comparáveis aos de reprodutibilidade ASTM. Modelos de calibração multivariada também foram desenvolvidos utilizando apenas misturas de biodiesel em conjuntos de calibração e previsão. Os resultados a estes modelos de calibração também são resumidos na Tabela 4. Como podem ser observados, os resultados do desempenho do modelo são comparáveis com os modelos de calibração global para ambas as regiões espectrais, exceto para o ponto de destilação (T85%) na região NIR. O desempenho dos modelos construídos empregando espectros obtidos MIR com um instrumento infravermelho

portátil (IROX Diesel), também foi investigado. Todos os valores e RMSEP foram menores do que a reprodutibilidade do método padrão correspondente, a densidade exceção. Ainda podemos observar que os resultados são semelhantes aos obtidos com um espectrômetro convencional.

Tabela 4: Resultados para o RMSEP e coeficiente de correlação (R) do conjunto de amostras utilizadas para a validação externa. O número de fatores PLS empregados em cada modelo estão representados entre parênteses⁵².

Parameter	Conventional instrument						Portable instrument	
	Blend models			Global models			Global models	
	R	RMSEP		R	RMSEP		R	RMSEP
	NIR/MIR	NIR	MIR	NIR/MIR	NIR	MIR	MIR	MIR
ρ (kg/m ³)	0.98/0.90	0.60 (7)	1.58 (8)	0.99/0.97	0.56 (8)	1.60 (8)	0.97	1.45 (10)
S (%w/w)	0.91/0.93	0.02 (6)	0.02 (8)	0.93/0.95	0.02 (2)	0.01 (2)	0.92	0.02 (10)
T50% (°C)	0.82/0.74	2.35 (5)	2.79 (10)	0.88/0.89	2.12 (5)	2.28 (5)	0.85	2.64 (5)
T85% (°C)	0.96/0.89	2.01 (8)	3.28 (8)	0.94/0.90	3.37 (3)	4.38 (5)	0.90	4.18 (9)

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a utilização de ferramenta como o PLS global em NIR e MIR pode ser usada para prever temperaturas de destilação e teor de enxofre em misturas de diesel/biodiesel. A região NIR é preferível para prever a massa específica. Também se comprovou que modelos desenvolvidos usando os espectros adquiridos com um equipamento portátil (IROX Diesel) e equipamentos convencionais (Perkin-Elmer) apresentaram desempenho similar.

Assim, os instrumentos são eficientes para a predição das propriedades em análise. Estes resultados são de interesse prático particular porque demonstram que a aplicação de um instrumento portátil, que utiliza uma reduzida faixa espectral (1789,4-650 cm⁻¹) permite medições *in situ*, e pode gerar resultados semelhantes aos obtidos com um equipamento convencional.

Por sua vez, Fachini et al.⁵³ desenvolveu um trabalho com o objetivo de determinar de forma simultânea os parâmetros teor de biodiesel, ponto de fulgor e massa específica, utilizando para isso a espectroscopia de infravermelho com reflexão atenuada (ATR-FTIR) associada a ferramentas quimiométricas de regressão para construção de modelos multivariados. Foram elaboradas 85 blendas binárias a partir de biodiesel de soja e dois tipos de diesel: S500 e S1800. A faixa de concentração das misturas variou de 0,2 a 30% (v/v). As análises das propriedades foram realizadas segundo os métodos NBR 7148/ASTM D 1298 para a massa específica e NBR 14598/ASTM D93 para o ponto de fulgor, ambos os métodos

padrões estabelecidos pela ANP. Para obtenção dos espectros de infravermelho foi empregado um acessório de reflexão total atenuada horizontal, com cristal de ZnSe da PIKE Technologies acoplado a um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier NICOLET Magna 550. Os espectros foram obtidos na faixa de 4.000 a 650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. O software Matlab versão 6.5 juntamente com o pacote iToolbox foi utilizado para desenvolver os modelos PLS, iPLS e siPLS. O modelo PLS utiliza toda região espectral e o iPLS consiste em dividir o espectro em intervalos equidistantes e desenvolver um modelo PLS para cada intervalo. Já o siPLS também divide o espectro mas faz combinações dos intervalos. Dois conjuntos de amostras foram empregados: 57 para calibração e validação cruzada e 28 para previsão. Para determinar o número de variáveis latentes (VL) necessárias para a construção dos modelos foi utilizado o erro de validação cruzada (RMSECV). Os modelos foram comparados pelo erro de previsão (RMSEP).

Tabela 5: Resultados obtidos para quantificação de biodiesel e determinação da massa específica, empregando iPLS, e siPLS⁵³.

BODIESEL					MASSA ESPECÍFICA				
Modelo	Intervalo	Vls	RMSECV	RMSEP	Modelo	Intervalo	Vls	RMSECV	RMSEP
iPLS0	Todos	3	0,324	0,403	iPLS0	Todos	8	0,629	0,727
iPLS2	1	5	0,284	0,345	iPLS2	1	9	0,566	0,633
iPLS4	1	7	0,301	0,356	iPLS4	1	8	0,557	0,614
iPLS8	1	6	0,301	0,347	iPLS8	1	7	0,537	0,643
iPLS16	3	7	0,289	0,383	iPLS16	4	10	0,543	0,601
iPLS32	6	7	0,304	0,407	iPLS32	2	5	0,525	0,574
Modelo	Intervalo	Vls	RMSECV	RMSEP	Modelo	Intervalo	Vls	RMSECV	RMSEP
s2iPLS8	2;3	6	0,184	0,276	s2iPLS8	1;2	8	0,557	0,613
s3iPLS8	1;2;3	5	0,187	0,28	s3iPLS8	1;2;3	8	0,5815	0,6048
s4iPLS8	1;2;3;6	5	0,207	0,155	s4iPLS8	1;2;3;8	8	0,5668	0,641
s2iPLS16	2;3	5	0,213	0,199	s2iPLS16	1;2	7	0,537	0,5542
s3iPLS16	3;4;6	5	0,1911	0,307	s3iPLS16	1;2;12	9	0,5295	0,6687
s4iPLS16	1;2;3;6	5	0,201	0,164	s4iPLS16	1;2;10;12	9	0,5376	0,6724
s2iPLS32	6;11	6	0,1988	0,3057	s2iPLS32	2;7	6	0,5177	0,6147
s3iPLS32	5;7;11	4	0,1986	0,2916	s3iPLS32	2;3;4	6	0,5115	0,5936

Na Tabela 5 são apresentados os valores de RMSEP, RMSECV, o número de variáveis latentes (VL) empregadas para cada um dos modelos iPLS e siPLS e as regiões selecionadas para predição do teor de biodiesel e massa específica. Os modelos globais, que utilizam toda região espectral, apresentaram maiores valores de RMSEP e RMSECV que os modelos iPLS e siPLS. Para o teor de biodiesel o modelo s4iPLS8 utilizando cinco variáveis

latentes apresentou menor RMSEP. A região selecionada para desenvolver este modelo (Figura 9a) corresponde aos estiramentos da carbonila (C=O), do C-O e do C-H. O modelo obtido é capaz de prever a quantidade de biodiesel misturado ao diesel, em uma larga faixa de concentração (0,2 a 30%). Para a propriedade massa específica o modelo s2iPLS16 utilizando sete variáveis latentes apresentou menor RMSEP. A região selecionada para desenvolver este modelo está apresentada na Figura 9b. Com o modelo obtido foi possível fazer a previsão da massa específica das misturas.

