



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

UM FOTÔMETRO MICROCONTROLADO *LED-NIR*, PORTÁTIL E DE
BAIXO CUSTO PARA ANÁLISE *SCREENING* DE GASOLINAS TIPO C

Elaine Cristina Lima do Nascimento



João Pessoa - PB - Brasil

04/2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

UM FOTÔMETRO MICROCONTROLADO *LED-NIR*, PORTÁTIL E DE
BAIXO CUSTO PARA ANÁLISE *SCREENING* DE GASOLINAS TIPO C

Elaine Cristina Lima do Nascimento*

Tese apresentada como
requisito para obtenção do título
de Doutor em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo

1º Co-Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo Bezerra dos Santos

2º Co-Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Nóbrega Gaião

*Bolsista (CAPES)

João Pessoa - PB - Brasil

04/2008

N244u Nascimento, Elaine Cristina Lima do.

Um fotômetro microcontrolado LED-NIR, portátil e de baixo custo para análise *screening* de gasolinas tipo C/ Elaine Cristina Lima do Nascimento.- João Pessoa, 2008.

92p.: il.

Orientador: Mário César Ugulino de Araújo

Co-orientadores: Sérgio Ricardo Bezerra dos Santos, Edvaldo Nóbrega Gaião

Tese (doutorado) – UFPB/CCEN.

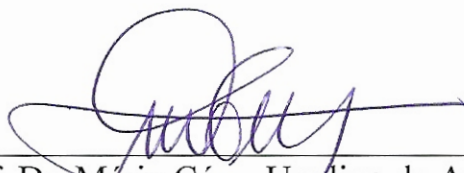
1.Química. 2. Fotômetro. 3.Microcontrolador.
4.Análise *Screening*.

UFPB/BC

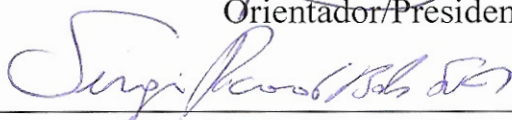
CDU:54(043)

Um Fotômetro Micro-Controlado LEDNIR Portátil e de Baixo Custo para Análise *Screening* de Gasolina Tipo C.

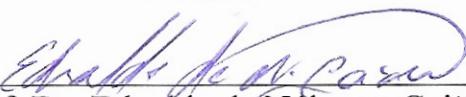
Aprovada pela banca examinadora:



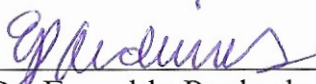
Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo
Orientador/Presidente



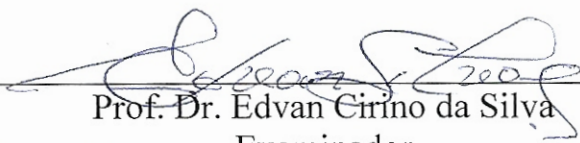
Prof. Dr. Sérgio Ricardo Bezerra dos Santos
2º. Orientador



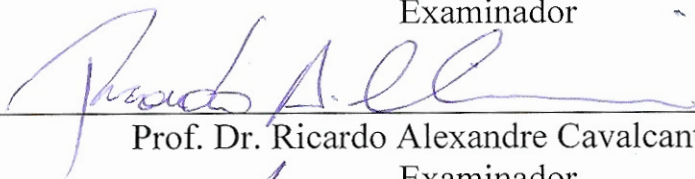
Prof. Dr. Edvaldo da Nóbrega Gaião
3º. Orientador



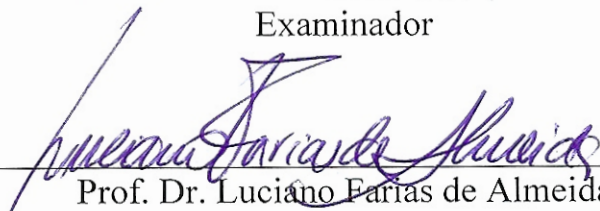
Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros
Examinador



Prof. Dr. Edvan Cirino da Silva
Examinador



Prof. Dr. Ricardo Alexandre Cavalcanti de Lima
Examinador



Prof. Dr. Luciano Farias de Almeida
Examinador

DEDICATÓRIA

Ainda que eu falasse a língua dos homens e dos anjos, se não tivesse Amor ou Caridade, seria como o metal que soa ou como o sino que tine.

Ainda que tivesse o dom da profecia e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência; ainda que tivesse toda fé, a ponto de transportar montanhas, se não tivesse Amor, nada seria.

Ainda que distribuísse toda a minha fortuna para o sustento dos pobres, e que entregasse o meu corpo para ser queimado, se não tivesse Amor, nada disso me aproveitaria.

O Amor é paciente, é benigno; o Amor não é invejoso; o Amor não faz nada levemente; o Amor não se orgulha nem se ensoberbece; o Amor não é ambicioso; Não se porta com indecência, não busca os seus interesses, não se irrita, não suspeita mal; o Amor não folga com a injustiça; porém, o Amor se alegra com a Verdade; Tudo sofre, tudo crê, tudo espera, tudo suporta. O Amor nunca, jamais há de acabar, ou deixem de ter lugar as profecias, ou cessem as línguas, ou seja, abolida a ciência.

Agora, pois, permanecem a fé, a esperança e o Amor, destas três virtudes, porém a maior delas é o Amor.

(Jesus Cristo - Bíblia: Coríntios 13)

Única e exclusivamente à minha amada e querida Mãe, Josabete de Lima, por todo seu carinho, compreensão e amor; por ter me educado, incentivado nos estudos e sempre acreditado em mim e por, principalmente, ser minha veemência, fortaleza, meu Amor e exemplo de vida!

Com todo amor, carinho e gratidão,

Eu dedico.

AGRADECIMENTOS

- *Deus, graças vos dou, por saber e sentir que por tantas vezes me ergueste de vários abismos. Ao senhor que sempre me protegeu e me dá todas as forças quando preciso: sou feliz por ter superado vários obstáculos e me tornado capaz de tantas vitórias e realizações.*
- *Às minhas queridas, amorosas, carinhosas e lindas sobrinhas, Cindy Ellem e Camila Emilly, presentes de Deus, luzes em minha vida, amorzinhos da "titia Nane".*
- *Aos meus irmãos, Shirley e Josafá, pelo companheirismo, carinho, amor e apoio. Que com isso eu possa motivá-los e apóia-los ao mesmo caminho.*
- *A minha Avó, Hilda Paiva, por orar tanto por mim, por pedir sempre muita proteção e iluminação a Deus em minha vida e por todo carinho.*
- *A toda a minha família pelo apoio e incentivo que me deram ao longo de todo o meu crescimento, permitindo a realização de mais esta vitória.*
- *Ao Professor Dr. Mário César Ugulino, por todas as oportunidades de trabalho e conhecimento científico desde a iniciação científica, pela valiosa orientação tanto acadêmica quanto pessoal, pelo apoio, confiança, amizade, incentivo, paciência e compreensão.*
- *Ao Professor Dr. Sérgio Ricardo que sempre me orientou com excelência e pela ajuda imprescindível para conclusão desse trabalho. Além disto, ao meu querido grande amigo Serginho pelo exemplo de força, perseverança, e por todos os momentos inesquecíveis vividos em nossa amizade. Imensa admiração por ti.*
- *Ao Professor Dr. Edvaldo Nóbrega Gaião pela amizade, orientação e pelo acompanhamento indispensável no desenvolvimento desse trabalho.*
- *Aos Professores Dr. Everaldo Medeiros, Dr. Ricardo Alexandre, Dr. Edvan Cirino e Dr. Luciano Almeida por terem aceitado ao meu convite, pela contribuição fundamental para mais este trabalho, e por todo aprendizado e amizade vividos.*
- *Aos alunos Vagner Bezerra e Renato Lima pela colaboração durante todo o desenvolvimento desse trabalho e pela amizade construída.*
- *Ao Engenheiro Eletrônico Carlos Zurita pela colaboração essencial no desenvolvimento da eletrônica desse trabalho.*

AGRADECIMENTOS

- *A todos os “Fofinhos e Fofinhas” que fizeram e/ou fazem parte da Família LAQA (Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria) pelo aprendizado em equipe, pelas trocas de idéias, conhecimentos e experiências, e também pela convivência sempre harmoniosa, dentro e fora do laboratório, que me proporcionaram momentos excêntricos e inesquecíveis e pelas amizades construídas e cultivadas.*
- *Às Professoras Dra. Teresa Saldanha e Dra. Regiane Maritan pelos conselhos, força, aprendizado, orientação e amizade.*
- *A minha grande amiga-irmã, Andrea Baracuchy, por todo carinho, conselhos, companheirismo, incentivo, força e momentos inolvidáveis vividos em toda nossa amizade.*
- *A minha amiga xará, Helaine Cristine, pela força e carinho, e pela amizade inusitada, sincera, harmoniosa e essencial, nesse momento, para mim.*
- *A todos meus amigos, em especial Serginho, Simone, Socorro, Pedro, Alessandra, Ketty, Flavinha, Valéria e Gleide, que me incentivaram e motivaram para a conclusão final deste trabalho, por sempre torcerem por mim, pelo carinho e amizade.*
- *Ao Programa de Pós-Graduação em Química, aos funcionários do Departamento de Química e a todos os professores da Universidade Federal da Paraíba pelas assistências e por toda a minha formação acadêmica.*
- *À CAPES pela concessão da bolsa, incentivando ao melhor aproveitamento e dedicação ao meu trabalho.*
- *Enfim, a todos que, de maneira direta ou indireta, me proporcionaram momentos maravilhosos e de contentamentos, que torceram e acreditaram em mim e que estiveram sempre contribuindo com todas as minhas realizações pessoais e profissionais.*

Muito obrigada!

Título: Um Fotômetro Microcontrolado *LED-NIR*, Portátil e de Baixo Custo para Análise *Screening* de Gasolinas Tipo C

Autoria: Elaine Cristina Lima do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo

1ºCo-orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo Bezerra dos Santos

2º Co-orientador: Prof. Dr. Edvaldo Nóbrega Gaião

Um fotômetro microcontrolado, portátil e de baixo custo para análise *screening* de gasolinas é proposto. Utiliza um diodo emitindo luz no infravermelho próximo (*LED-NIR*) como fonte de radiação, um fotoresistor a base de PbSe como detector infravermelho e um microcontrolador *PIC* (Controlador de Interrupção Programável, do inglês: *Programmable Interrupt Controller - PIC*) como unidade de controle. O sistema de detecção apresenta um termistor e um refrigerador termoelétrico para controlar a temperatura de detecção e manter os níveis de ruído baixos. O microcontrolador incorporou a portabilidade no fotômetro proposto. Como seus componentes são baratos e de fácil aquisição, o FMNIR (Fotômetro Microcontrolado a base de *LED-NIR*) proposto é uma alternativa econômica para análises químicas de rotina, pesquisa e/ou laboratórios de ensino. Sendo portátil e microcontrolado, também permite executar análises químicas de campo. O instrumento é aplicado com sucesso na análise *screening* para verificar adulteração por querosene e por solvente de tintas em amostras de gasolina.

Palavras-chave: Infravermelho próximo, diodo emissor de luz, fotômetro, microcontrolador, análise *screening*, gasolina.

**Title: An Inexpensive Portable Microcontrolled LED-NIR
Photometer for Screening Analysis of Gasoline Type C**

Authorial: Elaine Cristina Lima do Nascimento

Supervisor: Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo

1°Co-supervisor: Prof. Dr. Sérgio Ricardo Bezerra dos Santos

2° Co-supervisor: Prof. Dr. Edvaldo Nóbrega Gaião

A microcontrolled, portable and inexpensive photometer is proposed. It uses a near infrared light emitting diode (*NIR-LED*) as radiation source, a PbSe photoresistor as infrared detector and a *PIC* (*Programmable Interrupt Controller*) microcontroller as control unit. The detector system presents a thermoresistor and a thermoelectric cooling to control the detector temperature and keep the noise at low levels. The microcontroller incorporated total autonomy on the proposed photometer. As its components are inexpensive and of easy acquisition, the proposed *NIR LED*-photometer is an economical alternative for chemical analyses in small routine, research and/or teaching laboratories. By being portable and microcontrolled, it also allows carrying out field chemical analyses. The instrument was successfully applied on the screening analysis to verify adulteration in gasoline samples.

Keywords: Near infrared, light emitting diode, photometer, microcontroller, screening analysis, gasoline.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE QUADROS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xv

CAPÍTULO 1

1. Introdução.....	2
1.1. Gasolina.....	2
1.1.1. Tipos de Gasolina.....	2
1.1.2. Adulteração de Gasolina.....	4
1.1.2.1. Tipos de Adulteração.....	10
1.1.2.2. Danos Causados por Adulteração.....	16
1.2. Métodos de Análise de Qualidade dos Combustíveis.....	18
1.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	22
1.4. Metodologias de Análise de Combustíveis por Infravermelho	30
1.5. Instrumentações a Base de <i>LED</i> 's.....	36
1.5.1. Microcontroladores <i>PIC</i>	42
1.5.2. Módulo <i>LCD</i> do Tipo Alfanumérico.....	46
1.6. Análises do Tipo <i>Screening</i>	49
1.7. Apresentação de trabalho.....	50
1.8. Objetivos.....	52
1.8.1. Objetivos Específicos.....	52

CAPÍTULO 2

2. Experimental.....	54
2.1. Amostras.....	54
2.2. Equipamentos.....	55
2.3. Estudo Espectral da Região <i>NIR</i>	55
2.4. Descrição do FMNIR.....	58
2.4.1. Fonte de Radiação.....	59
2.4.2. Fototransdutor.....	60
2.4.3. Suporte para Cella de Medidas.....	62

SUMÁRIO

2.4.4. Eletrônica do FMNIR.....	63
2.4.4.1. Fonte de Alimentação e Módulo de Controle.....	63
2.4.4.2. Módulo Detector.....	65
2.4.4.3. Módulo de Controle da Temperatura.....	66
2.5. Análise Tipo <i>Screening</i> Usando o FMNIR.....	67
2.6. Procedimento de Calibração do FMNIR.....	68

CAPÍTULO 3

3. Resultados e Discussão.....	71
--------------------------------	----

CAPÍTULO 4

4. Conclusões.....	81
4.1. Propostas para Melhoria do FMNIR.....	82
Referências Bibliográficas.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Evolução dos níveis de adulteração dos principais combustíveis comercializados no Brasil. (Fonte: ANP, dados de 2003 a outubro de 2007).....	7
Figura 1.2.	Mercado dos combustíveis produzidos no Brasil estimado em bilhões de litros e em porcentagem total. (*Outubro, novembro e dezembro/06: dados estimados pelo Sindicom. Fonte: ANP).....	7
Figura 1.3.	Estatísticas das principais causas de não conformidades na gasolina no período de janeiro a outubro de 2007. (Fonte: ANP). *Outros (Aspecto, cor e benzeno). Obs.: Algumas amostras de gasolina estão não conformes em mais de uma característica.....	8
Figura 1.4.	Estatísticas das principais adulterações ocorridas na gasolina no período de 2003 a outubro de 2007. (Fonte: ANP). *Outros (Aspecto, cor e benzeno). Obs.: Algumas amostras de gasolina estão não conformes em mais de uma característica.....	8
Figura 1.5.	Estados do Brasil onde ocorrem as adulterações em gasolina e seus níveis.....	9
Figura 1.6.	Produção total (m^3) dos principais solventes utilizados para a adulteração de gasolina do ano de 2007.....	15
Figura 1.7.	Estimativa de produção total e de vendas internas total de solventes no ano de 2007.....	15
Figura 1.8.	Experimento de Herschel para verificar a existência de outros componentes de luz branca além da região do visível.....	23
Figura 1.9.	Exemplo da diferença dipolar de uma molécula diatômica heteronuclear HCl. $d\epsilon/dx$ é a variação de dipolo elétrico com relação à distância interatômica; μ é o momento dipolar; δ é a magnitude do dipolo elétrico.....	25
Figura 1.10.	Exemplo da inatividade de uma molécula diatômica homonuclear N_2 . μ é o momento dipolar.....	25
Figura 1.11.	Tipos de vibrações moleculares. Legenda: + = vibração para fora do plano; - = vibração para dentro do plano.....	26
Figura 1.12.	Tipos de vibrações de uma molécula triatômica linear (CO_2). Legenda: + = vibração para fora do plano; - = vibração para dentro do plano. μ é o momento dipolar.....	27
Figura 1.13.	Tipos de vibrações de uma molécula triatômica não-linear (H_2O).....	27
Figura 1.14.	Representação dos níveis energéticos esperados para moléculas diatômicas que seguem o comportamento harmônico ideal (a) e o real ou anarmônico (b). ν - número quântico vibracional; ν - frequência de vibração.....	29
Figura 1.15.	Diferentes tipos de LED's comercialmente disponíveis.....	37
Figura 1.16.	Microcontroladores. O destaque em azul mostra o detalhe da configuração física do interior de um microcontrolador (chip).....	43
Figura 1.17.	Pinos do microcontrolador PIC16F877.....	44
Figura 1.18.	Módulo LCD do tipo alfanumérico.....	47
Figura 1.19.	Configuração dos pinos dos módulos LCD do tipo alfanuméricos.....	47
Figura 2.1.	Espectrômetro FT-IR equipado com uma cela de quartzo de caminho óptico de 1.0 cm e a um computador Pentium.....	55
Figura 2.2.	Perfis espectrais NIR da gasolina, do querosene e do solvente na região	