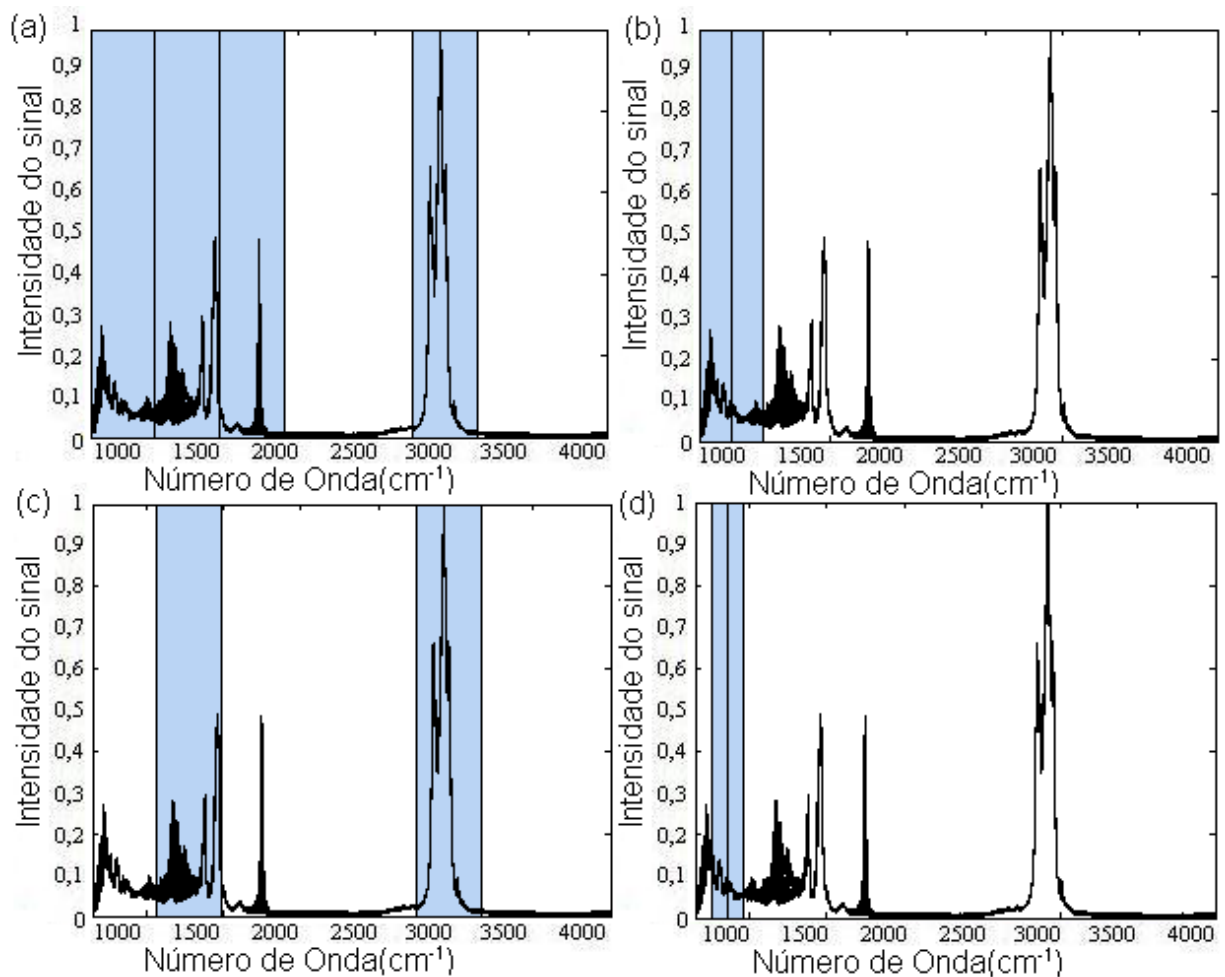


Fig. 9: Regiões espectrais utilizadas na modelagem para determinação (a) do teor de biodiesel, (b) massa específica, (c) teor de enxofre, (d) ponto de fulgor⁵³.

Na figura 10 são apresentados os gráficos de correlação entre os valores de referência *versus* os valores previstos pelos modelos. Para os parâmetros teor de biodiesel, teor de enxofre e massa específica fica evidente a excelente correlação entre os valores previstos pelos modelos que empregam combinações de sinais no infravermelho e os valores padrões utilizados. Já o ponto de fulgor não apresentou uma boa correlação. Este resultado se deve ao

fato de que a adição de pequenas quantidades de biodiesel altera muito pouco o ponto de fulgor das misturas e o método de referência utilizado não detecta estas pequenas variações.

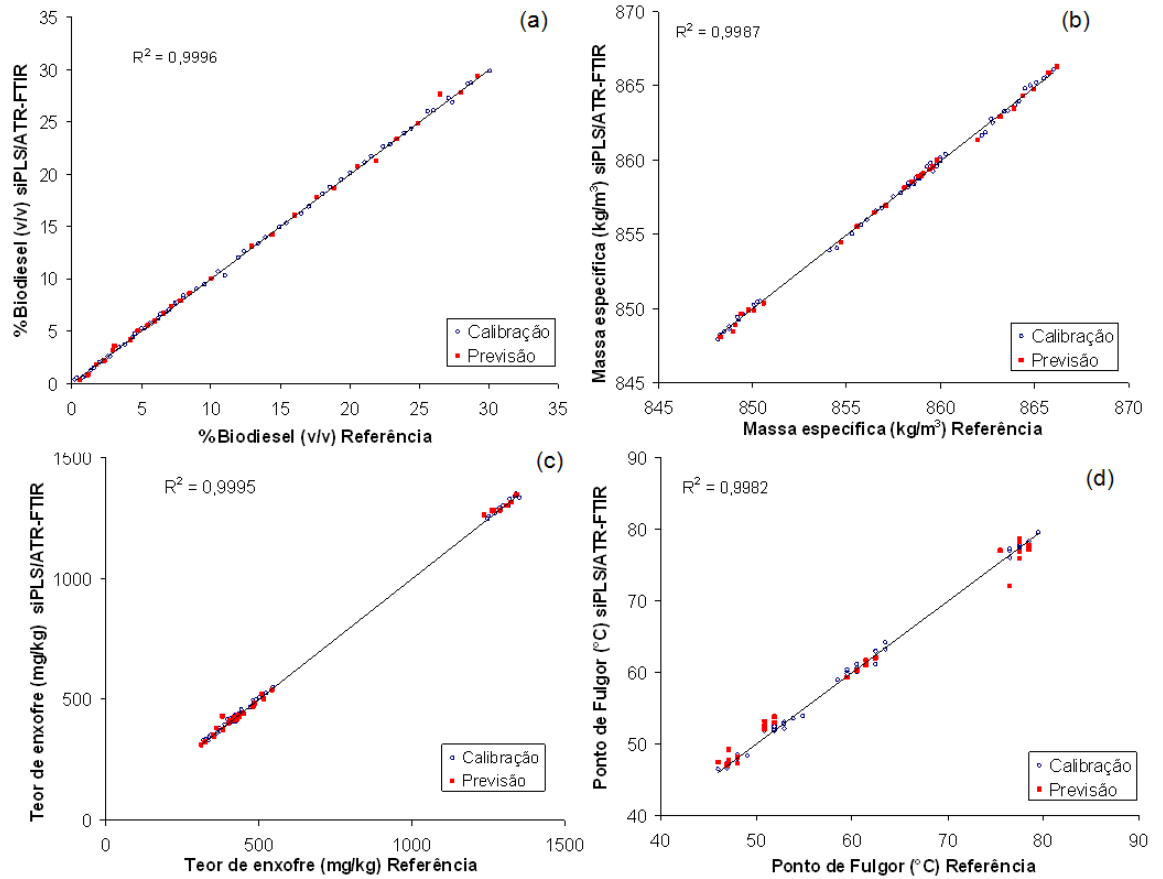


Fig. 10: Correlação entre os valores de referência *versus* os valores previstos pelos modelos (a) s4iPLS8; (b) s2iPLS16; (c) s2iPLS8; (d) s2iPLS32⁵³.

Fachini et al⁵³ conclui em seu trabalho que a utilização dos espectros obtidos por ATR-FTIR associados à ferramenta quimiométrica de modelo siPLS se mostra mais promissora para a previsão do teor de biodiesel e massa específica das misturas biodiesel/diesel, comprovando que a seleção de regiões do espectro que contenham as informações dos parâmetros estudados diminui os erros de previsão. Também observou que para a propriedade ponto de fulgor não foi possível obter modelos de previsão melhores, pelo fato de o método de referência utilizado não conseguir detectar as pequenas variações do ponto de fulgor das diferentes misturas.

A utilização desta técnica está intimamente relacionada ao desenvolvimento de processadores mais potentes e ferramentas matemáticas para tratamento de dados, uma vez que o espectrograma gerado não é de fácil interpretação e compreensão, porém contém um elevado número de informações relevantes da amostra. Os trabalhos descritos demonstram a eficácia da técnica para determinação da massa específica de combustíveis, entre outros parâmetros, visto que os valores encontrados utilizando a técnica de infravermelho apresentam similaridade com os valores apresentados pelos métodos tradicionais recomendados pela ANP. A exceção à técnica ocorre com o parâmetro ponto de fulgor, devido a erros apresentados serem superiores aos recomendados para o combustível diesel, porém acredita-se que novos modelamentos matemáticos possam suprir essa deficiência e validar a técnica para a determinação deste parâmetro.

6.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

Pela cromatografia gasosa é possível detectar a adulteração de combustíveis, sendo os vários componentes da amostra separados e os resultados da análise expressos por um cromatograma. Cada componente na mistura aparece como um pico no cromatograma, e a altura e área deste pico são proporcionais à concentração do componente na mistura. Como exemplo, podemos citar a adulteração da gasolina que ocorre pelo excesso de álcool anidro, normalmente, nenhum pico novo é percebido, ocorrendo somente um aumento da área do pico correspondente.

Verificou-se também que a utilização de técnicas de cromatografia gasosa associadas à quimiometria possibilita o controle dos parâmetros físico-químicos da gasolina comercializada em postos de combustíveis do Brasil. Flumignan et al⁵⁴ publicou um trabalho utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) para prever as propriedades mais importantes utilizadas na análise de qualidade da gasolina. Para o estudo foram utilizadas 2.400 amostras de gasolina coletadas aleatoriamente em postos de gasolina diferentes ao longo de seis meses. As amostras de gasolina foram analisadas de acordo com a regulamentação nº 309 da ANP seguindo metodologia padrão em relação a onze parâmetros físicos: temperatura de destilação atmosférica necessária para reduzir o volume original da amostra a 10%, 50% e 90%, a destilação ponto de ebulição e destilação final de resíduos (ASTMD86), a densidade relativa (ASTMD4052), o percentual de benzeno (ASTM D6277) e etanol anidro (NBR13992), o número motor de octanas, o número de octano pesquisa e índice antidetonante (correlação de ASTMD2699/D2700). As porcentagens de hidrocarbonetos

(olefinas, aromáticos e saturados correlação de ASTMD1319) foram determinadas por espectroscopia de infravermelho. Estes parâmetros físico-químicos foram usados para elaborar a planilha de análise de agrupamento hierárquico (HCA). A análise de agrupamento hierárquico HCA é um método estatístico para encontrar clusters relativamente homogêneos de amostra com base nas características avaliadas (variáveis). Todos os parâmetros físico-químicos foram utilizados como variáveis na análise de agrupamento hierárquico. HCA foi realizada utilizando software Pirouette 3,11 (Infometrix Co., E.U.A.). Através de dendogramas constituídos por 400 amostras mensais e obtidos pela HCA, foram selecionadas 150 amostras de gasolina para análise de GC-FID. As análises foram conduzidas em um equipamento automatizado Shimadzu, modelo GC-17A, com um amostrador automático AOC20i e uma estação de trabalho GCSolutions. Os dados experimentais foram analisados como uma matriz de dados de $150 \times 458 \times 14$, composto por 150 amostras representantes de gasolina, 458 variáveis independentes (áreas cromatográfica integradas por cromatograma) e 14 variáveis dependentes (parâmetros físico-químicos). Com a finalidade de executar o modelo PLS para predição dos resultados, foi utilizado para a calibração um conjunto de 100 amostras, que foram avaliadas por validação cruzada e um conjunto de 50 amostras formaram o conjunto de previsão externo.

Tabela 6: As características gerais dos modelos PLS para cada propriedade das amostras e comparação dos modelos com a norma ASTM ou NBR⁵⁴.

Physicochemical parameters	Reference guide	PLS-GC-FID models									Average relative error (%)
					External prediction set		Calibration set		Validation set		
		Guide	Unit	<i>r</i>	<i>R</i>	LV	SEP	SEC	<i>r_{cal}</i>	SEV	
Relative Density	ASTM D4052	g cm ⁻³	0.0001	0.0005	2	0.0043	0.0067	0.9351	0.0071	0.8343	0.55
Benzene	ASTM D6277	% v/v	0.013+0.052X	0.022+0.118X	6	0.0919	0.0736	0.8955	0.0898	0.8273	5.21
Anhydrous Ethanol	NBR 13992	% v/v	–	–	3	2.5	2.4	0.9328	2.9	0.8968	13.61
<i>Distillation Points</i>											
10% evaporated	ASTM D86	°C	3.3	6.8	1	3.3	3.1	0.7402	3.2	0.7069	4.32
50% evaporated		°C	7.3	19	3	5.8	1.1	0.8447	1.5	0.6906	1.82
90% evaporated		°C	1.4	2.7	4	10.1	6.8	0.9200	9.6	0.8206	4.25
Final boiling point		°C	3.5	10.5	3	11.3	13.7	0.7574	18.4	0.5083	3.86
Residue		% v/v	–	–	5	0.2	0.2	0.8009	0.3	0.5053	18.86
<i>Octane Numbers</i>											
Motor octane number	ASTM D2699/D2700	–	0.4	1.0	3	1.0	0.6	0.8237	0.7	0.7429	0.70
Research octane number		–	0.4	1.1	3	0.7	0.8	0.8780	1.0	0.8076	0.60
Anti-knocked Index		–	–	–	3	0.8	0.7	0.8571	0.8	0.7856	0.66
<i>Hydrocarbons Composition</i>											
Saturates	ASTM D1319	% v/v	1.2	3.2	3	4.5	5.0	0.8582	6.0	0.7792	8.50
Olefins		% v/v	0.9	1.7	3	4.3	4.3	0.8716	4.8	0.8311	25.60
Aromatics		% v/v	0.8	1.8	8	2.2	1.7	0.8978	2.1	0.8369	11.80

r: repeatability; *R*: reproducibility; LV: number of latent variables; *r_{cal}* and *r_{val}*: coefficient correlation in the calibration and validation set.

Os resultados dos parâmetros físicos foram previstos nas condições do modelo e então comparados com aqueles obtidos pela ASTM ou norma NBR, métodos estabelecidos pela ANP. A maioria dos valores SEP (erro padrão de previsão) e ARE (erro médio relativo) obtidos para todas as variáveis dependentes, utilizando o modelo de regressão construído e gerado pelo PLS mostra os resultados tendo boa capacidade de previsão (Tabela 6), indicando assim a possibilidade deste procedimento para obter resultados precisos. O SEP é uma função da incerteza nos valores de referência NBR ou ASTM, bem como o erro associado à análise técnica utilizada para a aquisição de dados cromatográficos utilizados para construção do modelo. Seria de esperar que o erro de previsão de um modelo de regressão bom fosse comparável em magnitude ao da incerteza dos valores de referência utilizados para construí-la. Um exame da Tabela 6 mostra que valores para o modelo PLS SEP e ARE, de fato, tendem a ser mais ou menos semelhante em magnitude aos valores de repetibilidade e reprodutibilidade (r e R) do método ASTM e NBR, com algumas exceções notáveis. Entre os parâmetros físico-químicos, somente os resíduos de hidrocarbonetos e composição não apresentaram resultados com uma boa capacidade de previsão. Flumignan et al.⁵⁴ concluem que a utilização do CG-FID juntamente com a técnica de regressão multivariada PLS é adequada para fins de previsão de parâmetros físico-químicos da gasolina analisada, devido à exatidão e precisão. Em geral, todos os modelos PLS desenvolvido nestes trabalhos forneceram previsões com baixos erros padrão de previsão e percentual de erro médio relativo (abaixo de 11,5 e 5,0, respectivamente).

A GC-FID é uma técnica muito utilizada para controle de qualidade dos combustíveis devido à sua conveniência, velocidade, precisão e simplicidade e os perfis são muito mais fáceis de interpretar e compreender que os resultados produzidos por outras técnicas. Outra vantagem é que ele permite a associação com os métodos de análise multivariada, como o PLS. Apesar de muito eficiente para constatar a adição criminosa em excesso de compostos já presentes naturalmente em um combustível, a análise por cromatografia gasosa necessita da comparação com o cromatograma de uma amostra de combustível padrão. Só assim, pode-se saber, por este método, se houve a adição de algum composto estranho.

6.3 IMPEDÂNCIA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode ser aplicada na análise de combustíveis. A técnica de EIE utiliza três eletrodos e consiste em aplicar um potencial ao sistema eletródico, na forma de uma onda senoidal. A corrente resposta do

sistema também tem a forma de uma onda senoidal, que poderá estar em fase ou fora de fase do sinal de excitação. A impedância do sistema eletroquímico é definida como a razão entre a onda senoidal de potencial aplicado e a onda senoidal de corrente resposta (Equação 8).

(8)

$$Z = Z' - jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''}$$

Onde: $E' + jE''$ representa a notação complexa do fasor de potencial de excitação;

$I' + jI''$ representa a notação complexa do fasor de corrente resposta e $j = \sqrt{-1}$.

Ambos os fasores têm a mesma frequência, mas podem diferir em amplitude e ângulo de fase. A diferença de amplitude ou de fase é causada por fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica da amostra em análise e são associados a elementos de circuito, como resistor indutor ou capacitor. A técnica de impedância possibilita avaliar a dificuldade da resposta do sistema eletrolítico frente a uma excitação através da análise dos valores apresentados pelos elementos de circuito associados à interface eletródica.

A representação mais usual da impedância eletroquímica é feita através de dois tipos de gráficos:

- 1) O digrama de Nyquist, que relaciona a parte imaginária (Z'') da impedância em função da parte real (Z'). A parte real está associada à resistência ôhmica e a parte imaginária à reatância capacitiva e à reatância indutiva. A resistência independe da frequência do sinal de excitação. Já as reatâncias, tanto capacitiva quanto indutiva, são dependentes da frequência, de acordo com as equações 9 e 10:

$$X_C = \frac{1}{2\pi f C} \quad X_L = 2\pi f L \quad (9,10)$$

Onde: X_C é a reatância ou impedância capacitiva; X_L é a reatância ou impedância indutiva; f é a frequência; C é a capacitância; L é a indutância.

- 2) O digrama de Bode, que relaciona o logaritmo da impedância total do sistema, $\log(|Z|)$, e a diferença do ângulo de fase, θ , em função do logaritmo da frequência.

A resposta de impedância está relacionada com a interação das moléculas e o campo elétrico aplicado através do eletrodo catódico e do eletrodo anódico, medido em função de um eletrodo de referência. Essa resposta depende da polarizabilidade das moléculas, da solução ou do líquido analisado e da sua viscosidade. A impedância em alta frequência está relacionada com a resistência da amostra.

$$Z_{f \rightarrow \infty} = R_{\text{amostra}}$$

Esta, por sua vez, é o inverso da condutividade. A impedância, em frequências intermediárias, está relacionada com a capacitância da interface eletrodo/solução (ou espécie em análise). A capacitância é uma medida da permissividade do analito ou do solvente, podendo, em função do seu valor, atestar sua pureza (Equação 11).

$$\epsilon = \frac{Cd}{A\epsilon_0} \quad (11)$$

Onde: C é a capacitância avaliada pela EIE; d é a distância entre ânodo e cátodo; A é a área dos eletrodos e ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

A impedância em baixas frequências pode avaliar fenômenos de transporte de massa entre o cátodo e o ânodo. Seu valor permite a medida do coeficiente de difusão da espécie (Equação 12) e, através da equação de Stokes- Einstein, da viscosidade do meio.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (12)$$

Onde: D é a constante de difusão; T é a temperatura absoluta; η é a viscosidade; r é o raio da partícula esférica.