ÍNDICE DE FIGURAS

	de 1000 a 2500 nm.....	56
Figura 2.3.	Perfis espectrais <i>NIR</i> de amostras de solvente, de gasolina e de querosene.....	58
Figura 2.4.	Fotografia e detalhe de alguns componentes do FMNIR.....	59
Figura 2.5.	Especificações do <i>LED-NIR</i> L1550-35k42 utilizado no fotômetro.....	60
Figura 2.6.	Espectro de emissão de um <i>LED</i> com comprimento de onda nominal de 1550 nm na região <i>NIR</i> de 1000 a 1750 nm.....	60
Figura 2.7.	Detalhes do detector da radiação <i>NIR</i> : Fotoresistor de PbSe série PR2-27-20-320, [®] <i>RMT Ltd</i>	61
Figura 2.8.	Características espectrais do fotoresistor de PbSe série PR2-27-20-320, [®] <i>RMT Ltd</i> utilizado no FMNIR.....	61
Figura 2.9.	Suporte móvel acoplado um sistema de detecção e uma cela de quartzo.....	62
Figura 2.10.	Fonte de alimentação e módulo de controle. C = capacitores de poliéster; R = resistores; TR = Transformador; D = diodo; BR = ponte de diodos; Q = transistores; X = cristal piezoelétrico; U1 e U3 = reguladores de tensão; U2 = microcontrolador; LCD1 = mostrador de cristal líquido; J = conectores (<i>jumps</i>).....	64
Figura 2.11.	Módulo detector. C = capacitores de poliéster; R = resistores; D = diodo; BR = ponte de diodos; U = amplificador operacional quádruplo; J = conectores (<i>jumps</i>).....	65
Figura 2.12.	Módulo de controle de temperatura. NTC = termistor; POT = potenciômetro; PWM = modulador de largura de pulso.....	67
Figura 2.13.	Detalhes do painel externo de controle e operação do FMNIR.....	67
Figura 3.1.	Curvas analíticas obtidas por amostras de gasolinas puras e adulteradas analisadas pelo FMNIR.....	71
Figura 3.2.	Curva de performance elaborada para avaliação da região de incerteza a 95% de confiança para análise <i>screening</i> de adulteração em gasolina tipo C por solvente.....	73
Figura 3.3.	Curva de performance elaborada para avaliação da região de incerteza a 95% de confiança para análise <i>screening</i> de adulteração em gasolina tipo C por querosene.....	73
Figura 3.4.	Resultados dos cálculos dos limites de decisão para a análise de solvente utilizados para a calibração do FMNIR. Cada símbolo representa uma amostra diferente.....	75
Figura 3.5.	Resultados dos cálculos dos limites de decisão para análise de querosene utilizados para a calibração do FMNIR. Cada símbolo representa uma amostra diferente.....	76
Figura 3.6.	Resultados para verificação de gasolina adulterada por solvente. Um correto positivo é uma confirmação para adulteração com um nível de confiança de 95%. Legenda: Concentração em porcentagem v/v.....	78
Figura 3.7.	Resultados para verificação de gasolina adulterada por querosene. Um correto positivo é uma confirmação para adulteração com um nível de confiança de 95%. Legenda: Concentração em porcentagem v/v.....	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Resultados dos índices de não conformidade dos principais combustíveis comercializados no Brasil.....	6
Tabela 1.2. Especificações da ANP pelos métodos de ensaio ABNT e ASTM para o controle de qualidade em gasolinas tipo C comum e <i>premium</i>	21
Tabela 1.3. Regiões espectrais do infravermelho.....	24
Tabela 1.4. Tipos de módulos <i>LCD</i> alfanuméricos.....	47
Tabela 1.5. Funções dos pinos dos módulos <i>LCD</i> do tipo alfanuméricos.....	48
Tabela 2.1. Amostras de gasolina tipo C puras e adulteradas com solventes.....	54
Tabela 2.2. Amostras de gasolina tipo C puras e adulteradas com querosenes.....	54
Tabela 3.1. Absorbâncias gravadas no FMNIR como critérios de decisão sobre a qualidade de gasolinas.....	77

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1.1. Prejuízos à sociedade causados pela sonegação de impostos no mercado brasileiro de combustíveis.....	5
Quadro 1.2. Métodos de ensaio ABNT (normas) especificados pela ANP.....	19
Quadro 1.3. Métodos de ensaio <i>ASTM</i> (normas) especificados pela ANP.....	20

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AD: Analógico e Digital

AEAC: Álcool Etílico Anidro Combustível

AEHC: Álcool Etílico Hidratado Combustível

ANN: *Artificial Neural Networks*

AOTF: *Acousto Optic Tunable Filter*

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

ATR: *Attenuated Total Reflectance*

b: sinal do branco

CC: Concentração de Corte

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CIDE: Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico

CINAu: Central de Inteligência Automotiva

COFINS: Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social

CP: *Cloud Point*

CPU: *Central Processing Unit*

EEPROM: *Eletronic Erasable Read Only Memory*

ETBE: Etil Terc-Butil Éter

ETOH: Etanol

FAR: *Far Infrared*

FMNIR: Fotômetro Microcontrolado a base de *LED-NIR*

FT: *Fourier Transform*

G₁ – G₃₅: Amostra de Gasolina Tipo C Pura

GA: *Algorithm Genetic*

IAD: Índice Antidetonante

ICMS: Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços

IHM: Interface Homem-Máquina

IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IR: *Infrared*

LCD: *Liquid Crystal Display*

LED: *Light Emitting Diodes*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- LOD:** Limite de Detecção
- LOQ:** Limite de Quantificação
- MB:** Métodos Brasileiros
- MIR:** *Middle Infrared*
- MLR:** *Multiple Linear Regression*
- MON:** *Motor Octane Number*
- MTBE:** Metil Terc-Butil Éter
- NBR:** Normas Brasileiras
- NIR:** *Near Infrared*
- NTC:** *Negative Temperature Coefficient*
- PCR:** *Principal Component Regression*
- PIC:** *Programmable Interrupt Controller*
- PIS:** Plano de Integração Social
- PLS:** *Partial Least Square Regression*
- PMQC:** Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis
- PON:** *Pump Octane Number*
- PONA:** Parafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos
- PP:** *Pour Point*
- PROCON:** Proteção e Defesa do Consumidor
- PWM:** *Pulse Width Modulation*
- Q:** Amostra de Querosene Puro
- RAM:** *Random Access Memory*
- RISC:** *Reduced Instruction Set Computer*
- RMSEP:** *Root Mean Square Error of Prediction*
- RON:** *Research Octane Number*
- s:** desvio padrão
- S:** Amostra de Solvente Puro
- SBO:** Superintendência de Biocombustíveis e de Qualidade de Produtos
- SEFAZ:** Secretaria da Fazenda
- SINDICOM:** Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes
- SW-NIR:** *Short Wavelength Near Infrared*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TAME: Terc-Amil Metil Éter

UV: Ultravioleta

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução^[1-2]

A gasolina é um produto de grande importância mundial. No Brasil, anualmente, 24 bilhões de litros aproximadamente são distribuídos às diversificadas redes de postos de revenda a varejos existentes no país, encarregados de comercializar e repassar os produtos ao consumidor final. Devido a essa grande escala de consumo e importância, diversos estudos visando garantir sua qualidade e minimizar os problemas causados pela não conformidade, têm sido desenvolvidos.

1.1. Gasolina^[2-4]

A gasolina é um produto derivado do petróleo obtido a partir dos processos de refino. A composição final da gasolina depende de sua utilização (se para aviação ou para automotiva), de sua origem (matéria-prima) e dos processos de produção. A gasolina automotiva mais utilizada é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (aromáticos, olefínicos e saturados) formados por moléculas com cadeias de 4 a 12 átomos de carbono, normalmente e, em menores quantidades, por compostos oxigenados. Além disso, esta gasolina contém, em baixas concentrações, compostos de enxofre, de nitrogênio e metálicos, com pontos de ebulição variando entre 30 a 220°C.

1.1.1. Tipos de Gasolina^[2-5]

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pela regulamentação e fiscalização desses produtos, e especifica três tipos de gasolinas: tipo A, tipo B e tipo C. A gasolina tipo A é produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Esta gasolina não possui álcool etílico anidro combustível (AEAC) em sua composição. A gasolina do tipo B é uma gasolina de alta octanagem além de outras características especiais. É utilizada como combustível em aeronaves com motores de ignição por centelha. A gasolina tipo C, a mais comumente utilizada no

Brasil, é elaborada diretamente pelas companhias distribuidoras, as quais adicionam AEAC à gasolina tipo A nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor. Atualmente, a porcentagem de AEAC especificado, para ser adicionado à gasolina tipo A é de 25%, podendo haver variação de $\pm 1\%$ (v/v). Em épocas de crise no abastecimento de álcool, quando a produção da indústria alcooleira não é suficiente para atender à demanda de AEAC, outros compostos oxigenados, como o MTBE (Metil Terc-Butil-Éter) e o álcool metílico, poderão, após aprovação federal, estar presentes na gasolina disponível aos consumidores.

Existem 4 tipos de gasolina tipo C automotiva comercializadas no Brasil: Comum, Aditivada, Premium e Podium. A gasolina comum é a mais simples, não recebe nenhum tipo de aditivo ou corante e apresenta coloração levemente amarelada. A gasolina aditivada possui as mesmas características da gasolina comum, diferindo apenas pela presença de aditivos multifuncionais, os quais têm como principal vantagem as características detergentes/ dispersantes de limpar e manter limpo todo o sistema de alimentação de combustível (tanque, bomba de combustível, tubulações, carburador, bicos injetores e válvulas do motor, entre outros). Além desses aditivos, esta gasolina recebe em sua composição um corante que a deixa com a cor esverdeada para diferenciá-la da gasolina comum. A gasolina premium tem uma formulação especial com 91 octanas. Conforme determinação da ANP, a octanagem das gasolinas é expressa em relação ao índice antidetonante (IAD) que é a média dos resultados obtidos pelos métodos *MON* (do inglês: *Motor Octane Number*) e *RON* (*Research Octane Number*). Esta característica proporciona um maior desempenho dos motores e maior resistência à detonação, quando comparada às gasolinas comum e aditivada. A gasolina premium recebe os mesmos aditivos da gasolina aditivada e apresenta coloração amarelada. A gasolina podium é a melhor gasolina do mercado. Sua principal característica é o elevado nível de octanagem (IAD = 95), o que a diferencia das gasolinas comum, aditivada e premium. Esta gasolina proporciona uma baixa formação de depósitos, é isenta de benzeno e

apresenta menor teor de enxofre (30 ppm em % massa), permitindo uma redução das emissões de poluentes no meio ambiente, sendo considerada a gasolina mais limpa do mercado. Esta gasolina recebe os mesmos aditivos da gasolina aditivada e apresenta coloração levemente alaranjada devido à adição de corante laranja ao AEAC, diferenciando-a das demais gasolinas. Além de aumentar o rendimento e proporcionar um maior desempenho dos motores, ela é mais estável. Devido a estas características, ocorre retardo no envelhecimento do combustível e promove uma redução na formação de borras no tanque, responsáveis pelo entupimento de bicos injetores e tubulações. A gasolina podium, bem como as gasolinas comum, aditivada e premium podem ser utilizadas em qualquer veículo movido a gasolina, mas a eficiência do desempenho da gasolina podium é melhor percebida em veículos com motores equipados com sistema de injeção eletrônica, sensor de detonação e alta taxa de compressão.

1.1.2. Adulteração de Gasolina

A alta incidência de impostos sobre a gasolina, leva a uma pequena margem de lucro por litro sobre a venda do produto, motivando a ação ilícita dos fraudadores. Deste modo, um dos principais objetivos da adulteração de gasolina é a sonegação das cargas tributárias (**ICMS** - Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços, **PIS** - Plano de Integração Social, **COFINS** - Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social, **CIDE** - Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico, entre outros) que é a proporção entre a quantidade de riqueza produzida no país e o que o governo arrecada em impostos^[2]. Estes impostos são quantias que deveriam ser pagas obrigatoriamente por pessoas ou organizações para o governo, a partir de uma base de cálculo, valores estes que seriam revertidos em benefício público. A atual tributação federal incidente sobre a gasolina é de R\$ 0,5416 por litro referente à CIDE "cheia", no qual estão incluídos os valores do PIS e do COFINS. As alíquotas cobradas em relação ao ICMS são em torno de

CAPÍTULO 1

25,8% podendo variar de 17% a 31% dependendo do Estado^[2]. A sonegação desses impostos barateia o produto aumentando os lucros para quem o distribui e comercializa. Este ato, em contrapartida, gera prejuízos aos erários federais e estaduais da ordem de R\$ 2,6 bilhões anuais^[6], além de danos aos veículos dos consumidores finais, ao ambiente e à saúde (**Quadro 1.1**).

Quadro 1.1. Prejuízos à sociedade causados pela sonegação de impostos no mercado brasileiro de combustíveis.

Adulteração/Contrabando de Gasolina	R\$ 1 bilhão
Sonegação no Álcool	R\$ 1 bilhão
Outras sonegações*	R\$ 0,6 bilhão
Total	R\$ 2,6 bilhões
Clones em São Paulo sonegam de ICMS/ano: R\$ 91.932.000,00	
Agravantes: aspectos ambientais e qualidade do trânsito	

Fonte: SINDICOM (Jan/07)

*Sonegações de impostos de outros combustíveis e clones (misturas de solventes feitas por fábricas clandestinas como tentativa de copiar a matriz da gasolina pura).

As grandes diferenças dos valores comerciais dos adulterantes, em relação ao da gasolina, e a facilidade na aquisição desses, não possuindo restrição e controle quanto a sua venda, contribuem para agravar a sonegação de impostos e a adulteração da gasolina. Além disso, devido a sua alta solubilidade na gasolina, os adulterantes são dificilmente detectáveis por simples inspeção visual^[7]. Dados da ANP indicam que 30% de solvente e 30% de álcool a mais, em um litro de gasolina, aumentam em mais de 500% as margens de lucro do revendedor ou da distribuidora^[8-9].

A adulteração de gasolina também pode ser feita por meio da adição de AEAC em excesso acima do especificado pela ANP, e por adição irregular de solventes (mesmo quando a adição de adulterantes não compromete a qualidade da gasolina, ela constitui fraude fiscal)^[2,7,10-14].

Com o objetivo de coibir as fraudes e adulterações, bem como verificar a manutenção da qualidade desses combustíveis, a ANP instituiu o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC),

CAPÍTULO 1

iniciado em 1999, que visa atender a garantia de qualidade e do suprimento de combustíveis ao mercado nacional disposto no artigo 8º da lei 9.478/1997^[5]. Executado pela Superintendência de Biocombustíveis e de Qualidade de Produtos (SBQ) desde 1998, atingindo todo território nacional em setembro de 2005, o PMQC foi Regulamentado pela Resolução ANP nº 29, de 26 de outubro de 2006^[5]. Os principais objetivos do PMQC são o levantamento dos indicadores gerais da qualidade dos combustíveis comercializados no país e a identificação de focos de não conformidade, visando orientar e aperfeiçoar a atuação da área de fiscalização da ANP. O programa também serve como gerador de subsídios para ações dos Ministérios Públicos, Procons e Secretarias de Fazenda que firmam convênios com a ANP. Além disso, promove a disseminação cultural quanto à qualidade dos combustíveis, proporciona o desenvolvimento tecnológico do setor de petróleo, gás natural e biocombustíveis, bem como a formação de mão-de-obra especializada. O PMQC conta com uma rede capilar de 23 instituições e centros de pesquisas^[5]. Mensalmente a ANP através da SBQ e do PMQC lançam boletins avaliando a qualidade dos combustíveis automotivos brasileiros. Uma síntese dos resultados (**Tabela 1.1**) mostra que de 5.502 amostras de gasolinas analisadas em outubro de 2007, foram encontradas 149 não conformidades, gerando um percentual de 2,7% de amostras adulteradas^[15].