A utilização da medição de impedância através de sensores vem crescendo nos últimos anos. O desenvolvimento de veículos que utilizam combustíveis alternativos está sendo um dos principais focos da indústria automobilística e a aplicação de equipamentos e sistemas de controle através do uso de sensores (do tipo impedância ou de óptica) para medição da mistura de combustível (etanol/gasolina) vem se tornando uma forte possibilidade.

Rocha e Simões-Moreira⁵⁵ desenvolveram um trabalho com o objetivo de correlacionar a massa da mistura etanol/gasolina com a sua condutividade, utilizando para

isso um sensor tipo coaxial que utiliza um par de eletrodos de aço inoxidável. Este sensor foi projetado para operar na faixa de impedância resistiva. A faixa de frequência operacional da fonte de tensão do circuito eletrônico é limitada a dois pontos. O limite inferior é em torno de 10 Hz. O limite superior é definido com base na mistura de combustível a granel da propriedade elétrica que se quer trabalhar. A frequência de trabalho escolhida foi de 20 kHz. O sinal é gerado por um gerador digital externo, que fornece uma onda senoidal 0,2 V/20 kHz. Este sinal é conduzido para eletrodos de aço inoxidável coaxial, que faz uma corrente elétrica atravessar a mistura de combustível preenchendo o espaço entre os eletrodos. Algumas quedas de tensão em todo o eletrodo são observadas devido à impedância de combustível (resistência neste caso). Um amplificador operacional compara o resultado sinal com 0V e envia para o circuito demodulador de sinal. Lá, o sinal é retificado e sinal AC componente é atraído de volta. O sinal é conduzido para o filtro com uma frequência de corte de 100 Hz. Os equipamentos utilizados na execução do trabalho foram uma fonte de tensão (G12,0 Vcc/1.0 A), um gerador de função digital (0,2 kHz Vpp/20.0 função sinusoidal), um multímetro digital (G0.5 mV), um termômetro e banho termostático. A amostra de combustível utilizada neste trabalho foi o etanol hidratado e uma mistura de etanol/gasolina contendo etanol, em dosagem de 25% volume deste. A relação massa de combustível é dada por (Equação 13):

$$\beta = \frac{W_E}{W_M} = \frac{W_E}{W_E + W_G}, \quad (13)$$

Onde β é a relação massa de combustível; W_E é a massa de etanol [kg], W_G é a massa de gasolina [kg], e W_M é a massa de mistura [kg]. Quando $\beta=1$ significa que o combustível é de etanol puro, enquanto que $\beta=0$ indica que não há presença de etanol (100% gasolina).

A correlação direta entre a queda de tensão e a condutividade elétrica é dada de acordo com a Equação 14:

$$\frac{V_{OE}}{V_M} = f\left(\frac{K_{OE}}{K_M}\right) \quad (14)$$

E para a placa de eletrodos a expressão é:

$$\frac{V_{0E}}{V_M} = \frac{K_{0E}}{K_M}, \quad (15)$$

onde V_{0E} é medida da tensão do circuito eletrônico de etanol puro, V_M é a medida de tensão do circuito eletrônico de uma mistura de etanol e gasolina; K_{0E} é a condutividade elétrica de etanol puro, e K_M é a condutividade elétrica para a mistura de etanol e de gasolina. A condutividade é determinada pela técnica de impedância na região das altas frequências, que avalia a resistência do meio.

Um conjunto de amostras de combustível com massa variando entre 0 e 1 foi utilizada para o experimento, mantendo a temperatura em 20°C. O conjunto de dados para a queda de tensão relativa de misturas de combustível, V_{0E}/V_M , é plotado na Figura 11.

Ao fazer um exame do gráfico, verifica-se que há uma correlação não-linear entre a massa de combustível (β) e a medida da tensão V_{0E}/V_M . A não-linearidade da função pode ser atribuída ao comportamento da mistura química etanol/gasolina (a utilização de um polinômio de quarta ordem é aplicada para melhor ajuste da curva). Conforme indicado no gráfico, o etanol é cerca de três vezes melhor condutor elétrico que a gasolina. Esse resultado é um pouco errôneo, pois os hidrocarbonetos que compõem a gasolina são pobres condutores elétricos, e como se verificou posteriormente, a alta condutividade observada na gasolina se deve ao fato de a gasolina brasileira ter em sua composição etanol anidro numa mistura de 25% v/v. Além disso, também a presença de aditivos para aumentar condutividade elétrica da gasolina.

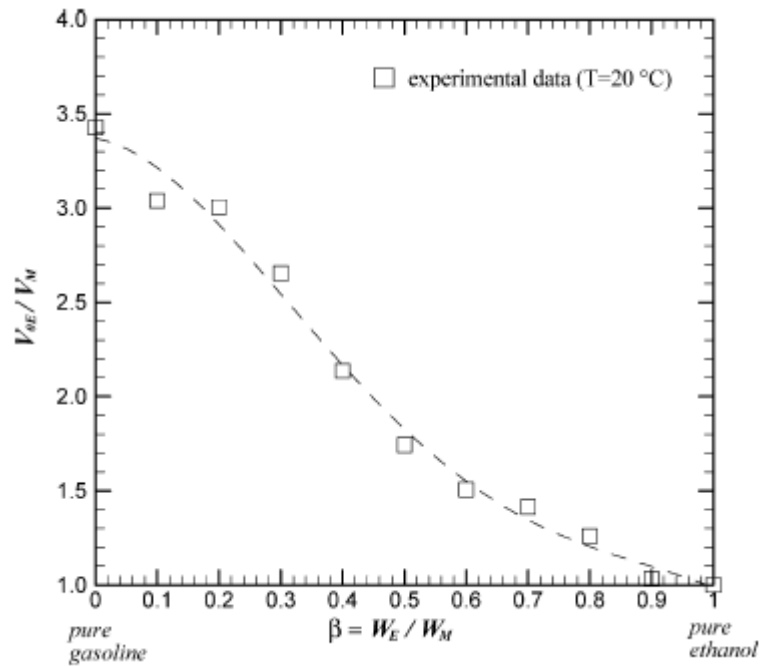


Fig. 11: Transferência de função para a condutividade elétrica do etanol mistura de gasolina em 20 °C⁵⁵.

Rocha e Simões-Moreira⁵⁵ concluíram em seu trabalho que o uso deste tipo de sensor encontra uma limitação devido à grande variação das propriedades elétricas dos combustíveis etanol e mistura de gasolina/etanol. Por outro lado, se os combustíveis derivam de tanques separados de modo que cada combustível tenha a condutividade obtida de forma independente para ajustar o sinal do sensor, a técnica de sensor de presença deve funcionar perfeitamente.

Por ser a medição da impedância uma técnica repetitiva e não destrutiva, pode fornecer informações valiosas sobre o comportamento de uma enorme variedade de substâncias, componentes e sistemas, recorrendo a uma abordagem de analogia de comportamento elétrico.

Por exemplo, a medição da impedância total de uma mistura de combustível pode produzir uma informação precisa sobre o conteúdo de massa em uma mistura de combustível binário.

6.4 Sensores de Fibra Óptica

O crescimento desta tecnologia está relacionado com o aumento do número de veículos bicombustíveis, as exigências governamentais relacionadas à qualidade da gasolina e etanol, além da própria indústria petroquímica. A sua vantagem está na determinação das concentrações de misturas de combustíveis em tempo real.

Falate et al.⁵⁶ relatou em um de seus trabalhos, o uso de dispositivo de fibra óptica do tipo grades de período longo (LPG) fabricado pela técnica ponto a ponto com o arco elétrico de uma máquina de splice para a detecção de hidrocarbonetos em combustível, baseado na mudança do índice de refração do meio em que está submerso. As alterações no índice de refração do meio externo foram obtidas com o aumento da concentração do solvente puro e de amostras de gasolina comercial. Nos experimentos são utilizados quatro tipos diferentes de solventes: nafta, aguarrás, thinner e álcool anidro que são adicionados à gasolina comercial brasileira com o intuito de comprovar o uso deste tipo de dispositivo para a verificação de possíveis adulterações no combustível.

O LPG opera pelo acoplamento do modo fundamental no núcleo da fibra a co-modos de propagação do revestimento. Para um LPG, a pequena diferença entre os vetores de onda de co-propagação requer períodos mais longos na modulação do índice. A ressonância do comprimento de onda de acoplamento para um modo de revestimento especial é dada por equação 16:

$$\lambda_m = (n_{co} - n_{cl}^m)\Lambda \quad (16)$$

Onde λ_m é o comprimento de onda do pico da banda de ressonância entre o modo do núcleo e os modos do revestimento; n_{co} e n_{cl}^m são, respectivamente, os índices de refração efetivo do modo do núcleo e da m -ésima ordem do modo do revestimento, e Λ é o período de modulação do dispositivo.

A seguinte expressão analítica é utilizada para descrever a mudança na ressonância do comprimento de onda da LPG em resposta ao condicionamento do revestimento da fibra ou as mudanças no índice de refração do meio externo. Assim, reescrevendo o índice de refração externa n_{exo} para n_x , a mudança no comprimento de onda $\delta\lambda_0$ é dado por (Equação 17):

$$\delta\lambda_0 \approx \frac{u_\infty^2 \lambda_0^3 \Lambda}{8\pi^3 n_{cl} \rho^3} \left[\frac{1}{(n_{cl}^2 - n_{exo}^2)^{1/2}} - \frac{1}{(n_{cl}^2 - n_x^2)^{1/2}} \right] \quad (17)$$

onde u_∞ é a raiz m -ésima da função de Bessel J_0 , λ_0 é o comprimento de onda de ressonância no n_{exo} , Λ é o período de modulação e ρ é o raio de revestimento.

A equação 17 mostra que a operação de LPG e a sensibilidade da grade são dependentes da ordem do modo do revestimento, resultando em uma maior sensibilidade quando u_{∞} aumenta.

A troca de energia na fibra óptica acontece entre o modo do núcleo e modos do revestimento, que são fortemente afetados pelas imperfeições da fibra, macro e microflexão, e pela condição de contorno no revestimento. O LPG é muito sensível às mudanças no índice de refração do meio externo. Se o parâmetro a ser medido afeta a fibra em torno do índice de refração, essa alteração vai mudar a condição de correspondência expressa pela Equação 16, levando a mudanças do comprimento de onda da ressonância do espectro de transmissão LPG. Tal deslocamento ocorre porque os índices de eficácia dos modos de revestimento são dependentes sobre o índice de refração do núcleo, revestimento, e meio externo.

O experimento foi realizado com dois tipos diferentes de LPG fabricadas em fibra e possuindo um revestimento com um raio de $62,5 \mu\text{m}$ e um raio de $4,5 \mu\text{m}$. O LPG foi escrito pela técnica ponto a ponto com o arco elétrico de uma máquina de Splice ($0,5 \text{ s}$, $12,5 \text{ mA}$). O LPG com um espaçamento de $649 \mu\text{m}$ e 53 pontos foi utilizada para caracterizar a mistura de gasolina e solventes. Para este período a atenuação do pico mais forte, no ar, é localizada em $1586,4 \text{ nm}$.

O esquema da Figura 12 é utilizado para medir a sensibilidade do LPG no solvente e na gasolina.

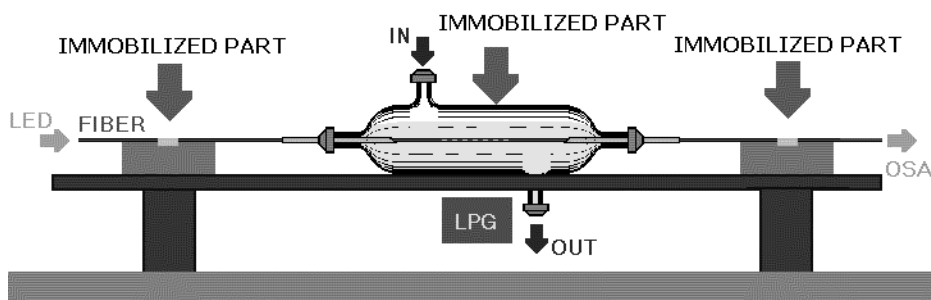


Fig. 12: Set-up experimental utilizado para a medição da sensibilidade de GLP, quando diferentes solventes é adicionado à gasolina na mistura⁵⁶.

O sensor é inserido em um recipiente de vidro projetado especialmente com quatro aberturas, sendo duas delas usadas para passar a fibra óptica com o LPG e as outras duas para inserir e drenar as amostras de gasolina. Com o LPG inserido, as extremidades da fibra são imobilizadas para evitar a interferência de flexão da fibra sobre a resposta do sensor. Outro parâmetro controlado para evitar erros na resposta do sensor foi a temperatura, a qual foi

mantida entre $20,0 \pm 1,5^\circ\text{C}$. O recipiente de vidro também é imobilizado para evitar seu movimento. A fonte LED (comprimento de onda central em 1530,3 nm e largura de banda da metade dos 52,0 nm) e um espectro óptico Optical Spectrum Analyzer (resolução 0,1 nm) são utilizados para as medições do espectro de transmissão. Os comprimentos de onda central do LPG são obtidos ajustando um perfil Gaussiano para a banda de atenuação do espectro de transmissão. Os índices de refração das amostras, depois de ser drenada a partir do recipiente de vidro, são medidos com um Refratômetro Abbe.

Para estudar a resposta do LPG quando solventes de petróleo diferentes são misturados à gasolina comercial, várias quantidades de álcool anidro, nafta, aguarrás e thinner são adicionados a ele. A Tabela 7 mostra alguns índices de refração relevantes obtidos durante esta medida.

Tabela 7: Índices de refração obtidos durante a caracterização da resposta LPG⁵⁶.

Solvent Proportion (%)	Alcohol	Naphtha	Turpentine	Thinner	Pure Gasoline	Commercial Gasoline
7.7	1.4197	1.4259	1.4258	1.4301	1.4470	1.4240
14.3	1.4170	1.4230	1.4272	1.4326		
20.0	1.4122	1.4216	1.4280	1.4333		
40.0	Not measured			1.4433		
60.0				1.4506		
75.0				1.4571		
87.0				1.4614		
100.0	1.3665	1.4059	1.4411	1.4652		

Pode-se verificar na Tabela 7, que thinner puro tem um índice de refração ($n_{ex} = 1,4652$) maior do que o índice de refração do revestimento da fibra, que representa a grande mudança do comprimento de onda quando a proporção de mais thinner na gasolina comercial é aumentada (Figura 13). A Figura 13 mostra também que álcool e nafta sofrem mudança do pico para comprimentos de onda mais elevados, indicando uma redução de índice de refração das amostras quando estes solventes são misturados em gasolina comercial. Também pode ser visto que o LPG é mais sensível a adição de álcool na gasolina comercial do que a adição de nafta.

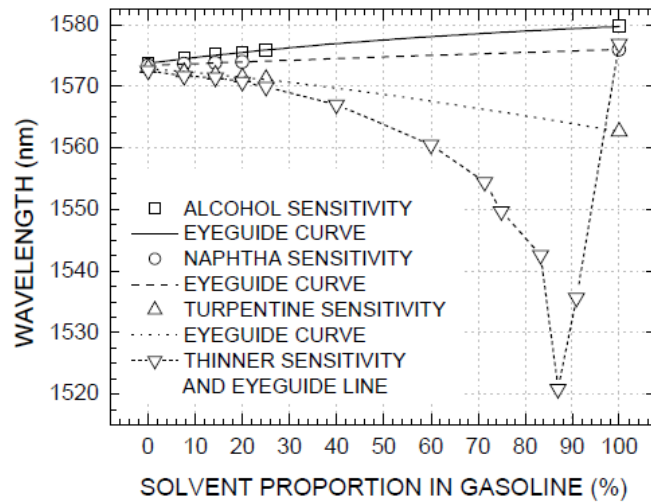


Fig. 13: Resposta quando quatro diferentes solventes são adicionados à gasolina comercial brasileira. Álcool e nafta provocam deslocamento do pico de atenuação para ondas mais longas, enquanto aguarrás e diluidor transferem para comprimentos de onda mais curtos. As linhas através dos pontos de dados são apenas uma ajuda visual. Incerteza nos pontos de medição são normalmente menores que o tamanho do símbolo⁵⁶.

A evolução do espectro de transmissão de LPG, quando o índice de refração do meio externo sofre mudanças são mostrados na Figura 14. As mudanças observadas são devido ao aumento da proporção de thinner na gasolina.

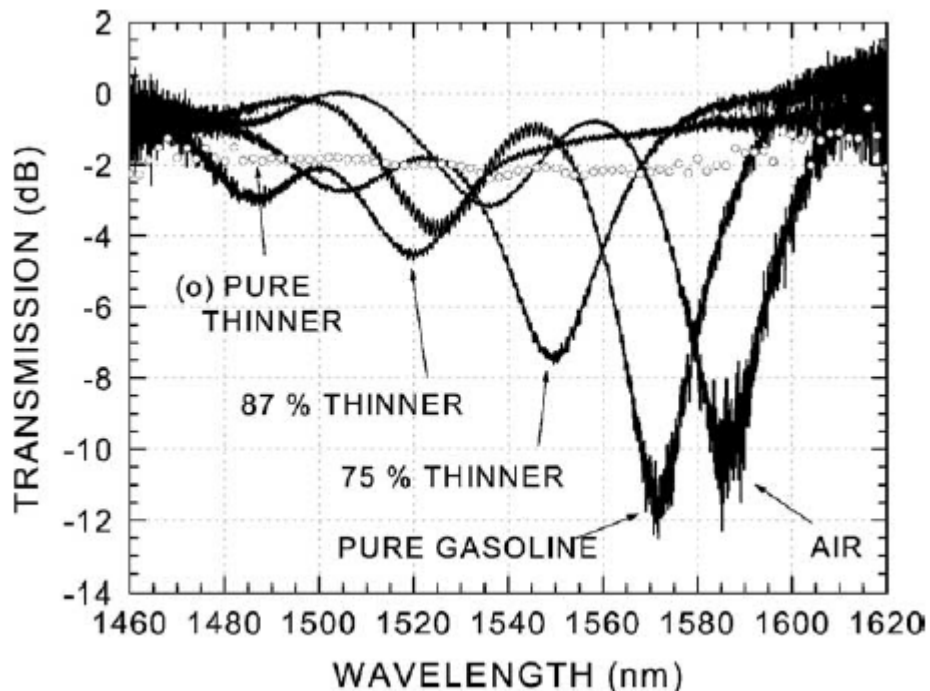


Fig. 14: Resposta LPG para diferentes índices de refração do meio externo. Estes espectros o deslocamento do pico de atenuação de energias mais elevadas com o aumento do índice de refração, e da diminuição da amplitude do pico de atenuação para o próximo índice de refração de 1,4614 (87% mais fina). Após este valor, a amplitude dos picos de atenuação é muito baixa⁵⁶.