Tabela 1.1. Resultados dos índices de não conformidade dos principais combustíveis comercializados no Brasil.

Ano	2003		2004		2005		2006		2007		Outubro 2007		
	Período		Período		Período		Período		Período				
	Jan a Dez	Jan a Dez	Jan a Dez	Jan a Dez	Jan a Dez	Jan a Dez	Jan a Dez	Jan a Dez	Jan a Dez	Jan a Dez	NT	NC	%
Gasolina	90437	6149	90236	4434	96146	3442	77656	2991	58087	1614	5502	149	2,7

NT= Número total de amostras coletadas; NC= Número de amostras não-conformes de acordo com as especificações; Fonte: ANP, dados de 2003 a outubro de 2007.

O gráfico ilustrado na **Figura 1.1** mostra mais claramente a evolução dos níveis de adulteração dos principais combustíveis comercializados no Brasil.

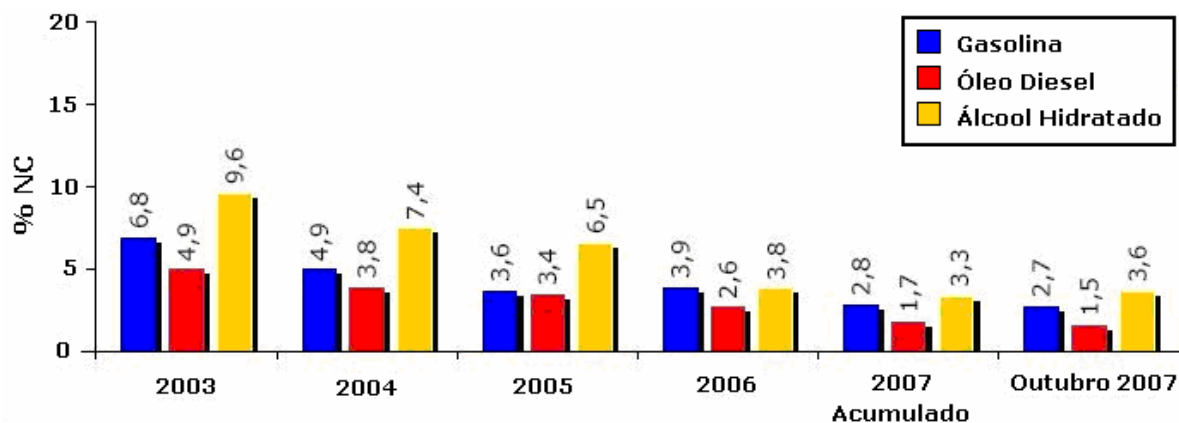


Figura 1.1. Evolução dos níveis de adulteração dos principais combustíveis comercializados no Brasil. (Fonte: ANP, dados de 2003 a outubro de 2007).

A gasolina, o diesel e o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) apresentam escala de produção significativamente maior que as dos demais combustíveis (**Figura 1.2**), e por este motivo eles são considerados os principais combustíveis comercializados no Brasil^[1].

Na **Figura 1.1** observa-se que o AEHC possui maiores taxas de não conformidade, no entanto, a gasolina ainda é, em termos quantitativos, o combustível mais adulterado. De acordo com as taxas de não conformidade (**Figura 1.1**) e as estimativas de produção em bilhões de litros e em porcentagem total dos combustíveis (**Figura 1.2**) observa-se um índice de aproximadamente 0,7 para gasolina, 0,6 para óleo diesel e 0,2 para AEHC, em bilhões de litros adulterados^[1,15].

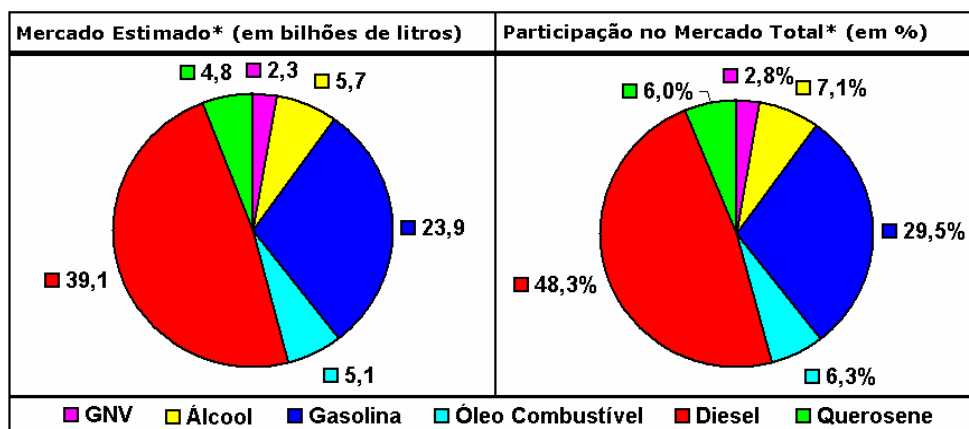


Figura 1.2. Mercado dos combustíveis produzidos no Brasil estimado em bilhões de litros e em porcentagem total. (*Outubro, novembro e dezembro/06: dados estimados pelo Sindicom. Fonte: ANP).

Na **Figura 1.3** observa-se um gráfico das principais causas de não conformidade no período de janeiro a outubro de 2007^[15].

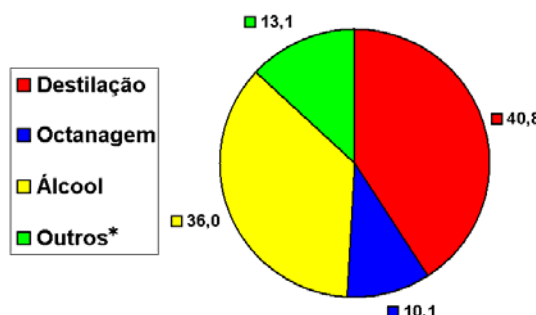


Figura 1.3. Estatísticas das principais causas de não conformidades na gasolina no período de janeiro a outubro de 2007. (Fonte: ANP). *Outros (Aspecto, cor e benzeno). Obs.: Algumas amostras de gasolina estão não conformes em mais de uma característica.

A **Figura 1.4** ilustra as principais adulterações ocorridas na gasolina no período de 2003 ao acumulado de 2007 (janeiro a outubro)^[15].

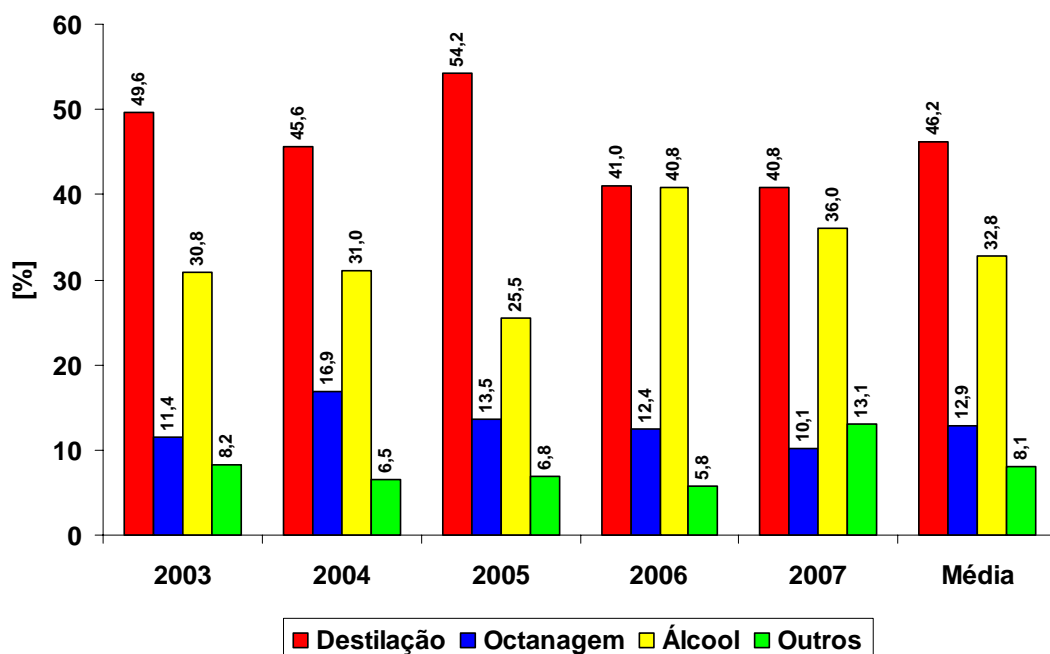


Figura 1.4. Estatísticas das principais adulterações ocorridas na gasolina no período de 2003 a outubro de 2007. (Fonte: ANP). *Outros (Aspecto, cor e benzeno). Obs.: Algumas amostras de gasolina estão não conformes em mais de uma característica.

CAPÍTULO 1

Como pode ser observado na **Figura 1.4**, num período de cinco anos (2003 – 2007) as não-conformidades associadas a gasolinas foram basicamente devidas a modificações nas suas características de destilação (46,2%) e a adição de AEAC (32,8%) em níveis superiores aos permitidos pela a ANP^[5,15], totalizando 79% dos casos de adulteração. Uma explicação para tal fato, é que os adulterantes (solventes de borracha, de tinta, aguarrás mineral, refinado petroquímico, AEAC, entre outros) apresentam cargas tributárias e valores comerciais bastante inferiores aos da gasolina, pois a maioria desses solventes é resíduo de alguns processos petroquímicos, o que os tornam produtos viáveis como adulterantes^[2,7,8-9].

A **Figura 1.5** ilustra em quais regiões do Brasil e em quais níveis ocorrem mais comumente as adulterações, de 2004 a setembro de 2007^[15].

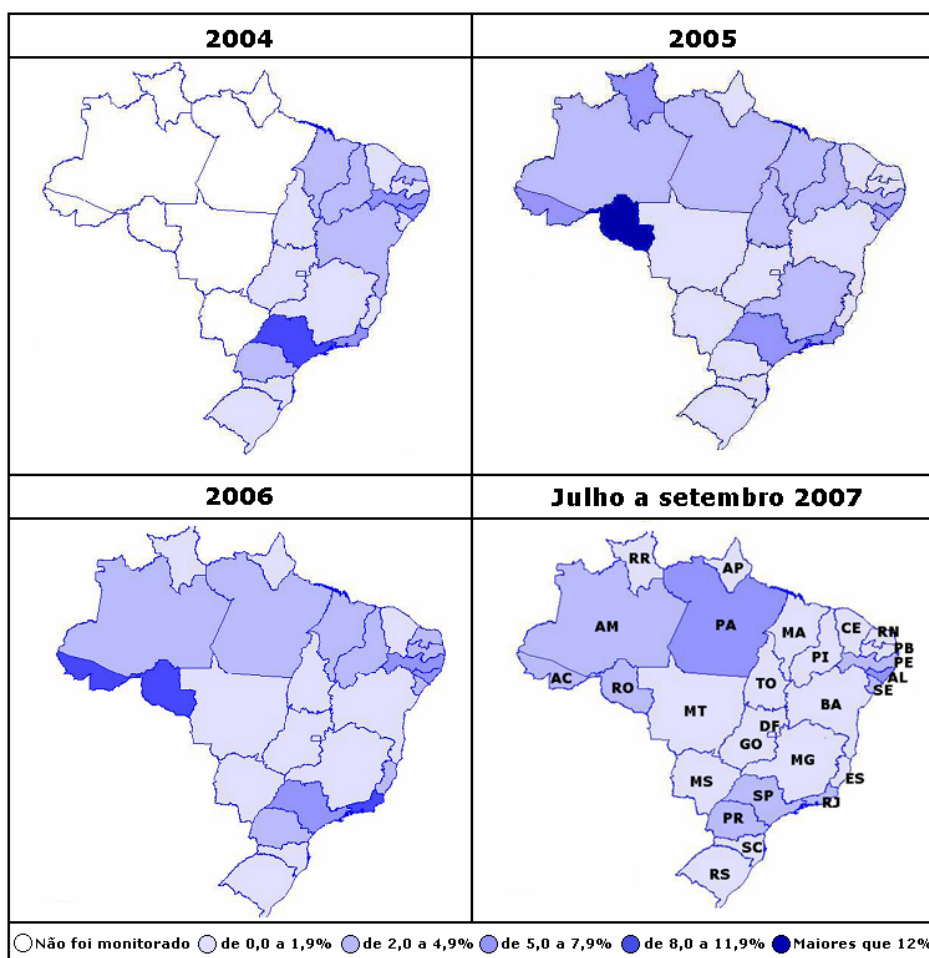


Figura 1.5. Estados do Brasil onde ocorrem as adulterações em gasolina e seus níveis.

Observa-se que a incidência de adulteração é maior nos estados do Pará, Amazonas, Acre e Rondônia (região Norte), São Paulo e Rio de Janeiro (região Sudeste), Paraná (região Sul), Sergipe, Alagoas e Pernambuco (região Nordeste). Nos demais estados os números são menos significativos, ocorrendo adulterações esporádicas e não rotineiras.

Observa-se também que ao passar dos anos, as incidências nas regiões norte e nordeste foram bastante reduzidas, e essa melhoria pode ser atribuída à atuação ágil e eficiente da fiscalização da ANP, em razão de dispor de informações detalhadas de onde podem ser encontradas as principais não-conformidades nas gasolinas.

Apesar da atuação da ANP junto aos outros órgãos autorizados, ainda é grande a ação fraudulenta de adulteração nas gasolinas. Estudos da ANP apontam que dos 150.454 estabelecimentos fiscalizados entre 1999 e a primeira quinzena de janeiro de 2007, 7.519 foram interditados, 46.143 receberam multa e 9.911 foram autuados devido à qualidade do combustível^[16-17]. Como exemplo, podemos citar a fiscalização feita no estado do São Paulo em 2007^[6]:

- **ANP:** 582 postos autuados e 147 interditados em 2007 (estado);
- **SEFAZ (De olho na bomba):** 80 postos cassados no 1º trimestre de 2007 (estado);
- **IPEN/PROCON:** 83 bombas fiscalizadas em maio (estado);
- **Prefeitura:** 40 postos fechados em 2007 (município).

No Estado de São Paulo existem atualmente mais de 200 postos clones, dos quais pelo menos 100 copiam indevidamente a imagem da BR.

1.1.2.1. Tipos de Adulteração^[2,6-14,16-20]

Uma das principais adulterações praticadas na gasolina é a adição de AEAC em porcentagens superiores à estabelecida pela ANP. Em algumas fiscalizações, já foi constatada a presença de mais de 70% de AEAC misturado na gasolina examinada. Uma outra adulteração muito

comum é a adição irregular de solventes diversos (como os refinados petroquímicos e diesel) à gasolina, pois alteram as suas características e podem torná-la imprópria para o consumo. Alguns desses solventes podem até não comprometer a qualidade da gasolina mantendo-a dentro dos padrões exigidos por lei ou normas. Independentemente do tipo de adulteração que venha a ocorrer com a gasolina, essa prática acarreta prejuízos diretamente ao consumidor final, que paga caro por uma gasolina que não apresenta uma boa qualidade. Além disso, o uso de gasolina adulterada, em geral, diminui o desempenho do veículo, aumenta o consumo da gasolina e deprecia o motor. O aumento dos níveis de poluição ambiental causados pela emissão de gases inerentes à combustão de substâncias nocivas geralmente presentes nos adulterantes, muitas vezes prejudiciais à saúde, é outro problema associado à prática fraudulenta.

Os solventes mais utilizados para adulteração de gasolina são oriundos das refinarias e dos pólos petroquímicos, com exceção do AEAC que é produzido a partir da fermentação de cana-de-açúcar em destilarias. Os solventes derivados do processamento do petróleo podem ser **alifáticos** (refinado de pirólise, querosene, aguarrás, hexano, solvente de borracha, entre outros) ou **aromáticos** (refinado de reforma, alquilbenzenos, C9 aromático, benzenos, toluenos, xilenos, entre outros), diferindo pelo tipo de hidrocarboneto que os constituem. Estes solventes são indispensáveis para a cadeia produtiva de diversos segmentos industriais como: na fabricação de plásticos, resinas, borracha, adesivos, vernizes, tintas, defensivos agrícolas, extração de óleos vegetais, cosméticos, detergentes, limpeza, entre outras inúmeras aplicações.

Segue abaixo a descrição de alguns dos principais solventes (alifáticos e aromáticos) utilizados na adulteração da gasolina.

Rafinado de Pirólise (refinado petroquímico) - Conhecido também como corrente alifática C6-C8, com faixa de destilação 60-110^oC. De origem petroquímica, composto por: parafinas (C6 - 43,5%; C7 -

34,5%; C8 - 6,3%), naftênicos (C6 - 4,0%; com 7 ou mais átomos de carbono - 1,8%), olefínicos (2,7%) e aromáticos (0,4%). É insolúvel em água e solúvel em etanol, e utilizado principalmente para a produção de adesivos, colas e solvente de borracha. Este refinado tem teor de aromáticos muito baixo, logo possui baixa octanagem, sendo ideal para corrigir gasolinas adulteradas por elevada adição de etanol, já que etanol confere à gasolina uma octanagem elevada. Uma grande problemática da gasolina adulterada pela mistura de etanol com esse refinado é a não identificação pelo método cromatográfico especificado pela ANP.

Querosene - Líquido resultante da destilação do petróleo, com temperatura de ebulição entre 150 a 239°C. É um composto formado por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos. O produto possui diversas características específicas como uma ampla curva de destilação, conferindo a este um excelente poder de solvência e uma taxa de evaporação lenta, além de um ponto de inflamação que oferece relativa segurança ao manuseio. É insolúvel em água e os usos mais comuns são para iluminação, como solvente e como combustível (querosene para aviação - QAV).

Aguarrás (aguarrás mineral ou nafta pesada) - Mistura de hidrocarbonetos (C8 a C16), obtido pelo processo de destilação atmosférica de petróleo. Tem intervalo de temperatura típica entre 150 e 210°C, classificado numa faixa de destilação intermediária entre a nafta pesada e o querosene. Utilizado como solvente e na fabricação de ceras, graxas e tintas.

Hexano - Solvente alifático, obtido por destilação de frações do petróleo, com faixa de destilação compreendida entre 62 e 74°C. Uma das características principais deste produto é possuir alto poder extrativo e rápida evaporação, com curva de destilação estreita. Encontra aplicação na indústria de extração de óleos vegetais e adesivos.

Solventes de Borracha - Conhecido também como S.P.B. (solvente para borracha) ou benzina industrial. É composto de uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos, com faixa

de destilação compreendida entre 52 e 120°C. É um produto incolor, não corrosivo, quimicamente estável, que possui evaporação inicial relativamente rápida e de secagem lenta. As principais aplicações são em limpezas, combustível (para queimadores catalíticos e para geração de gás), formulação de tintas e vernizes, adesivos e artefatos de borracha.

Rafinado de Reforma - Corrente obtida de centrais petroquímicas que possuem reforma catalítica de nafta. Esta corrente é muito semelhante ao refinado de pirólise. O refinado de reforma é obtido na fase de extração de aromáticos cuja carga é o produto dos reformadores.

Solvente AB9 (Solvente C9, copesolv, C9 aromático) - Corrente aromática composta por alquilbenzenos e de nomenclatura e composição diferenciada por central de produção. Obtida da hidrogenação da gasolina de pirólise, em geral em dois estágios. Utilizada principalmente em tintas e vernizes e em defensivos agrícolas. Menor possibilidade de ser utilizada como adulterante em combustíveis.

Benzeno (Benzol, ciclohexatrieno, hidreto de fenila ou nafta de carvão) - Líquido incolor, odor característico dos hidrocarbonetos aromáticos. É uma substância usada como solvente (de iodo, enxofre, graxas, ceras, entre outros) e matéria-prima básica na produção de muitos compostos orgânicos importantes como fenol, anilina, trinitrotolueno, plásticos, gasolina, borracha sintética e tintas. É insolúvel em água, mas é miscível com todos os solventes orgânicos.

Tolueno (Metilbenzeno, metilbenzol, fenil metano ou toluol) - Solvente aromático de alta pureza com faixa de destilação compreendida entre 110,2 e 111°C. Uma das características principais deste produto é a sua rápida evaporação, combinado com um alto poder de solvência. Estas características peculiares o tornam viável para muitas aplicações, como por exemplo, nas formulações de tintas e vernizes, adesivos à base de borracha, para a produção de secantes, aditivos, desinfetantes, ácido benzóico, entre outros.

Xilenos (óleo aromático, dimetil benzeno, metil tolueno, mistura de xilenos ou xilol) - Composto formado quase totalmente por hidrocarbonetos aromáticos, com faixa de destilação compreendida entre 137 e 140,2°C. É essencialmente uma mistura de três isômeros: para-xileno, orto-xileno, meta-xileno e pequena quantidade de etilbenzeno. É obtido através do petróleo, pelo processo de reforma, por isso possui baixo teor de enxofre. Possui estreita faixa de destilação, conferindo um tempo de secagem superior ao do tolueno, porém com alto grau de solvência. Muito utilizado nas formulações de tintas e vernizes, de pesticidas, entre outros.

Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) - Produzido no país ou importado pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, é destinado aos distribuidores para mistura com a gasolina A para formulação da gasolina C. Obtido, no Brasil, pelo processo de fermentação do caldo da cana-de-açúcar. Apresenta teor alcoólico mínimo de 99,3% (m/m).

Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) - Combustível líquido e incolor utilizado em motores de ignição por centelha (Ciclo Otto), em substituição à Gasolina C comercializada nos postos revendedores. Não pode ser comercializado com corante laranja, pois indicaria combustível adulterado.

Diesel (gasóleo) - Combustível derivado do petróleo constituído basicamente por hidrocarbonetos, e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio. É formado por moléculas com 9 a 35 átomos de carbono, sendo, portanto, de maior densidade que a gasolina. Possui uma faixa de destilação de 140 a 380°C (superior à da gasolina).

Estes solventes quando misturados em diferentes proporções, podem possuir características semelhantes ao da composição da gasolina dentro dos padrões, facilitando assim, a adulteração ou clonagem desses combustíveis. Uma pesquisa^[7,14] mostrou que a adulteração de gasolina tipo C pode burlar os testes de qualidade dos combustíveis realizados

CAPÍTULO 1

pelos métodos de ensaios especificados pela ANP. Segundo o estudo, o problema pode estar na flexibilidade dos parâmetros adotados pela ANP. Os ensaios realizados no laboratório da ANP em Brasília constataram que a gasolina tipo C adulterada com até 30% de solvente AB9, 20% de solvente aguarrás ou 2% de óleo diesel não é detectável como adulterada pelos testes especificados e regulamentados pela ANP.

A seguir a **Figura 1.6.** ilustra a produção total em m³ dos principais solventes utilizados para a adulteração de gasolina do ano de 2007.

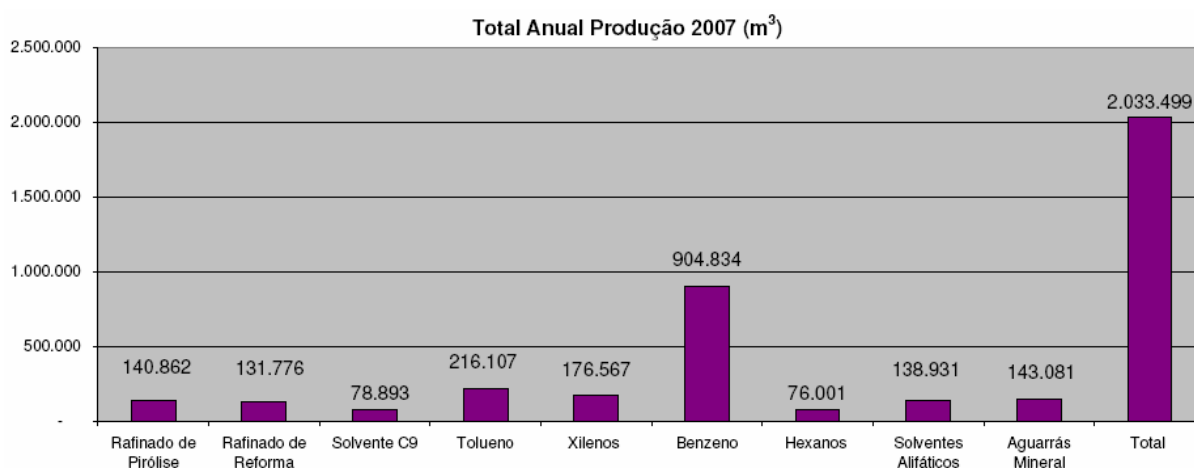


Figura 1.6. Produção total (m³) dos principais solventes utilizados para a adulteração de gasolina do ano de 2007.

Na **Figura 1.7** é indicada a estimativa de produção total e de vendas internas total desses solventes no ano de 2007.

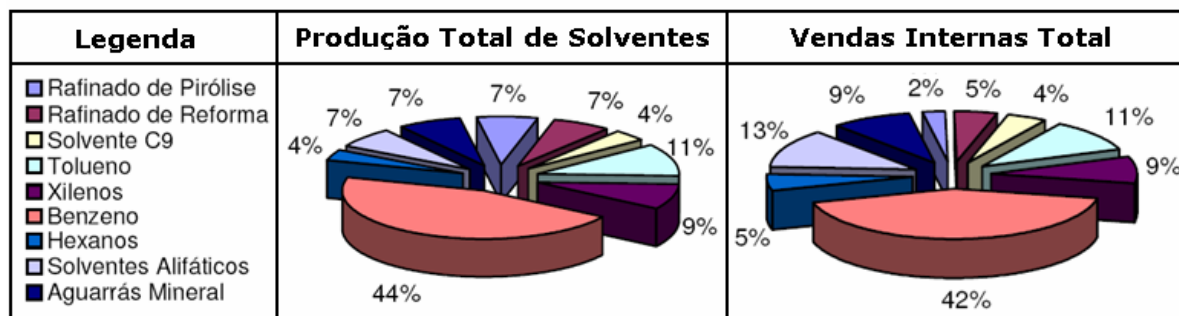


Figura 1.7. Estimativa de produção total e de vendas internas total de solventes no ano de 2007.

1.1.2.2. Danos Causados por Adulteração ^[2,6-14,16-22]

Como já descrito anteriormente, a adulteração, fraudes e clonagem não causam prejuízos apenas aos cofres do governo e as distribuidoras, mas principalmente à sociedade. Estes fatores podem causar: diminuição do desempenho do veículo; depreciação do motor; falhas e engasgos no funcionamento do motor; instabilidade da marcha lenta; aumento no consumo de combustível; travamento das válvulas; depósitos no pistão; danos ao diafragma da bomba de combustível; diluição excessiva do óleo lubrificante, causando desgastes dos mancais, cilindros e anéis de pistão; danos à carcaça da bomba de combustível; danos às juntas, aos vedadores e componentes à base de borracha; aumento da contaminação do meio ambiente devido à emissão de poluentes inerentes à combustão de substâncias nocivas geralmente presentes nos adulterantes e danos à saúde, principalmente dos trabalhadores dos postos que manuseiam diretamente esses produtos.

Dados da Central de Inteligência Automotiva (CINAu) apontam que mais de 91% das oficinas do Rio Grande do Sul recebem veículos com problemas causados pela adulteração, o que chega a representar cerca de 11% do movimento desses estabelecimentos. O conserto, em 82% dos casos, não sai por menos de R\$ 111,00. Outra pesquisa realizada mostra que anualmente, na cidade de São Paulo, 300.000 carros ou 5,2% da frota, precisam de reparos por causa do uso de combustível adulterado, o que corresponde a perdas de R\$ 117,6 milhões. No Brasil, a adulteração é responsável por 94,69% dos veículos que buscam reparos em oficinas. Em média, o valor do conserto fica em torno de R\$ 300,00.

A seguir são descritos os prejuízos mais comuns e os valores aproximados dos consertos de veículos danificados por gasolina adulterada.

Batidas de pino - expressão popular que indica o ruído característico feito por um motor com detonação, ou seja, com explosões espontâneas (antes da faísca das velas) nas câmaras de combustão. Elas

são causadas por combustível inadequado, ignição adiantada ou alta temperatura.

A "batida de pino" do motor ocorre quando a queima da mistura ar/combustível acontece fora do tempo, ou seja, a vela produz a faísca para detonação antes dos pistões completarem o seu curso dentro dos cilindros. Isso é resultado da desregulagem do ponto de ignição que, se não for corrigida a tempo, pode empenar os pistões e exigir uma usinagem do motor. O ruído metálico irregular ocorre no momento da detonação. Além disso, a regulagem diminui o consumo de combustível e a poluição do ar que se respira. O serviço de regulagem pode ser realizado em qualquer oficina e inclui troca de velas, limpeza da injeção eletrônica (ou carburador para os carros mais velhos), troca de platinado e condensador, regulagem de escapamento e ignição. Este serviço custa em torno de R\$ 250,00.

"Motor Morrendo" - ocorre pelo entupimento da bomba de gasolina que fica no tanque e leva o combustível até o motor. A gasolina adulterada envelhece mais facilmente gerando a formação de borras no tanque, responsáveis pelo entupimento da bomba e das tubulações. Com isso, o carro começa a falhar e o motor "morre" sendo preciso dar a partida várias vezes para que o mesmo volte a funcionar. Nesse caso, o conserto fica em torno de R\$ 300,00.

Corrosão do Sistema de Injeção Eletrônica - o sistema de injeção eletrônica é um conjunto de dispositivos que injetam a quantidade exata de gasolina nos cilindros para o motor funcionar, evitando desperdícios. A corrosão deste sistema faz com que o mesmo não funcione, ocasionando também o não funcionamento do carro. Um conserto no sistema de injeção eletrônica custa, em média, R\$ 1.500,00 nos veículos populares.

Acúmulo de Resíduos na Parte Interna do Motor - causado pela queima de gasolina adulterada. Esses resíduos ocupam o espaço de movimentação das peças móveis do motor, dificultando a articulação dessas. Os resíduos podem atingir também a bomba de óleo. Os defeitos

no motor demoram mais a aparecer, cerca de 5.000 km depois dos primeiros abastecimentos com gasolina adulterada. Se o motor fundir, o conserto não fica por menos de R\$ 1.200,00, variando de acordo com o veículo.

Além dos prejuízos citados, as queimas de combustíveis fora das especificações geram graves danos ambientais. No motor, a combustão completa é obtida a partir da mistura de oxigênio e compostos orgânicos em proporções predeterminadas. Quimicamente, o resultado é essencialmente a produção de CO₂ e H₂O. Assinale-se de imediato que o CO₂ é um gás que contribui para o efeito estufa. Quando ocorre a combustão incompleta, são acentuadas as emissões veiculares de gases residuais (CO, NO_x, S e SO_x) que possuem elevado grau de toxicidade e são prejudiciais ao meio ambiente. A importância do impacto ambiental da queima de combustíveis automotivos pode ser posta em poucas estatísticas. Cerca de 20% das emissões mundiais de CO₂ são oriundas do setor de transporte, segundo a Agência Internacional de Energia. Na cidade de São Paulo, 98% das emissões de CO são creditadas ao transporte por veículos automotivos, sendo que 72% destas emissões são devidas aos veículos leves e de serviço, segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2002). Durante as décadas de 1980 e 1990, diversos estudos conseguiram relacionar estatisticamente a concentração de poluentes atmosféricos locais e a deterioração da saúde pública em aglomerações urbanas, com o aumento da incidência principalmente de doenças pulmonares e respiratórias.

1.2. Métodos de Análise de Qualidade dos Combustíveis

Diante das problemáticas descritas nas seções anteriores, têm-se observado um aumento em pesquisas, muitas com apoio dos órgãos de fomento (PETROBRAS, CNPq, CAPES, FINEP, entre outras), no desenvolvimento de metodologias e instrumentações inovadoras para prevenir, atestar, monitorar e garantir a qualidade dos combustíveis.

CAPÍTULO 1

A ANP estabeleceu por meio da portaria nº 309 de 27/12/2001 (Revogadas as Portarias: ANP nº 197, 1999 e ANP nº 204, 2000) as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto^[5]. A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo método ASTM D4057 (*Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products*). As especificações da **Tabela 1.2** deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos métodos de ensaio da ABNT (**Quadro 1.2**) e da ASTM (**Quadro 1.3**).

Quadro 1.2. Métodos de ensaio ABNT (normas) especificados pela ANP^[5].

Norma	Títulos
MB424	Produtos líquidos de petróleo - Determinação dos tipos de hidrocarbonetos pelo indicador de absorção por fluorescência
MB457	Combustível - Determinação das características antidetonantes - Índice de octano - Método motor
NBR4149	Gasolina e misturas de gasolina com produtos oxigenados - Determinação da pressão de vapor - Método seco
NBR6563	Gás Liquefeito de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo - Determinação de enxofre - Método da lâmpada
NBR7148	Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa API - Método do densímetro
NBR 9619	Produtos de Petróleo - Determinação das propriedades de destilação
NBR13992	Gasolina Automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)
NBR14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital
NBR14156	Produtos de Petróleo - Determinação da pressão de vapor - Minimétodo
NBR14359	Produtos de Petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR14478	Gasolina - Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução
NBR14525	Combustíveis - Determinação de goma por evaporação
NBR14533	Produtos de Petróleo - Determinação do enxofre por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)

CAPÍTULO 1

Quadro 1.3. Métodos de ensaio ASTM (normas) especificados pela ANP^[5].