Para efeito de comparação, também são mostrados os espectros, quando o meio externo é o ar ($n = 1,0000$), gasolina comercial ($n = 1,4274$), e thinner puro ($n = 1,4652$). Das Figuras 13, 14 e Tabela 7, pode-se observar que para concentração de thinner acima de 70%, pequenas variações da concentração levam a maior onda de ressonância, uma vez que resultam em concentrações tais que índices de refração do meio externo são próximos ao do revestimento ($n = 1,458$).

A Fig. 15 mostra a curva da sensibilidade na grade com as mudanças do índice de refração do meio externo. Ela também mostra o melhor ajuste da curva analítica dada por $n_{ex} < n_{cl}$ que concorda com os dados experimentais. Os parâmetros utilizados para a montagem foram: (a) parâmetros fixos: $L = 649$ mm, $n_{ex0} = 1.0000$ (ar), $r = 62.5$ mm, (b) parâmetros variáveis: $n_{cl} = 1.4640 \pm 0.0007$, $u_{\infty} = 14.46 \pm 0.38$, e $l_0 = (1585.8 \pm 0.5)$ nm. Estes resultados permitem a constatação do valor do índice efetivo correspondente (n_{cl}^m) e a ordem m -ésima do modo do revestimento acopladas por grade. A raiz J_0 mais próximo do u_{∞} tem valor calculado de 14,93, correspondente para o modo de ordem 5.

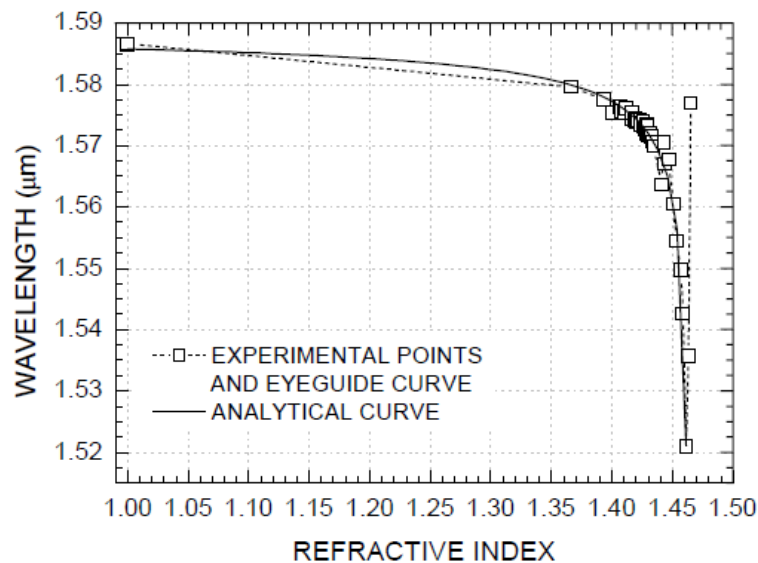


Fig. 15: Grade de sensibilidade às mudanças no índice de refração médio externo. A incerteza nos pontos de medição é normalmente inferior ao tamanho do símbolo. A linha pontilhada com os pontos experimentais é apenas um auxílio visual⁵⁶.

O principal produto adicionado à gasolina comercial brasileira é o álcool anidro, com uma proporção de 20%. A Figura 16 mostra a resposta do LPG para uma mistura de álcool em gasolina comercial (círculos abertos) e gasolina pura (círculos cheios). Os dados da gasolina pura podem ser montados pela equação $y = a - bc^x$, que corresponde à linha contínua.

Quando a proporção de álcool na gasolina comercial é maior, a período correspondente concorda com a curva característica (ou empírica). No entanto, outras adições de solvente na gasolina comercial alteram o volume da amostra e, conseqüentemente, diminui a proporção de álcool nesta mistura, resultando em outras curvas da Figura 16.

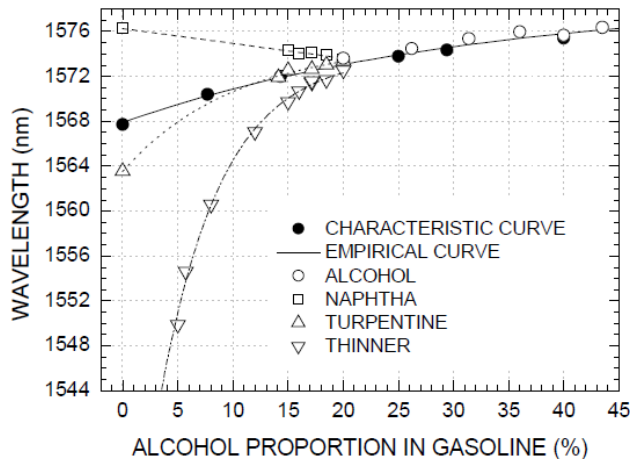


Fig. 16: Comprimento de onda do pico de atenuação da LPG versus proporção de álcool na amostra de gasolina quando: O álcool é adicionado à gasolina pura (●) pontos experimentais, (—) curva empírica), álcool (○) Nafta (□), e Thinner (▽) são adicionados à gasolina comerciais. As linhas através dos pontos de dados são apenas uma ajuda visual⁵⁶.

Neste trabalho, Falate et al.⁵⁶ relatam ainda que os experimentos foram realizados durante vários meses, a fim de avaliar a integridade do sensor e afirmam que enquanto a grade do LPG estiver integra o sensor pode ser reaproveitado apresentando resposta satisfatória. O grupo relatou que a sensibilidade do LPG pode ser utilizada para determinar a concentração dos solventes hidrocarbonetos em misturas de gasolina.

Por sua vez, Possetti et al.⁵⁷ descrevem a aplicação do sensor de fibra óptica, a grade de longo período (LPG) para a análise da conformidade da gasolina. Os resultados mostram que, correlacionando o índice de refração da amostra, determinado com o sensor óptico, com a massa específica da amostra, um parâmetro medido durante os ensaios de combustível padrão, torna-se possível distinguir entre amostras de gasolina conformes e não conformes.

O sistema experimental para verificar a conformidade da gasolina utiliza um padrão de fibra óptica de telecomunicações do LPG ($\Lambda = 595 \mu\text{m}$, 60 pontos de interação), escrito pela técnica ponto a ponto com o arco elétrico de uma máquina de splice (0,5 s, 12,5 mA). A fibra é inserida em uma célula de vidro de 15 mL, com quatro aberturas. Ambas as pontas das fibras são fixadas em suportes para evitar alterações na posição da fibra e para manter constante a tensão longitudinal. A luz de uma Led (comprimento de onda central de 1.550 nm, largura de banda de 52 nm) é acoplada a uma das extremidades da fibra, enquanto o outro é

acoplado a um espectro óptico analisador (OSA Anritsu-MS9710B), com ± 5 pm de estabilidade de comprimento de onda. Os espectros de transmissão são registrados via porta RS 232 de um computador pessoal com software para determinar o comprimento de onda central da ressonância LPG. Os comprimentos de onda do LPG foram medidos em um conjunto de 46 amostras de combustível (20% ou 25% de álcool anidro de acordo com a legislação brasileira), coletadas em vários postos de gasolina e analisadas no Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos, da Universidade Federal do Paraná, laboratório associado à ANP. Índices de refração das amostras foram medidos com um refratômetro Abbe (Bausch & Lomb), apresentando $\pm 0,0001$ nm de resolução e $\pm 0,0002$ nm de precisão. Durante todo o experimento, a temperatura foi mantida constante em $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Dentre as 46 amostras analisadas, 10 amostras foram classificadas como conformes, 27 amostras como não-conformes e 9 amostras como indefinidas, ou seja, com a concentração de álcool anidro desconhecida ou com suas propriedades muito próximas ao limite máximo estabelecido pela ANP, e, portanto, exigindo uma análise para ser classificado. A Figura 17 mostra que, para este conjunto de amostras, todos os índices de refração estão dentro de 1,3850 e 1,4150. Esse intervalo corresponde a um deslocamento de cerca de 2,4 nm de comprimento de onda da ressonância do LPG. Também pode ser observado nessa figura que algumas amostras conformes (■) e não-conformes (○) pertencem à mesma faixa de índice de refração (dentro da área do quadrado), o que mostra a necessidade de se considerar um parâmetro adicional à análise das amostras relativas à conformidade gasolina.