Norma	Títulos
D86	<i>Distillation of Petroleum Products</i>
D130	<i>Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Varnish Test</i>
D381	<i>Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation</i>
D525	<i>Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method)</i>
D1266	<i>Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)</i>
D1298	<i>Density, Relative Density (Specific Gravity), of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method</i>
D1319	<i>Hydrocarbons Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption</i>
D2622	<i>Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry</i>
D3120	<i>Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry</i>
D3237	<i>Lead In Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy</i>
D4052	<i>Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter</i>
D4294	<i>Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i>
D4953	<i>Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-oxygenate Blends (Dry Method)</i>
D5190	<i>Vapor Pressure of Petroleum Products (Automatic Method)</i>
D5191	<i>Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)</i>
D5443	<i>Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography</i>
D5453	<i>Sulphur in light hydrocarbons, motor fuels and oils by ultraviolet fluorescence</i>
D5482	<i>Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method - Atmospheric)</i>
D6277	<i>Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy</i>

CAPÍTULO 1

Tabela 1.2. Especificações da ANP pelos métodos de ensaio ABNT e ASTM para o controle de qualidade em gasolinas tipo C comum e *premium*^[5].

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO		MÉTODO	
		Comum	Premium	ABNT	ASTM
Cor	—	(2)	(2)	Visual (3)	
Aspecto	—	(4)	(4)		
Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC	%vol	(6)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	Anotar	NBR 7148 D 1298	NBR 14065 D 4052
Destilação				NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	80,0	80,0		
90% evaporado, máx. (7)	°C	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor - MON, mín.	—	82,0 (9)	—	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante - IAD, mín. (10)	—	87,0	91,0	MB 457	D 4953
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	69,0 máx.	69,0 máx.	NBR 4149 D 5190	NBR 14156 D 5191
					D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 ml	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	360	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx	—	1	1	NBR 14359	D 130
					D 1266
					D 2622
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,10	0,10	NBR 6563	D 3120
				NBR 14533	D 4294
					D 5453
					D 5443
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,0	1,5	—	D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	—	D 3237
Aditivos (15)	—	—	—	—	—
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol			MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		45	45		
Olefínicos, máx. (17)		30	30		

(2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.

(3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(4) Límpido e isento de impurezas.

(5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.

(7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155°C para gasolina A e 145°C para gasolina C.

(9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.

(10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.

(11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

(14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22% ±1% de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

(16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

(17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.

Nos métodos de ensaios recomendados pelas entidades supracitadas, são utilizados equipamentos geralmente importados e caros como no caso dos métodos cromatográficos e espectroscópicos de fluorescência de raios X e ultravioleta. Deste modo, estes métodos tornam-se pouco acessíveis à maioria dos laboratórios de controle de qualidade de combustíveis e impraticáveis para análises em postos revendedores para controle dos consumidores. Além disso, estes métodos são complexos, difíceis de serem aplicados em linhas de produção para determinação *in situ* e *on-line*, apresentam baixa velocidade analítica, consomem grande quantidade de reagentes e amostras e produzem resíduos prejudiciais à saúde e/ou ao meio ambiente^[23]. Uma boa alternativa para superar os inconvenientes das metodologias convencionalmente utilizadas para o controle de qualidade de gasolinas é o uso da espectrometria de absorção na região do infravermelho.

1.3. Espectroscopia no Infravermelho^[24]

Frederick William Herschel (1738 – 1822), astrônomo e músico alemão que migrou para a Inglaterra em 1757, fabricava telescópios para observar o céu noturno e produziu diversos catálogos com nebulosas e estrelas duplas. Sua descoberta mais importante, provavelmente, foi a do planeta Urano, em 1781. Em 1800, ao investigar o sol com vários filtros de cores diferentes, percebeu que filtros de determinadas cores se aqueciam mais do que outros de cores diferentes, embora o vidro fosse da mesma procedência. Herschel imaginou que as próprias cores continham níveis diferentes de calor e elaborou um inteligente método para testar a sua hipótese. Direcionou a luz do sol através de um prisma para fazer um espectro, o “arco-íris”, criado quando a luz é dividida em suas cores e mediu a temperatura de cada cor. Usou três termômetros com bulbos enegrecidos (para absorver melhor o calor) e ao medir as temperaturas das luzes notou que a temperatura das cores aumentava do violeta para a parte vermelha do espectro. Após observar este padrão, Herschel imaginou a existência de outros componentes de luz branca além da

região do visível e decidiu medir a temperatura após a região do vermelho do espectro, região esta aparentemente inexistente na luz do sol (**Figura 1.8**).

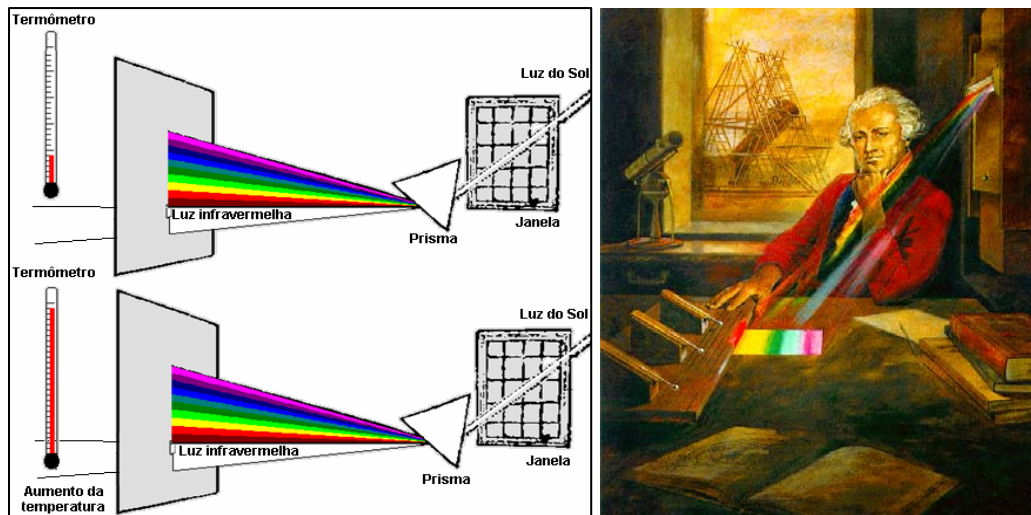


Figura 1.8. Experimento de Herschel para verificar a existência de outros componentes de luz branca além da região do visível.

Para sua surpresa deparou-se com o fato de que esta era a região que tinha a temperatura mais elevada de todas. Herschel prosseguiu com seus experimentos sobre o que chamou de "raios caloríficos" que existiam além da parte vermelha do espectro e percebeu que eles eram refletidos, refratados, absorvidos e transmitidos exatamente como a luz visível. Foi provado então, que havia outras formas de luz (ou radiação) além da luz vermelha, imperceptíveis aos olhos humanos, denominadas de infravermelhos (posterior ao vermelho). Após sua descoberta, o infravermelho ficou limitado ao estudo de radiações estelares devido à ausência de instrumentações eficientes para detecção das radiações desta região. A espectrometria do infravermelho próximo, só se estabeleceu como uma técnica precisa e confiável, em termos quantitativos, a partir da década de 80, com o desenvolvimento das ciências dos materiais, da eletrônica, dos computadores e dos algoritmos matemáticos e estatísticos para tratamento de sinais associados aos avanços da quimiometria [25].

CAPÍTULO 1

O espectro infravermelho é convencionalmente dividido em três regiões: infravermelho próximo (do inglês: *Near Infrared* – *NIR*), médio (*Middle Infrared* – *MIR*) e distante (*Far Infrared* – *FAR*) (**Tabela 1.3**).

Tabela 1.3. Regiões espectrais do infravermelho.

Região	Intervalos das Regiões	
	Comprimento de Onda (λ) μm	Número de Onda (ν) cm^{-1}
<i>NIR</i>	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000
<i>MIR</i>	2,5 a 50	4.000 a 200
<i>FAR</i>	50 a 1.000	200 a 10

Os espectros de absorção, emissão e reflexão infravermelhos de espécies moleculares podem ser racionalizados supondo-se que todos se originam de diversas variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional e/ou rotacional para outro. A radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar as transições eletrônicas muito utilizadas por outras técnicas. A absorção de radiação infravermelha está muito restrita as espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais e/ou rotacionais. Para absorver uma radiação infravermelha, uma molécula precisa ter uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional e/ou rotacional. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e da distância entre dois centros de carga. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular, deste modo ocorre a absorção dessa radiação. Analogamente, as rotações de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resultam em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação. Assim, moléculas diatômicas heteronucleares (HCl, CO, entre outras) têm espectros vibracionais de absorção ativos no infravermelho (**Figura 1.9**).

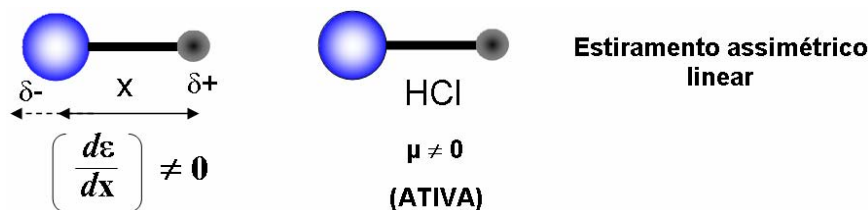


Figura 1.9. Exemplo da diferença dipolar de uma molécula diatômica heteronuclear HCl. $d\epsilon/dx$ é a variação de dipolo elétrico com relação à distância interatômica; μ é o momento dipolar; δ é a magnitude do dipolo elétrico.

Em moléculas diatômicas homonucleares (O_2 , N_2 , Cl_2 , entre outras) não ocorrem variações efetivas em seus momentos dipolares durante as vibrações e rotações, conseqüentemente, essas substâncias não possuem freqüências ativas no infravermelho. Deste modo, uma vibração simétrica linear não causa variação no dipolo da molécula homonuclear sendo esta inativa no infravermelho (**Figura 1.10**).

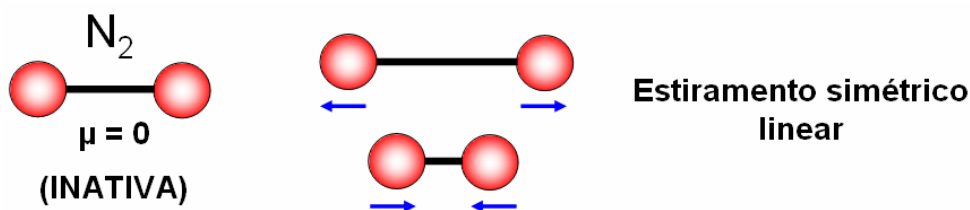


Figura 1.10. Exemplo da inatividade de uma molécula diatômica homonuclear N_2 . μ é o momento dipolar.

As posições relativas dos átomos em uma molécula não estão fixadas exatamente, pois estas variam continuamente como conseqüência de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. Existem dois tipos de vibrações, de *estiramentos* e as de *deformações angulares* (**Figura 1.11**). Uma vibração de *estiramento* envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de *deformação angular* são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações (moléculas triatômicas). Essas deformações podem ser de quatro tipos: tesoura (do

inglês: *scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*).

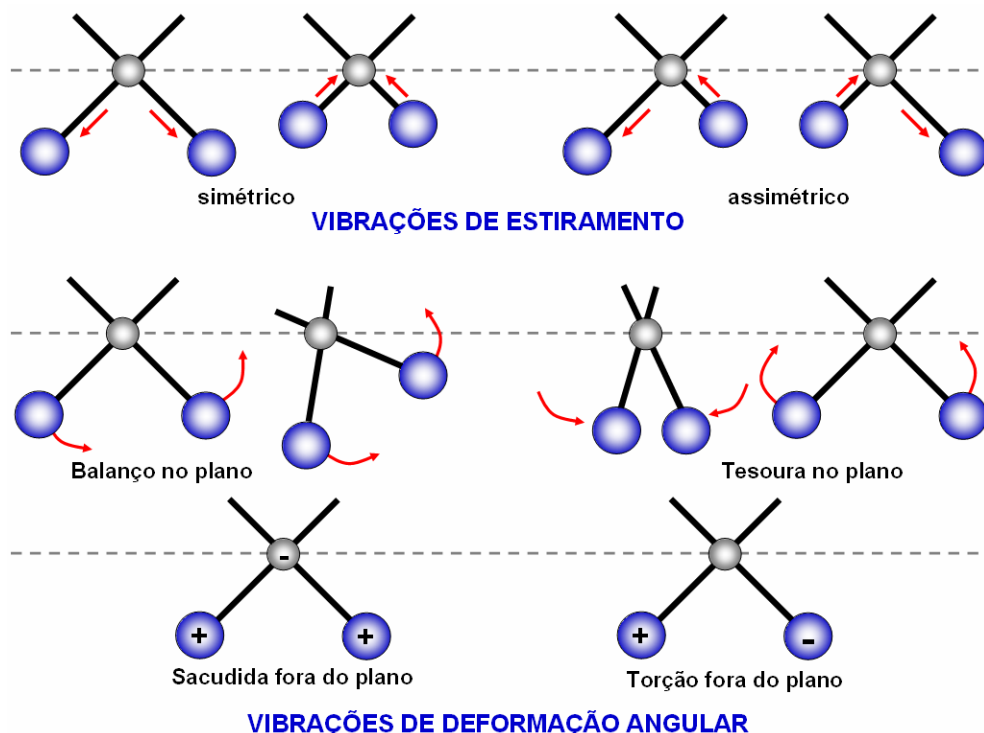


Figura 1.11. Tipos de vibrações moleculares. Legenda: + = vibração para fora do plano; - = vibração para dentro do plano.

Todos esses tipos de vibrações podem ser possíveis em uma molécula contendo mais de dois átomos. Além disso, interação ou acoplamento de vibrações pode ocorrer se as vibrações envolvem ligações de um mesmo átomo central. O resultado de um acoplamento é uma variação nas características das vibrações envolvidas.

A energia de uma vibração e, portanto, o comprimento de onda de seu pico de absorção, pode ser influenciada por (ou acoplada com) outros vibradores na molécula. Uma série de fatores influencia a grandeza desse acoplamento. Um exemplo de efeitos de acoplamento é o dióxido de carbono (CO_2). O CO_2 é uma molécula triatômica linear, e o número de vibrações de uma molécula linear é dado por $3N-5$ modos normais, sendo N o número de átomos. Deste modo, a molécula de CO_2 possuem 4 modos normais. Dois desses modos são vibrações de estiramentos (um simétrico

e outro assimétrico) e os outros dois modos vibracionais envolvem deformações angulares do tipo tesoura (**Figura 1.12**).

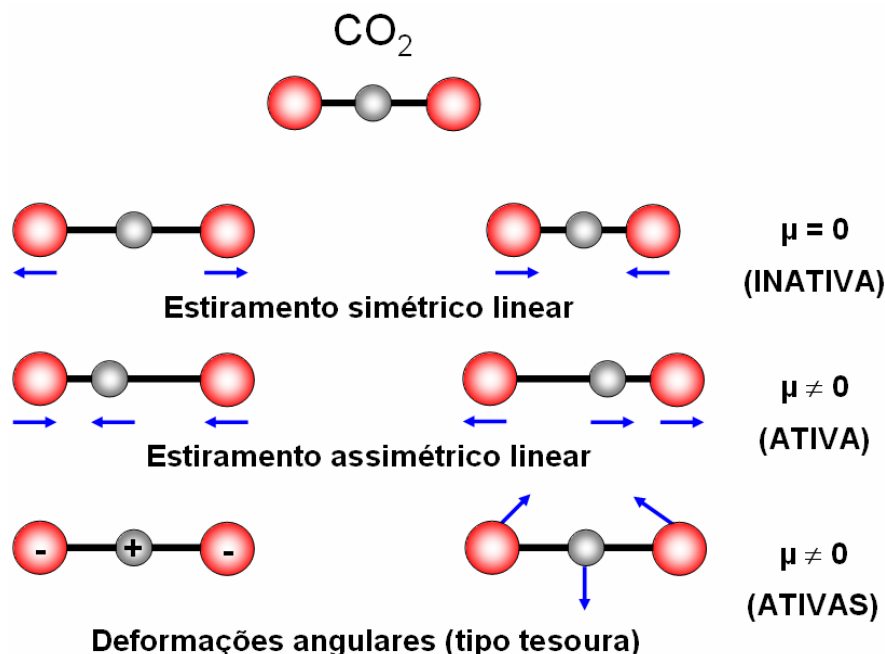


Figura 1.12. Tipos de vibrações de uma molécula triatômica linear (CO_2). Legenda: + = vibração para fora do plano; - = vibração para dentro do plano. μ é o momento dipolar.

As duas vibrações de deformação angular da molécula de CO_2 são idênticas em energia e assim produzem um único pico de absorção. Estados quânticos idênticos, como estes, são chamados de *degenerados*.

É interessante comparar o espectro do CO_2 com o de uma molécula triatômica não-linear, tal como o espectro da água (H_2O). A molécula da água é angular, e o número de vibrações de uma molécula angular é dado por $3N-6$ modos normais. Assim, a molécula da água possui 3 modos vibracionais normais (**Figura 1.13**).

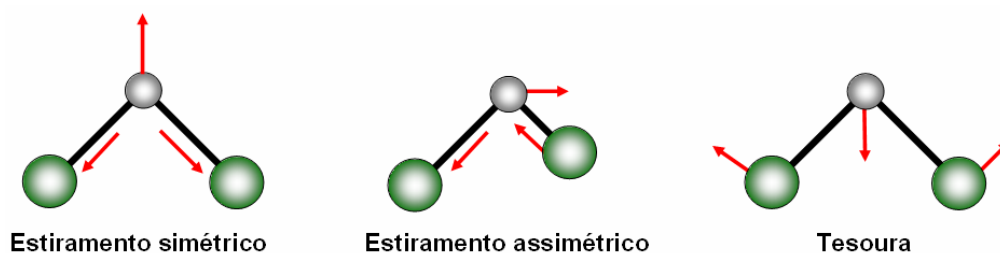


Figura 1.13. Tipos de vibrações de uma molécula triatômica não-linear (H_2O).

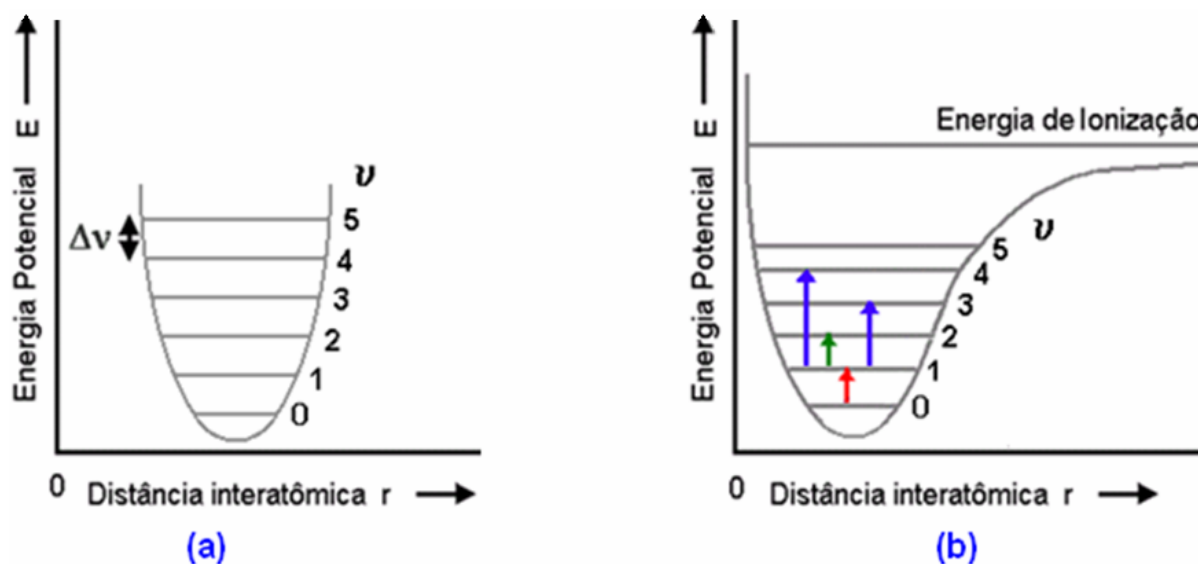
A diferença em comportamento das moléculas triatômicas lineares e não-lineares com dois e três picos de absorção, respectivamente, mostra como a espectroscopia de absorção do infravermelho pode, às vezes, ser usada para deduzir a forma das moléculas.

O modelo mecânico do oscilador harmônico é normalmente utilizado para descrever o comportamento vibracional de moléculas diatômicas (**Figura 1.14.(a)**). Segundo este modelo, apesar de uma molécula diatômica poder vibrar em qualquer frequência (ν), dependente da força da ligação e da massa dos átomos, são permitidos apenas determinados níveis energéticos vibracionais. Isto é, a teoria quântica indica que as únicas transições que poderiam ocorrer seriam aquelas em que o número quântico vibracional muda de uma unidade, chamada também como *regra de seleção* ($\Delta\nu = \pm 1$). Uma vez que os níveis vibracionais são igualmente espaçados, apenas um único pico de absorção deveria ser observado para uma certa vibração molecular. A transição de $\nu=0$ para $\nu=1$ é denominada de transição fundamental ou 1^o Harmônico. As transições em estados energéticos superiores ($\nu=1 \rightarrow \nu=2$, $\nu=2 \rightarrow \nu=3$, entre outros) são denominadas bandas quentes (**Figura 1.14.(b)**). Este modelo, entretanto, não considera os efeitos das forças colombianas de atração e repulsão ou os efeitos das distâncias interatômicas sobre as forças da ligação os quais são os responsáveis pelos efeitos anarmônicos encontrados em moléculas reais.

O comportamento anarmônico conduz a desvios de duas espécies. Em números quânticos altos, ΔE se torna menor, e a *regra de seleção* não é seguida rigorosamente, como resultado deste comportamento, transições de $\Delta\nu = \pm 2$ ou $\Delta\nu = \pm 3$ são observadas (sobretons). Tais transições são as responsáveis pelo aparecimento de *linhas harmônicas* (não-fundamentais) em frequências aproximadamente duas ou três vezes a da linha fundamental (**Figura 1.14.(b)**). A intensidade de absorção dessas linhas harmônicas é frequentemente pequena (bandas fracas) e os picos podem não ser observados. Além disso, às vezes são encontradas *bandas de combinação* quando um *fóton* excita simultaneamente dois

CAPÍTULO 1

modos vibracionais. A frequência da banda de combinação é aproximadamente a soma ou a diferença das duas frequências fundamentais. Esse fenômeno ocorre quando um *quantum* de energia é absorvido por duas ligações em vez de uma.



$\Delta v = \pm 1$ <ul style="list-style-type: none"> ↑ 1º Harmônico ↑ Bandas Quentes 	$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ <ul style="list-style-type: none"> ↑ Sobretons v sobreton ~ 2 OU $3 \times v$ fundamental 	BANDAS DE COMBINAÇÃO $v = v_1 \pm v_2$
---	---	--

Figura 1.14. Representação dos níveis energéticos esperados para moléculas diatômicas que seguem o comportamento harmônico ideal (a) e o real ou anarmônico (b). v - número quântico vibracional; ν - frequência de vibração.

No contexto da espectroscopia NIR, a principal dificuldade é a complexidade de seus espectros que são de difícil interpretação em virtude da sua natureza (sobretons e bandas de combinação de níveis vibracionais de energia). Deste modo, as inferências de conhecimentos químicos e físicos a partir dos espectros infravermelhos faz necessário o uso da quimiometria. A espectroscopia do infravermelho associada aos métodos quimiométricos tem sido bastante difundida no meio acadêmico para determinação de parâmetros relacionados ao controle de qualidade de combustíveis e derivados do petróleo. Na seção a seguir é feita uma revisão bibliográfica de metodologias empregando a espectroscopia do

infravermelho aliado às técnicas quimiométricas para análise de combustíveis e derivados do petróleo.

1.4. Metodologias de Análise de Combustíveis por Infravermelho

Metodologias baseadas nas técnicas espectroscópicas *de infravermelho*^[26-35] têm se mostrado bastante promissoras nas indústrias químicas e petroquímicas. Especificamente para a espectroscopia *NIR*, as características vantajosas incluem uma elevada velocidade analítica, baixo custo operacional e permitem análises qualitativas e quantitativas. A espectrometria *NIR* permite a análise simultânea de vários parâmetros (multicomponentes), dispensa o preparo prévio da amostra, não utiliza reagentes geralmente nocivos (química verde), é uma técnica não destrutiva e não invasiva, robusta, estável e confiável. Além disso, permite a detecção da maioria dos compostos orgânicos tornando-a de aplicação quase universal (qualquer molécula contendo ligações C-H, N-H ou O-H pode ser detectada).

Algumas metodologias de análise, envolvendo técnicas espectroscópicas *NIR* e *MIR* com métodos quimiométricos de calibração multivariada tais como Regressão Linear Múltipla (do inglês: *Multiple Linear Regression - MLR*), regressão em componentes principais (*Principal Component Regression - PCR*) e regressão em mínimos quadráticos parciais (*Partial Least Square Regression - PLS*) apresentaram resultados tão bons quanto aos obtidos pelos métodos cromatográficos^[36]. Desta forma, para minimizar as dificuldades inerentes aos métodos mais comumente utilizados, metodologias baseadas em técnicas espectroscópicas, sobretudo na região *NIR* combinadas com métodos de calibração multivariada para determinação de vários parâmetros em combustíveis, como o número e o índice de cetano em óleo diesel^[37], o índice de octano e a pressão de vapor Reid em gasolina^[38-39] e os pontos inicial e final de ebulição, o conteúdo de aromáticos e a viscosidade em querosene^[40-41] têm sido bastante estudadas.

Em uma breve revisão bibliográfica, podem-se citar algumas metodologias usando técnicas espectroscópicas e métodos quimiométricos para determinação de parâmetros relacionados ao controle de qualidade de combustíveis e derivados do petróleo.

KELLY *et al*^[26] desenvolveram uma metodologia para determinar vários parâmetros físico-químicos da gasolina (*MON*, *RON*, pressão de vapor Reid, densidade, teor de chumbo, bromo e enxofre, e constituintes aromáticos, olefínicos e saturados) usando a espectroscopia no infravermelho próximo de comprimento de onda curto (do inglês: *Short Wavelength Near Infrared – SW-NIR*) e calibração multivariada. Os espectros foram registrados via fibras ópticas na região de 660-1215 nm, e os dados foram pré-processados por primeira e segunda derivadas para suavização dos ruídos e correção das flutuações da linha de base. Cerca de 10 parâmetros foram estimados com precisão pelos modelos de calibração multivariada apresentando excelentes correlações e valores de desvio padrão próximos aos valores obtidos pelos métodos de referência. Essa metodologia é bastante promissora para a construção de instrumentos de baixo custo a base de *LED's* (do inglês: *Light Emitting Diodes*) dedicados para a determinação do número de octanos (*MON*, *PON* e *RON*).

PARISI *et al*^[27] também desenvolveram uma metodologia para determinação de alguns parâmetros de qualidade da gasolina (*MON*, *RON* e *PONA*, parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) e do óleo diesel (índice de cetano) usando a espectroscopia *SW-NIR* na região de 600-1100 nm via monitoramento remoto (*on-line*) com fibra óptica e calibração multivariada. Os dados foram pré-processados para minimizar os inconvenientes provenientes do espalhamento de luz ocorridos nas medidas. Os erros absolutos para *MON* e *RON* são comparáveis aos determinados pelos métodos de referência. Os erros relativos para *PONA* foram sempre menores que 4%. O desvio padrão médio para o índice de cetano no óleo diesel foi comparável à tolerância do método de referência.

CHOQUETTE *et al*^[28] desenvolveram metodologias para identificação e quantificação de compostos oxigenados (MTBE – metil terc-butil éter, ETBE – etil terc-butil éter, TAME – terc-amil metil éter ou ETOH – etanol) presentes em ampolas de gasolinas usando espectroscopia por transformada de *Fourier (FT) NIR* e Raman e calibração multivariada *PLS*. Os espectros foram registrados nas regiões 830-1800 nm para o *NIR* e 500-3200 cm^{-1} para o Raman. Foram desenvolvidas três metodologias. Na primeira metodologia foram construídos diferentes modelos quimiométricos de calibração multivariada *PLS* para cada composto oxigenado usando ora a espectroscopia *NIR* e ora a espectroscopia *Raman*. Na segunda metodologia foi elaborado um modelo global para a identificação e quantificação dos compostos oxigenados individualmente. Na terceira metodologia foram elaborados modelos para determinar misturas desses compostos. Os resultados obtidos pelos modelos de calibração mostraram-se bastantes eficientes para quantificação de espécies oxigenadas nas ampolas de gasolinas tanto para *FT-NIR* quanto *FT-Raman*. Entretanto, para identificação de cada espécie oxigenada presente nas misturas, a espectroscopia Raman mostrou-se mais satisfatória. Deste modo, segundo os autores, uma metodologia usando um sistema híbrido *NIR/Raman* pode ser desenvolvida com sucesso na identificação e quantificação destes compostos em ampolas de gasolinas a fim de rejeitar amostras que não atenderem às especificações certificadas.

GUCHARDI *et al*^[29] desenvolveram uma metodologia para determinar etanol e MTBE em gasolinas usando um espectrômetro *NIR* com seletor de comprimentos de onda *AOTF* (do inglês: *Acousto-Optic Tunable Filter*) e calibração multivariada *MLR*. Os espectros *NIR* foram registrados na região entre 1500 a 2400 nm com resolução de 4 cm^{-1} . Na matriz de dados gerada foi aplicado um algoritmo de seleção de variáveis (*GA – Algorithm Genetic*) a fim de selecionar os comprimentos de onda que são mais informativos e não redundantes, sem causar prejuízo à capacidade e à robustez da previsão dos modelos de calibração. O *GA* selecionou 7 comprimentos de onda levando a uma redução significativa

das 270 variáveis e do tempo de aquisição dos dados de 150 s para 4 s. A modelagem *MLR* utilizando a matriz de dados com as variáveis selecionadas é mais simples o que facilita a inferência de conhecimentos químicos, além de ser um modelo tão eficiente quanto ou melhor que um modelo construído com a matriz completa do dados (*full spectrum*). Comparando a raiz do erro médio quadrático de predição, *RMSEP* (do inglês: *Root Mean Square Error of Prediction*) dos modelos *MLR* e *PLS*, a metodologia proposta forneceu resultados significativamente melhores para determinação de MTBE e comparáveis, para o etanol. Além disso, esta metodologia mostrou-se adequada para aplicações em análises *in-line* destes combustíveis na indústria.

BOHÁCS *et al*^[30] desenvolveram uma metodologia para determinar 12 diferentes propriedades físico-químicas das gasolinas (*MON*, *RON*, benzeno, MTBE, teor de enxofre, quatro pontos da curva de destilação – pontos inicial e final, 70°C, 100°C e 180°C, pressão de vapor Reid e densidade) usando espectroscopia *NIR-AOTF* e calibração multivariada *PLS*. Para transmissão da radiação *NIR* utilizou-se fibras ópticas de alta qualidade a uma distância de 4 metros do aparelho. Os espectros *NIR* de 350 amostras de gasolinas foram registrados na região de 900 a 1700 nm. Cada espectro representou a média de 100 medidas (100 *scans*). Obtiveram-se boas correlações espectrais e os modelos *PLS* apresentaram erros padrão de predição comparáveis aos dos valores de referência para a maioria dos parâmetros analisados. A metodologia desenvolvida mostrou ser um boa alternativa para análises do tipo *screening*^[42-48].

BOSCHETTI e OLIVIERI^[31] utilizaram uma nova versão do *GA* aplicado aos espectros *NIR* para análise de alguns parâmetros da gasolina (número de octanas, teor de benzeno, tolueno e aromáticos totais). Essa nova versão do *GA* atribui pesos a cada faixa de acordo com sua capacidade preditiva para um determinado parâmetro. Os espectros *NIR* foram registrados na região entre 1000 a 2495 nm. Cada espectro representou uma média de 3 medidas com resolução de 12 cm⁻¹. Utilizou-

se a calibração multivariada *PLS* para tratamento dos dados. Os resultados obtidos pelo teste do motor para número de octanas e pela cromatografia para as demais propriedades foram comparáveis aos erros relativos de predição obtidos pelos modelos *PLS*.

LÓPEZ-ANREUS *et al*^[32] desenvolveram uma metodologia para determinação direta e simultânea de benzeno, tolueno e MTBE em amostras de gasolina por geração de vapor usando espectrometria *FT-IR*. Para isso, volumes de amostras de gasolinas (1 μL) são injetados em um reator de vidro eletricamente aquecido, no qual é volatilizada a 90°C . O vapor gerado é transportado por um carregador inerte (nitrogênio) em fluxo contínuo para uma cela de gás estreita e espectros *MIR* são registrados entre 1600 e 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} em função do tempo. As regiões $671\text{-}675\text{ cm}^{-1}$, $727\text{-}731\text{ cm}^{-1}$ e $1210\text{-}1214\text{ cm}^{-1}$ foram utilizadas para a determinação de benzeno, tolueno e MTBE, respectivamente, com diferentes critérios para correção das flutuações da linha de base. Os resultados obtidos foram concordantes com os resultados obtidos por cromatografia gasosa e outros procedimentos.