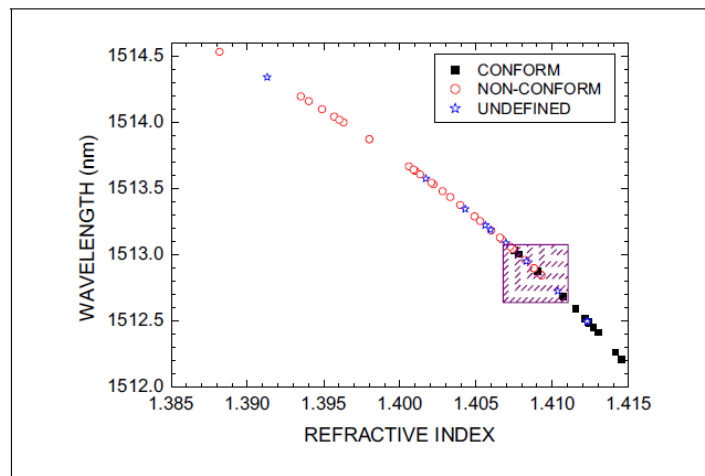


Fig 17: Relação entre o índice de refração e a resposta do LPG para as amostras de gasolina⁵⁷.

Considerando a relação entre o índice de refração e da resposta do LPG com a massa específica da amostra, as figuras 18(a) e 18(b), respectivamente, os pontos experimentais estão redistribuídos entre as novas zonas, as amostras conformes estão delimitadas por uma elipse em ambos os casos. Como pode ser observado na figura, as zonas que contêm amostras conformes possuem duas amostras de composição indefinida. Entre estes dois exemplos, um não cumpre o critério “Aparência” enquanto a outra apresenta apenas 1% de álcool anidro do que o permitido na composição. Todos os pontos fora das zonas elípticas correspondem aos classificados como amostras “não-conformes”.

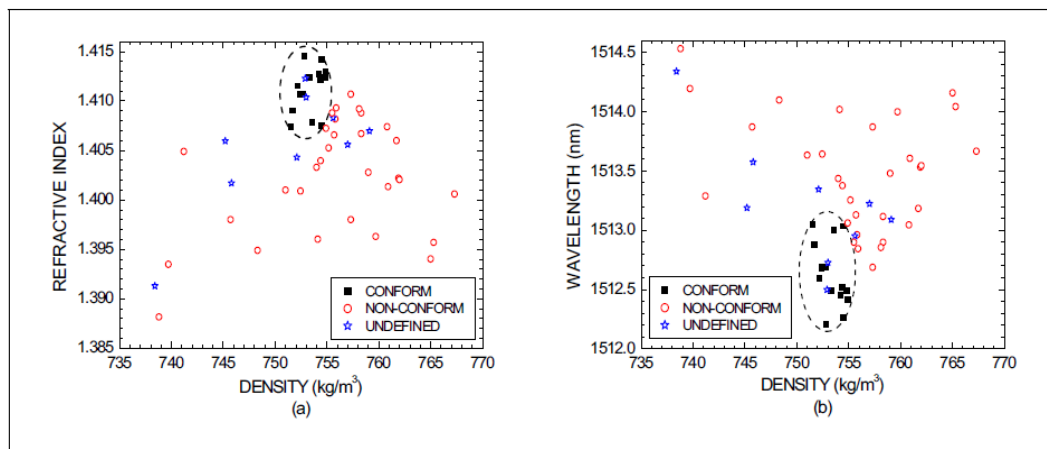


Fig. 18: Análise da conformidade da gasolina, com o auxílio da massa específica da amostra e: (a) índice de refração, e (b) resposta LPG⁵⁷.

Possetti ⁵⁷conclui ao final de seu trabalho, que os resultados obtidos demonstram que existe a possibilidade da utilização do índice de refração como uma nova opção de análise para verificar a conformidade de combustíveis em especial a gasolina.

As características mais interessantes do LPG para a detecção de aplicação são a passividade elétrica, a imunidade a interferências eletromagnéticas, baixa atenuação, a temperatura de fusão elevada, volume pequeno, peso reduzido, comprimento de onda e da informação codificada, possibilidade de resposta em tempo real e aplicação em um sistema de controle com a utilização de mais do que um LPG no mesmo link. Estas características tornam o dispositivo muito atraente, podendo ser utilizado em locais perigosos e ambientes inflamáveis, fornos industriais e linhas de transmissão.

Apesar disso, a utilização da fibra óptica de LPG requer bastante cuidado devido à estrutura da fibra, que é muito sensível e qualquer alteração tanto nela quanto no meio, resultam em informação errônea de resultados.

CONCLUSÃO

Foi verificado que os procedimentos realizados no laboratório LABCOM/CECOM utilizam as técnicas de análise correntes, conforme normatização especificada pelos órgãos competentes. Observou-se também que estas técnicas estão no ápice do seu desenvolvimento tecnológico, pois não existem formas de se obter os parâmetros físico-químicos sem que haja uma alteração no princípio utilizado para a avaliação. Uma desvantagem da utilização destes equipamentos é que, para cada parâmetro analisado, é necessário um equipamento específico e um operador treinado.

Percebe-se também que os procedimentos de avaliação estão migrando para a utilização de tecnologias que permitam a obtenção de parâmetro de qualidade do combustível de forma indireta, ou seja, a partir de uma fonte de dados e modelamentos matemáticos é possível prever o valor de outros parâmetros.

As novas metodologias que têm sido utilizadas nas pesquisas buscam uma série de características consideradas vantajosas para a sua aplicação, são elas:

- Obtenção de forma rápida dos resultados;
- Ser um método não destrutivo;
- Necessitar uma pequena amostra ou medição em processo;
- Permitir a determinação de diferentes parâmetros de qualidade de forma simultânea.

As pesquisas nesta área reportam a utilização de equipamentos de medição capazes de gerar um espectro da amostra, geralmente associados a uma variável medida em relação à frequência ou seu inverso, o período. Este espectro é após processado com ferramentas computacionais de modo a se obter uma avaliação dos parâmetros de qualidade do combustível.

A utilização da técnica de espectroscopia de infravermelho, seja por transmissão ou por reflexão atenuada, juntamente com ferramentas matemáticas tem possibilitado a predição dos parâmetros físico-químicos de combustíveis de forma a avaliar a sua conformidade de forma satisfatória. Esta técnica permite a utilização de quantidades muito pequenas de amostra e sem pré-tratamento, utiliza sistemas ópticos facilmente disponíveis, detectores eficientes, simplicidade relativa na instrumentação. Além disso, existe a vantagem de que a maioria dos compostos orgânicos absorve nessa região bem como possibilidade de utilização de técnicas multivariadas que permitem a obtenção de vários parâmetros físico-químicos determinados através de um único espectro. A desvantagem da utilização deste método está na necessidade de se formular um banco de dados bastante grande contendo as características de vários tipos de combustível como concentrações, composição química de lhe origem, entre outras.

A cromatografia gasosa associada ao detector de ionização de chama é uma técnica muito utilizada para controle de qualidade dos combustíveis devido à sua conveniência, velocidade, precisão, sensibilidade e obtenção de espectrogramas mais fáceis de interpretar e compreender que os resultados produzidos por outras técnicas, além de poder ser utilizada para determinação de compostos utilizados na adulteração de combustíveis. Outra vantagem é que ela permite a associação com os métodos de análise multivariada, como o PLS, fornecendo vários tipos de resultados associados à avaliação de qualidade. Apesar de muito eficiente para constatar a adição criminosa em excesso de compostos já presentes naturalmente em um combustível, a análise por cromatografia gasosa necessita da comparação com o cromatograma de uma amostra de combustível padrão, de forma que uma grande quantidade de padrões é necessária para a formação de um banco de espectrogramas para posterior comparação. Esses padrões devem possuir todas as substâncias a serem analisadas em uma gama bastante variada de concentrações e o cuidado para que as condições analíticas sejam as mesmas. Outra desvantagem deste método, em especial com o uso de um detector por ionização de chama, é a destruição da amostra.

As técnicas que utilizam a espectroscopia de impedância eletroquímica e o desenvolvimento de sensores de fibra óptica vêm surgindo como novas alternativas para medição dos parâmetros físico-químicos. O desenvolvimento de sensores, sejam de fibra ótica ou aqueles desenvolvidos para medir a resistividade de um combustível, são neste momento as mais recentes inovações propostas, pois podem ser utilizados em instalações remotas como refinarias e motores de combustível, possuem sensibilidade em variações do meio externo e

têm tamanho reduzido, entre outras vantagens. O uso de modelamentos matemáticos também vem sendo aplicados a essas técnicas, e suas aplicações ainda estão em estudo.

Trabalhos realizados utilizando espectros gerados através das técnicas acima referidas demonstraram, quando utilizado um modelamento adequado e um tratamento correto dos dados fornecidos, que é possível analisar a qualidade dos combustíveis. Os valores preditos nestes trabalhos são compatíveis com os adquiridos através de metodologia similar a empregada no LABCOM/CECOM e deste modo em conformidade com a normatização ANP.