FODOR *et al*^[33] desenvolveram uma metodologia para prever simultaneamente diferentes parâmetros de qualidade em gasolinas (destilação, *RON*, *MON*, *IAD*), aromáticos, olefinas, parafinas, teor de benzeno, etanol, MTBE e oxigênio total) usando espectrometria *MIR* e calibração multivariada *PLS*. Para isso, foi estabelecido um protocolo computacional e experimental que calcula modelos *PLS* nas regiões *MIR* entre 4000 a 650 cm^{-1} . Os espectros foram registrados como uma média de 32 varreduras obtidas através de uma sonda de *ATR* (do inglês: *Attenuated Total Reflectance*). Com esta metodologia é possível prever os parâmetros supracitados em até 1 min com menos de 2 mL de amostra. Os resultados obtidos apresentaram precisões comparáveis à reprodutibilidade das análises padrão de laboratório.

FELÍCIO *et al*^[34] compararam os modelos de calibração de diferentes algoritmos *PLS* (*PLS*-simples, *PLS*-multiblocos e *PLS*-serial) para monitoramento de alguns parâmetros em gasolina (*RON* e benzeno)

e em óleo diesel (ponto de fulgor) com espectrometria *NIR* e *MIR*. Os espectros *NIR* foram registrados na região de 1060 a 2000 cm^{-1} através de uma sonda de transflectância com caminho óptico de 6 mm e cada medida era obtida da média de 32 varreduras com resolução de 16 cm^{-1} . Os espectros *MIR* foram registrados na região de 4000 a 600 nm através de uma sonda de *ATR* e cada espectro foi a média de 40 medidas com resolução de 8 cm^{-1} . Os modelos de calibração obtidos pelos diferentes algoritmos *PLS* foram avaliados pelos valores da variância explicada pelo método *cross-validation* (validação cruzada) e pelo *RMSEP* (95% de confiança nos modelos). O algoritmo *PLS*-serial forneceu os melhores resultados na predição dos parâmetros da gasolina e do óleo diesel usando o *NIR* ou o *MIR*. Entretanto, para os parâmetros estudados, o melhor modelo de calibração foi considerado o *PLS*-simples, pois os resultados foram obtidos em menos tempo com respostas concordantes ao método de referência, igualmente exatas tanto para o *NIR* como para o *MIR*.

PASADAKIS *et al*^[35] desenvolveram um metodologia para prever pontos da curva de destilação e as propriedades frias, ponto de gota (*pour point* - *PP*) e ponto de névoa (*cloud point* - *CP*) do óleo diesel combustível usando espectroscopia *MIR* e redes neurais artificiais (*ANN* - *Artificial Neural Networks*). Para isso espectros *MIR* foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} em uma célula de transmissão com caminho óptico de 10 μm e cada espectro foi a média de 20 medidas com resolução de 2 cm^{-1} . Foram desenvolvidos dois grupos de modelos de predição utilizando *ANN*. O primeiro com 21 modelos *ANN* e absorvâncias na faixa 1700-600 cm^{-1} para prever a curva de destilação a cada fração de 5% evaporado. O segundo grupo, composto por dois modelos *ANN* utilizando a 1ª derivada do sinal para prever as propriedades frias das mesmas amostras. Os resultados obtidos pelos modelos *ANN* foram comparáveis à repetibilidade dos métodos padrão.

CHUNG *et al*^[49] usaram modelos de calibração multivariada para comparar os métodos espectroscópicos *NIR* e *MIR* na determinação das

propriedades de destilação do querosene. Os modelos *PLS* para ambos os métodos apresentaram boa correlação quando comparados aos métodos de referência. A espectroscopia *MIR* apresentou maiores informações qualitativas resultantes das bandas de combinação, no entanto, os dados do *NIR* obtiveram melhores resultados na calibração *PLS* por apresentar maior reprodutibilidade espectral e melhor relação sinal/ruído. Em outros trabalhos eles compararam os métodos *NIR* e *Raman* para determinação das propriedades físico-químicas das naftas^[50] e os métodos *NIR*, *MIR* e *Raman* para análises de produtos do petróleo pesado^[51], e em ambos os casos, o *NIR* sempre apresentou melhores resultados nos modelos de calibração *PLS*.

MENDES *et al*^[52] desenvolveram uma metodologia para determinar etanol em combustíveis e em bebidas usando as espectroscopias *FT-NIR* e *FT-Raman* e métodos quimiométricos de calibração multivariada. Os modelos quimiométricos apresentaram resultados comparáveis aos do método *ASTM 4052* para determinação de etanol em combustíveis. Os limites de detecção foram de 0,05 e 0,02% (em massa) para os modelos de calibração *NIR* e *Raman*, respectivamente.

Essas metodologias, quando comparadas aos métodos convencionais, são simples e rápidas e ainda podem se tornar bastantes promissoras para a construção de instrumentos a base de *LED's* dedicados, portáteis, de baixo custo e com tecnologia nacional.

1.5. Instrumentação a Base de *LED's*

Uma alternativa para minimizar os custos de análise, de aquisição e manutenção de métodos de análises de combustíveis é o desenvolvimento de instrumentações a base de *LED's*. Um *LED* é um diodo constituído por uma ponte metálica em contato com um cristal semicondutor no qual existe uma junção P-N. Uma junção P-N consiste numa junção entre dois semicondutores (Ge ou Si), um tipo P e outro tipo N, obtidos pela adição de pequenas quantidades de impurezas. As

impurezas tipo P são átomos de elementos que apresentam menos elétrons na sua camada externa (Al, Ga, In, Tl) com relação ao semicondutor, e as tipo N são aquelas que apresentam mais elétrons na camada de valência (As, Sb) quando comparadas com o semicondutor. Uma dopagem tipo N é, então, aquela feita com impurezas doadoras (elétron livre de uma região N) e uma dopagem tipo P é, então, aquela feita com impurezas aceitadoras (uma lacuna da região P). Em qualquer junção P-N polarizada diretamente ocorrem recombinações de lacunas e elétrons. Essa recombinação exige que a energia possuída por esse elétron, que até então era livre, seja liberada, o que ocorre na forma de calor ou de fótons de luz. Deste modo, um *LED* emite luz monocromática quando polarizado no sentido de condução. Esse tipo de emissor é a fonte de luz padrão para a maioria dos sensores. São comercialmente disponíveis no mercado desde a década de sessenta, possuem baixo valor comercial (cerca de R\$ 1,50) e podem ser encontrados numa grande variedade de formas (retangular, semiesférico, cilíndrico, entre outras), de tamanhos (3,0; 5,0; 10,0 mm, entre outros) e de tipos (UV, bicolor, tricolor, branco, azul, verde, amarelo, laranja, vermelho, IR, entre outros), como ilustra a **Figura 1.15**. As radiações emitidas pelos diferentes *LED*'s cobrem toda a região do espectro visível e parte do infravermelho.



Figura 1.15. Diferentes tipos de *LED*'s comercialmente disponíveis.

Instrumentação simples e de baixo custo como os fotômetros que empregam *LED*'s comerciais como fonte de radiação na região do visível e do infravermelho têm sido desenvolvidas^[25]. DASGUPTA *et al*^[53-54], fizeram uma revisão de uma década (1993-2003)^[54] do avanço do uso analítico de *LED*'s e discute diferentes aplicações. Essa revisão também discute a simplicidade em utilizar *LED*'s na fabricação de uma célula multipropósito que permite medidas simultâneas por absorbância,

fluorescência e espectroeletróquímica. Alguns desses trabalhos são citados a seguir.

HAUSER *et al*^[55], desenvolveram um fotômetro com diferentes comprimentos de onda a base de *LED*'s. Para isso empregaram sete *LED*'s arranjados em um seletor rotativo. Através de fibras ópticas as radiações emitidas são guiadas a um acoplador onde parte da radiação é transmitida para a medida de referência e parte para a medida na cela em um arranjo por feixe duplo. Este fotômetro foi empregado para as determinações de alumínio (*LED* verde em 546 nm), de amônia (*LED* laranja em 629 nm), de cobre (*LED* amarelo em 599 nm e *LED* vermelho em 735 nm), de cálcio (*LED* vermelho em 670 nm), de cromo (*LED*'s azuis com e sem filtro em 442 nm), de fosfato (*LED-IR* em 733 nm) e de nitrato (*LED*'s azuis com e sem filtro e verde em 535 nm) apresentando bons resultados quando comparado aos métodos convencionais. O fotômetro desenvolvido cobre a faixa do visível de 380 à 780 nm, tornando-se versátil, barato, compacto e portátil. O instrumento pode também ser usado para análise em campo, pois pode ser alimentado por baterias. Desvios da Lei de Beer podem ser corrigidos por curvas de calibração adequadas.

ARAÚJO *et al*^[56], desenvolveram um fotômetro a base de um *LED* bicolor (verde, 560 nm, e vermelho, 630 nm) e um fototransistor, adaptados a uma cela de fluxo tubular. A performance deste fotômetro foi avaliada por meio da realização de dosagens clínicas (colesterol, uréia, glicose, entre outras) em soro e em plasma sanguíneos. Em todas as análises realizadas com o fotômetro de fluxo, os resultados foram sempre concordantes com aqueles obtidos usando um fotocolorímetro comercial. Por não ser necessária a retirada e colocação de cubetas no caminho ótico durante as medidas, uma vez que se utiliza uma cela de fluxo, análises com o fotômetro de fluxo apresentam uma maior velocidade analítica, um menor risco de contaminações e uma maior precisão. O instrumento desenvolvido permite que as análises sejam realizadas com um menor consumo de reagentes e amostras em relação as análises fotométricas

convencionais. A calibração eletrônica dispensa o uso freqüente de soluções padrão. O enchimento da cela de detecção é realizada por um sistema de baixo custo (interruptor e a sucção por trompa de vácuo) dispensando a bomba peristáltica utilizada em muitos sistemas em fluxo.

GAIÃO *et al*^[57], desenvolveram um titulador espectrofotométrico por injeção de fluxo automatizado para determinações de acidez em amostras de vinhos que explora gradientes de concentração gerados no sistema de injeção de fluxo. Para este propósito foi construído um fotômetro simples, que utiliza um *LED* amarelo como fonte de radiação, uma cela de fluxo de acrílico com um diâmetro interno de 1 mm e caminho óptico de 1,5 cm, um fotoresistor como detector, sendo completamente controlado via microcomputador. Todo o controle, aquisição e tratamento de dados é realizado por um programa escrito em linguagem C. O circuito eletrônico é simples. O sinal gerado é filtrado por um filtro passa-baixa, amplificado pelo circuito amplificador, convertido em sinal digital e usado para o cálculo da absorbância pelo programa. Os resultados obtidos pelo titulador proposto quando comparados aos métodos de referência não apresentaram diferença significativa com um nível de 95% de confiança pelo teste *t*. Uma precisão relativa global de cerca de 0,9% e um desvio padrão relativo inferior a 1,5% foi obtido por nove titulações replicatas. Apresentou uma freqüência analítica de 72 determinações por hora, e um consumo máximo de 200 mL da amostra e 1,5 mL do titulante. As vantagens intrínsecas do titulador proposto apresentam alta velocidade analítica, simplicidade, robustez, baixo custo na construção do fotômetro, bem como nas análises, baixo consumo de titulantes e amostras, facilidade na automação e viabilidade de portabilidade para análises em campo.

SANTOS *et al*^[58], desenvolveram um detector a base de *LED* bicolor para análise em fluxo aplicada na especificação de ferro em medicamentos. Para isso foi utilizado um injetor proporcional de comutação, e na alça de amostragem foi adaptado o sistema de detecção. Foi usado no sistema como fonte de radiação pulsada um *LED* bicolor

(verde e vermelho) na região do visível e dois fototransistores (um de referência e um analítico) como transdutores. A injeção e amostragem, o registro, aquisição e tratamento do sinal analítico, a definição da faixa espectral de trabalho foram efetuados e controlados pelo computador. A viabilidade do sistema desenvolvido foi inicialmente aplicada à especificação de ferro em medicamentos. Como resultados obteve-se um desvio padrão relativo global de $\pm 1,6\%$ para a faixa de $1,6-4,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\pm 1,4\%$ para ferro total depois de processar oito amostras sintéticas. Com 95% de confiança, os resultados obtidos quando comparados aos métodos espectrofotométricos convencionais são bastante concordantes não apresentando diferenças estatísticas significativas nos resultados. O sistema apresentou uma velocidade analítica de 133 amostras por hora.

LYDDY-MEANNEY *et al*^[59], desenvolveram um sistema de análise por injeção de fluxo compacto para cartografia de superfície de fosfato nas águas marinhas. Para este sistema foi desenvolvido e validado um instrumento portátil e compacto para análise por injeção em fluxo. O sistema emprega pressão de gás para a propulsão dos reagentes, válvulas solenóides miniaturizadas para injeção das alça de amostragem, um fotômetro a base de *LED* e uma cela de fluxo de múltipla reflexão. Todo o sistema é controlado via computador usando um programa escrito em linguagem *LabView*. O sistema tem capacidade para o processamento de até 380 análises de fosfato por hora. Como resultados apresentou um limite de detecção de $0,15 \text{ molL}^{-1}$ reprodutibilidade de 1,95% e correlação linear de $r^2 = 0,9992$ pela curva de calibração dos padrões na faixa de $0,81$ a $3,23 \text{ molL}^{-1}$. Para a cartografia de concentração de fosfato foram feitas 542 análises automáticas. Os resultados obtidos foram bastante concordantes quando comparados aos realizados pelos procedimentos manuais no laboratório.

Atualmente novos sistemas e instrumentações utilizando *LED*'s vem sendo desenvolvidos^[60-63].

NATAŠA GROS^[60] revisou várias aplicações de instrumentação a base de *LED*'s e desenvolveu um espectrômetro com uma câmara micro-reacional interna que apresenta um *LED* tricolor como fonte de emissões máximas em 470, 565 e 660 nm, e um fotoresistor como sensor. A geometria adotada permitiu usar um pequeno volume de soluções de teste (350 µL) permitindo reação efetiva dos reagentes. O instrumento mostrou-se útil nos testes para determinação de cálcio em águas naturais, apresentando rapidez, economia e resultados confiáveis com o mínimo desperdício.

PIRES *et al*^[61], desenvolveram um fotômetro a base de *LED* empregando microbombas multicomutáveis para especiação de cromo em águas naturais. Para isso, quatro microbombas solenóides foram utilizadas para propulsão e comutação dos fluidos. O sistema de detecção inclui um *LED* verde como fonte de radiação, um fotodiodo como sensor da radiação e uma cela de fluxo com 100 mm de caminho óptico e diâmetro interno de 2 mm. As condições operacionais fixadas para o método permitiram uma resposta linear variando de 10 a 200 µg L⁻¹ Cr(III) e Cr(IV) ($r = 0,999$; $n = 7$), limites de detecção de 2,05 e 1,0 µg L⁻¹ para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, um desvio padrão relativo menor que 2,0% ($n = 20$) para uma solução sintética de 50 µg L⁻¹, uma velocidade analítica de 67 e 105 determinações por hora para Cr total e Cr(VI), respectivamente e uma recuperação de 93 a 108% para soluções de 50 µg L⁻¹ adicionadas.

PIGNALOSA *et al*^[62], desenvolveram um sistema de injeção em fluxo para a determinação de insolúveis em óleos lubrificantes utilizando um fotômetro a base de *LED*. O sistema de detecção é composto de um *LED* com emissão nominal em 640 nm, uma cela de fluxo de 80 µL de volume interno com 10 mm de caminho óptico e um fotodiodo como sensor. Todo o sistema é controlado via microcomputador. Curvas de calibração foram construídas com cinco injeções de amostras de calibração (branco; 0,68; 1,34; 2,02 e 2,68% (m/m) de insolúveis em pentano). Os resultados apresentaram um desvio padrão relativo de 1,0%, e limites de detecção e quantificação de 0,07% e 0,16%(m/m) de

insolúveis em pentano, respectivamente. A frequência analítica foi de aproximadamente 45 amostras por hora. O método proposto foi validado por 25 amostras reais e comparado a métodos por espectrometria *FT-IR*, técnica esta mais utilizada para determinação de insolúveis, e apresentou alta concordância em seus resultados. Com um nível de confiança de 95% não existiram evidências de diferenças significativas entre os métodos. Por meio dos resultados obtidos, o método proposto possa ser útil como um método rotineiro para a determinação automatizada de insolúveis em óleos lubrificantes. O método também apresenta uma instrumentação simples, de baixo consumo e custo, uma elevada velocidade analítica quando comparado aos métodos oficiais e com alta viabilidade de portabilidade para determinações em campo.