Este levantamento bibliográfico mostra que o ramo da correlação cruzada, como ferramenta da quimiometria, continua em expansão, apurando algoritmos e metodologias de tratamento de dados de modo a tornar mais eficazes os resultados obtidos, sendo de fundamental importância a evolução de seus métodos, pois deles dependem, diretamente, a avaliação dos dados espectrais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <www.anp.gov.br/> acessado em 12/06/2010.
- 2 ATKINS, P.; Jones, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, Porto Alegre, 2001.
- 3 Portal BR disponível em <www.br.com.br/> acessado em 12/06/2010.
- 4 SILVA da, Rosângela. Metodologia Analítica para avaliação das gasolinas automotivas. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre: UFRGS, 2004.
- 5 MINTEER, S. Alcoholic fuels. Boca Raton, FL: CRC press, 2006.
- 6 Petrobrás disponível em <www.petrobras.com.br/> acessado em 12/06/2010.
- 7 PORTARIA ANP Nº 309, de 27.12.2001 Disponível em <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp_309_-_2001.xml> acessado em 12/06/2010
- 8 Portal BR disponível em <www.br.com.br/> acessado em 22/06/2010.
- 9 BROWN, W. H.; Foote, C.S.; Iverson, B. L. Organic chemistry. Belmont, CA : Thomson Brooks/Cole.2005.
- 10 SOLOMONS, T. W. Graham. Fundamentals of organic chemistry. New York: Wiley, 1990.
- 11 RESOLUÇÃO ANP Nº 36 Disponível em <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2005/dezembro/ranp%2036%20-%202005.xml> acessado em 12/06/2010.
- 12 LEE, S.; Speoght, J. G.; Loyalka, S. K. Handbook of alternative fuel technology. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.
- 13 CALLE, F. R.; Bajay, S. V.; Hotman, H. Industrial uses of biomass energy, 2000.
- 14 Associação Brasileira de Engenharia Química – ABEQ. Disponível em: <www.abeq.org.br> acessado em 29 de junho de 2010.
- 15 REFAP disponível em <<http://www.refap.com.br/>> acessado em junho de 2010.

- 16 RESOLUÇÃO ANP Nº 7, de 19.3.2008 Disponível em <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/autorizacao/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$g=\\$x](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/autorizacao/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$g=$x)> acessado em 12/06/2010.
- 17 RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 16.12.2009 Disponível em <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/dezembro/ranp%2042%20-%202009.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$g=\\$x](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/dezembro/ranp%2042%20-%202009.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$g=$x)> acessado em 12/06/2010.
- 18 Petrobrás. Curso de formação de operadores de refinaria – processos de refino. Curitiba, 2002.
- 19 RAMOS, L. P. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, v.23, p 531-537, abr. 2000.
- 20 BAPTISTA, A. O derivado mais importante do petróleo: o óleo diesel. Monografia de Pós-Graduação. Rio de Janeiro, 2009.
- 21 Portal do biodiesel. Disponível em <www.biodieselbr.com/> acessado em 17 de junho de 2010.
- 22 CUNHA, C. Michele. Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja. *Dissertação de Mestrado*. Porto Alegre: UFRGS, 2008.
- 23 Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Disponível em <<http://www.mdic.gov.br/sitio/>> acessado em 02 de julho de 2010.
- 24 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <www.anp.gov.br/> acessado em 12/07/2010.
- 25 Energia hoje disponível em < www.energiahoje.com/ > acessado em 15/07/2010.
- 26 TAKESHITA, V. Elaine. Adulteração de Gasolina por Adição de Solventes: Análise dos Parâmetros Físico-Químicos. Dissertação de Pós-Graduação. Santa Catarina: UFSC, 2006.
- 27 ALONSO, M. R. Análise da Lucratividade de Produtos e Clientes: O Caso da Logística de Óleos Lubrificantes Básicos Parafínicos na Petrobras. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- 28 Autoplast Motores. Disponível em <www.autoplast.com.br/> acessado em 29 de junho de 2010.
- 29 DIAS, J. A. ET AL. Entendendo a adulteração. 3ª Ed. Ministério Público Federal. Jul, 2007. Disponível em <www.prsp.mpf.gov.br/> acessado em junho 2010.
- 30 Despoluir. Disponível em <http://www.cntdespoluir.org.br/Downloads/A%20qualidade%20do%20Diesel%20no%20Brasil_TAC_Res403CONAMA.pdf> acessado em 23 de junho de 2010.
- 31 BOCKRIS, J.; Reddy, A. Electroquímica moderna volumen1. New York: Plenum Publishing Corporation, 1978.

- 32 SMITH, M.; Marion, L., 1923. Fuels and combustion. 1st Ed. New York: McGraw-Hill book company, 1952.
- 33 Norma regulamentadora n° 20. Disponível em http://www.mte.gov.br/seg_sau/leg_normas_regulamentadoras.asp acessado em 29 de junho de 2010.
- 34 MORAES, M.; Krause, L.; Cunha, M.; Faccini, C.; Menezes, E.; Veses, R.; Rodrigues, M.; Camarão, E. Tallow biodiesel: proprieties evaluation and consumption tests in a diesel engine. Energy & Fuel, 22, 1949-1954, 2008.
- 35 DELGADO, R.; Araujo, A.; Fernandes, V. Properties of brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology. Fuel processing technology. Vol. 88, 365-368, 2007.
- 36 Worldlingo disponível em http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/pt/Flash_point acessado em 13/07/2010.
- 37 Silubrin disponível em <http://www.silubrin.com.br/site/analise-de-oleo.htm> acessado em 13/07/2010.
- 38 ABNT NBR 14598: 2007. Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens. Consultada no LABCOM/CECOM.
- 39 ABNT NBR 7148: 2001. Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro. Consultada no LABCOM/CECOM.
- 40 ABNT NBR 14065: 2006. Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Consultada no LABCOM/CECOM.
- 41 Sindicombustíveis disponível em <http://www.sindicombustiveis-al.com.br/qualidade.php> acessado em 12/07/2010.
- 42 Portaria INPM n°. 34, de 28 de dezembro de 1962 disponível em www.inmetro.gov.br/ acessado em 12/06/2010.
- 43 FURTADO, A.; Batista, E.; Spohr, I. Filipe, E. Medição da massa volúmica por densimetria de tubo vibrante. 3º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia, 2008.
- 44 ABNT NBR 10547:2006- Alcool etílico - Determinação da condutividade elétrica. Consultada no LABCOM/CECOM
- 45 LUCATO, M. Análise quantitativa por técnicas de reflectância e fotoacústica no infravermelho médio com transformada de fourier e utilização de calibração multivariada. Tese de Doutorado: Universidade Estadual de Campinas. 2005
- 46 SKOOG, D.; West, D.; Holler, F.; Crouch, S. Fundamentos de Química Analítica. 6ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

- 47 BARD, A., FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons: Nova York, 1980.
- 48 FALATE, R., NIKE, K., COSTA, P. R. N., CAÇÃO, E. J., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L. Alternative technique for Biodiesel Quality Control Using an Optical Fiber Long-Period Grating Sensor. *Quim. Nova*, v.39, n.7, p. 1677-1680, 2007a.
- 49 POSSETTI, C.G. *Sensor Inteligente à Fibra Ótica para Análise da Qualidade da Gasolina Brasileira*. Dissertação de Mestrado. Curitiba, 2009
- 50 VASIL'EV, S. A., MEDVEDKOV, O. I., KOROLEV, I. G., BOZHKOVA, A. S., KURKOV, A. S., DIANOV, E. M. Fibre gratings and their applications. *Quantum Electron*, v.35, n. 12, p. 1085-1103, 2005.
- 51 FERREIRA, M. ANTUNES, A., MELGO, M., VOLPE, P. *Quimiometria I calibração multivariada, um tutorial*. Química Nova, v.22, n.5. São Paulo, 1999.
- 52 LIRA, L.; VASCONCELOS, F.; PEREIRA, C.; PAIM, A.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel* vol.89 405-409, 2010.
- 53 ACHINI, D.; Ferrão, M.; Gerbase, A. Determinação simultânea do teor de biodiesel, massa específica e ponto de fulgor em blendas biodiesel/diesel. XXI Salão de Iniciação Científica, 2009.
- 54 FLUMIGMAN, D.; FERREIRA, F.; TININIS, A.; OLIVEIRA, J. Multivariate calibrations in gas chromatographic profiles for prediction of several physicochemical parameters of Brazilian commercial gasoline. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* vol.92 53-60, 2008.
- 55 ROCHA, M. S.; Simões-Moreira, J.R. A simple impedance method for determining ethanol and regular gasoline mixtures mass contents. *Fuels* Vol 84, 447-452, 2005.
- 56 FALATE, R.; Kamikawachi, R.; Fabris, J.; Muller, M.; Kalinowski, H. Fiber optic hydrocarbon sensors based on long period gratings. *Journal of microwaves and optoelectronic*, Vol. 3. N°5, 2004.
- 57 POSSETTI, G.; Falate, R.; Côcco, L.; Yamamoto, C.; Muller, M.; Fabris, J. Application of an optical fiber sensor in the analysis of Brazilian gasoline conformity. *Annals of optics*, 2007.