O desenvolvimento de instrumentação que pode substituir o uso de, por exemplo, um microcomputador por acessórios eletrônicos de pequeno porte, tais como os microcontroladores e os módulos de cristal líquidos, viabiliza a sua portabilidade. Estes quando substituídos reduzem drasticamente a necessidade de periféricos externos e o uso de outros componentes eletrônicos. A seguir são descritas as utilizações desses dispositivos.

1.5.1. Microcontroladores *PIC*

É importante ressaltar as diferenças e vantagens entre um microcontrolador e um microprocessador. Suas funcionalidades são diferentes. O microprocessador é um processador miniaturizado cujos circuitos são fabricados numa única pastilha de silício, é a unidade central de processamento de um computador (coração do computador). Para que um microprocessador possa ser usado, outros componentes devem ser acoplados a ele, tais como memórias e componentes para receber e enviar dados. Por outro lado, o microcontrolador foi projetado para conter memória interna, A/D's (conversor analógico/digital), portas de entrada e saída, dentre outros em um único chip, necessitando de poucos

CAPÍTULO 1

componentes externos em suas aplicações, uma vez que a maioria dos periféricos necessários já estão contidos nele. A **Figura 1.16**, ilustra o aspecto interno de um microcontrolador.



Figura 1.16. Microcontroladores. O destaque em azul mostra o detalhe da configuração física do interior de um microcontrolador (*chip*).

Os microcontroladores apresentam algumas vantagens como: por serem extremamente pequenos, reduzem drasticamente o número de componentes eletrônicos reduzindo muito o tamanho da placa eletrônica; por serem circuitos integrados, muitas vezes os microcontroladores podem substituir parte ou até mesmo circuitos inteiros, que em geral, demandam tempo, espaço físico e elevado custo quando comparados aos microcontroladores; são flexíveis, pois permitem uma alteração do código de programa (memória tipo *Flash*), sem necessitar de mudança física quanto à placa do circuito.

Os microcontroladores podem ser programados em linguagem, pascal, C, *basic* e os programas são gravados na memória desses dispositivos. Para tal procedimento, utiliza-se um *hardware* especial acoplado a um microcomputador para a gravação destes programas.

Os microcontroladores são utilizados em praticamente todos os dispositivos eletrônicos digitais como: teclado de computador, televisão, celular, relógio de pulso, rádio relógio, máquina de lavar, forno de microondas, entre outros. Dentre os vários microcontroladores existentes,

podem ser destacados os da família de microcontroladores *PIC*^[64-65] fabricados pela *Microchip Technology*[®] a qual conta com uma extensa variedade de modelos com as mais diversas funcionalidades e aplicações. A linha de microcontroladores *PIC* é comumente utilizada em: eletrônicos de consumo, automação, robótica, instrumentação, eletrônica embarcada, periféricos de informática, entre outros.

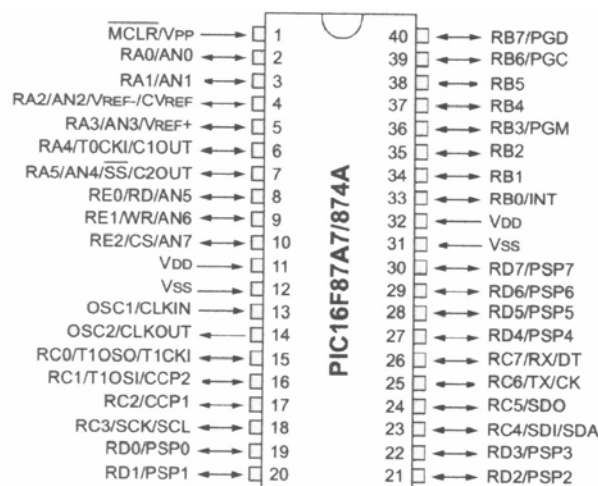


Figura 1.17. Pinagem do microcontrolador PIC16F877.

O modelo *PIC16F877*(**Figura 1.17**) especificamente, apresenta diversas características importantes, como por exemplo:

- **CPU** (*Central Processing Unit*) - coordena todas as atividades dentro do microcontrolador. Ela organiza a execução das instruções. É a *CPU* que realiza as operações lógicas ou matemáticas sobre os dados, e envia os resultados para os diversos registros ou portas de entrada e saída.
- **Portas de entrada e de saída** - são os pontos através dos quais o microcontrolador interage com o periférico. As portas digitais assumem valores discretos, normalmente referenciados como 0 ou 1, correspondentes a 0 volt ou 5 volts de saída respectivamente. O valor de tensão correspondente ao nível lógico 1 normalmente corresponde a tensão de alimentação do microcontrolador.

- **Arquitetura *RISC*** (*Reduced Instruction Set Computer*) - a memória de dados está separada da memória de programa, assim, é possível uma maior fluência de dados através da CPU e, conseqüentemente, uma maior velocidade de funcionamento;
- **Memória de programa (*FLASH*)** - para armazenar o programa que foi escrito (8k, palavras de 14 bits). Com a tecnologia *FLASH* o programa pode ser reescrito, modificado ou apagado mais que uma vez;
- **Memória *RAM*** (*Random Access Memory*) - memória de dados (368 bytes, dados de 8 bits) usada por um programa, durante a sua execução. Na memória *RAM*, são guardados todos os resultados intermediários ou dados temporários durante a execução do programa e que não são cruciais para o dispositivo, depois de ocorrer uma falha na alimentação;
- **Memória *EEPROM*** (*Eletronic Erasable Read Only Memory*) - memória dos dados (256 bytes, dados de 8 bits) que necessitam de ser salvaguardados quando a alimentação é desligada. Normalmente é usada para guardar dados importantes que não se podem perder quando ocasionalmente ocorrer queda de tensão;
- **Baixo consumo** - devido a isso, este dispositivo é bastante viável e ideal para cartões inteligentes, bem como para dispositivos alimentados por baterias;
- **Conversor analógico/digital** - são portas de entradas analógicas que podem receber sinais continuamente variáveis entre 0 e 5 volts. Internamente estes sinais analógicos são convertidos em valores digitais entre 0 e 0x3FF quando utilizado conversores de 10 bits multicanal (8 entradas);
- **Clock** - responsável pelo sincronismo entre todas as operações de um microcontrolador. Todos os eventos que ocorrem dentro de um microcontrolador obedecem a uma lógica preestabelecida pelo fabricante, e são processados em tempos determinados pela freqüência do *clock*. Normalmente, quanto maior a freqüência de

clock de um microcontrolador, mais rápida é a execução das instruções.

- **Contador/Temporizador** - são registros de 8 *bits* no interior do microcontrolador que trabalham independentemente do programa que foi escrito. No fim de cada conjunto de quatro ciclos de relógio do oscilador, ele incrementa o valor armazenado.

O microcontrolador *PIC16F877* possui muitos periféricos, apresentando assim um grande número de dispositivos necessários para o controle de dispositivos externos, operações de aquisição e tratamento de dados, necessários para o desenvolvimento de fotômetros dedicados.

Uma interface de comunicação entre o microcontrolador e o usuário é normalmente necessária para a troca de informações ou apresentação de resultados de processamentos de dados. O dispositivo mais utilizado para estes fins é um módulo de cristal líquido, apresentado na próxima seção.

1.5.2. Módulo *LCD* do Tipo Alfanumérico

Os módulos *LCD* (*Liquid Crystal Display*)^[66] são muito utilizados em nosso dia-a-dia (p.ex.: tela do celular, do relógio, da calculadora, da máquina fotográfica, entre outros), pois permitem mostrar o estado de um dispositivo qualquer. Estes módulos são transdutores de saída que consomem pouca energia e utilizam um pequeno espaço quando comparado com outros periféricos. São comumente chamados de interfaces IHM (Interface Homem-Máquina), pois permitem que o usuário de um sistema saiba o funcionamento atual de alguma máquina através dele. Estes módulos podem ser gráficos ou alfanuméricos. Um módulo *LCD* do tipo alfanumérico é mais simples e mais utilizado e mostra mensagens através de caracteres e números (**Figura 1.18**).



Figura 1.18. Módulo *LCD* do tipo alfanumérico.

Os módulos *LCD* s do tipo alfanuméricos são especificados em número de colunas por linhas e são encontrados nas configurações apresentadas na **Tabela 1.4**.

Tabela 1.4. Tipos de módulos *LCD* alfanuméricos.

Número de Colunas	Número de Linhas	Quantidade de Pinos
8	2	14
12	2	14/15
16	1	14/16
16	2	14/16
16	4	14/16
20	1	14/16
20	2	14/16
20	4	14/16
24	2	14/16
24	4	14/16
40	2	16
40	4	16

Os pinos de um módulo *LCD* do tipo alfanumérico normalmente obedecem a configuração apresentada na **Figura 1.19**.

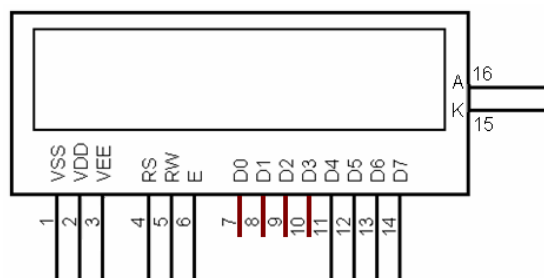


Figura 1.19. Configuração dos pinos dos módulos *LCD* do tipo alfanuméricos.

CAPÍTULO 1

A **Tabela 1.5** descreve a função de cada pino dos módulos *LCD* do tipo alfanuméricos.

Tabela 1.5. Funções dos pinos dos módulos *LCD* do tipo alfanuméricos.

Pino	Função	Descrição
1	VSS Alimentação	Terra ou <i>GND</i>
2	VDD Alimentação	VCC ou +5V
3	VEE	Tensão para ajuste de contraste
4	RS Seleção:	1 - Dado. 0 - Instrução.
5	RW Seleção:	1 - Leitura. 0 - Escrita.
6	E Chip select	1 ou (1 → 0) - Habilita. 0 - Desabilitado.
7	D0 LSB	Barramento de Dados
8	D1	
9	D2	
10	D3	
11	D4	
12	D5	
13	D6	
14	D7 MSB	
15	A (quando existir)	Anodo para <i>LED backlight</i>
16	K (quando existir)	Catodo para <i>LED backlight</i>

Os pinos **VSS** e **VDD** são utilizados para alimentar o módulo *LCD*. A alimentação típica e recomendada é de 5 V.

O pino **VEE** permite um ajuste na intensidade da luz emitida ou um ajuste de contraste.

Os pinos **RS**, **RW** e **E** controlam a comunicação que é feita através do barramento de dados entre o microcontrolador e o módulo *LCD*.

Os pinos de **D0** a **D7** são os pinos de dados do módulo *LCD*. É através dessas linhas que o microcontrolador irá se comunicar com este dispositivo e mostrar uma mensagem em uma dada posição.

Alguns desses módulos apresentam uma iluminação de fundo (*LED backlight*) para facilitar as leituras em lugares escuros ou durante a noite. Nos módulos comuns que dispõem desta função, a alimentação do *LED backlight* faz-se normalmente pelos pinos **A** para ligação ao ânodo e **K** para ligação ao cátodo.

Dispositivos eletrônicos de pequeno porte como *LED's*, fotoresistores, microcontroladores, *LCD's*, entre outros, viabilizam a simplicidade e portabilidade de instrumentos. Uma das dificuldades de instrumentos simples e portáteis é a da caracterização completa de uma amostra complexa. Por exemplo, no controle de qualidade de gasolinas vários parâmetros devem ser determinados por diversos métodos de referência e desenvolver um equipamento portátil que permita esse nível de controle analítico é impraticável. Entretanto, equipamentos simples e portáteis podem ser desenvolvidos para análises prévias de amostras, por exemplo, para indicar se uma amostra de gasolina está ou não dentro das conformidades. Este tipo de análise com respostas dicotômicas do tipo sim/não ou positivo/negativo e cujo objetivo é dar subsídios para a tomada de decisões, como por exemplo, direcionar amostras para um procedimento analítico mais profundo, é denominado *Screening* e será descrito com mais detalhes na próxima seção.

1.6. Análises do Tipo *Screening*

Uma nova modalidade que pode ser incluída dentro de um contexto de uma análise prévia de uma amostra, denominada de Análise *Screening* ^[42-48, 67-71] vem ganhando grande destaque na Química Analítica atual. As análises do tipo *screening* são aquelas que envolvem a interação do analista em uma ou mais etapas de um processo analítico completo (quali/quantitativo) para tomada de decisões dicotômicas (sim/não, presente/ausente, positivo/negativo, continue/pare, entre outros). O termo *screening* incorpora um conjunto de interesses analíticos, não sendo possível encontrar na literatura uma definição inequívoca. Contudo, esse termo pode ser genericamente entendido como um processo preliminar de análise condicionante da escolha para aplicação de rotas ou decisões posteriores. De maneira geral, uma análise do tipo *screening* pode incluir, por exemplo:

- 1) *Um ensaio de limite inferior ou superior para identificar a necessidade de uma determinação quantitativa posterior;*
- 2) *Escolha de metodologia analítica alternativa condicionada pelo resultado obtido em um primeiro ensaio;*
- 3) *Análise preliminar para estabelecer a diluição necessária da amostra, visando à determinação do analito em ampla faixa de concentração e com rigor adequado;*
- 4) *Classificação de amostras para tomada de decisões posterior;*

Análises do tipo *screening* produzem resultados analíticos simples, rápidos e confiáveis. Para este fim, uma análise do tipo *screening* identifica se uma determinada amostra foi ou não adulterada. Isso confere uma característica favorável, pois para uma grande escala de análises, por exemplo, 1000 análises de gasolina para verificação de adulteração, se apenas 10% dessas amostras estivessem sob suspeita ou adulterada de fato, só 100 dessas amostras precisarão recorrer aos métodos de referência que são caros e demandam um grande tempo de análise.

Para que uma análise do tipo *screening* seja aplicada de forma confiável e eficiente é necessário o uso de métodos estatísticos de tratamento de dados. Tabelas de contingência, teorema de Bayes e curvas de performance são alguns exemplos de métodos estatísticos confiáveis do cálculo da probabilidade de se cometer erros de decisão nas análises *screening*^[48]. Estes métodos determinam as regiões de incerteza em torno dos limites especificados para tomada de decisões.

1.7. Apresentação de Trabalho

Neste trabalho foi desenvolvido um fotômetro microcontrolado a base de um *LED NIR* (FMNIR), para a verificação da conformidade da gasolina C distribuída na cidade de João Pessoa – PB, considerando-se a possibilidade de adulteração da gasolina por dois dos seus principais solventes: o querosene e o solvente de tinta. A confiabilidade da análise do *FMNIR* foi verificada por curvas de performance^[72] utilizando-se o

limite de quantificação como concentração de corte, o que reduz a região de incerteza na análise *screening*.

Para a escolha dos dispositivos utilizados na construção do *FMNIR*, foi realizado um estudo prévio das amostras de gasolinas e dos adulterantes usando a espectrometria *NIR*.

O *FMNIR* usa como único parâmetro de medida, a absorção da radiação com comprimento de onda nominal em 1550 nm, emitida por um *LED-NIR* e detectada por um fotoresistor. O fotodetector apresenta um refrigerador térmico para resfriamento do fotoresistor e um termistor para controle de temperatura.

O *FMNIR* apresenta um microcontrolador *PIC16F877* que possibilita a introdução ou alteração de funcionalidades do instrumento sem a necessidade de re-configuração do *hardware*, bem como o controle de dispositivos externos, operações de aquisição e tratamento de dados sem a necessidade de um microcomputador. Os sinais analógicos produzidos durante as medidas são convertidos em sinais digitais, filtrados, processados e apresentados em um mostrador de *LCD* como valores de absorbância. O *LCD* é uma interface externa responsável pela apresentação dos resultados das análises. As análises com o *FMNIR* são do tipo *screening* baseadas em limites de corte obtidos por curvas de performance e programados no microcontrolador.

O *FMNIR* apresenta um painel frontal com *LED's* nas cores verde, amarelo e vermelho para indicar amostras dentro dos padrões, sob suspeita e adulterada, respectivamente.

Devido à característica de análises adotada foi possível desenvolver um instrumento de baixo custo, portátil e útil na verificação de adulteração da gasolina tipo C por dois dos seus principais solventes.

1.8. Objetivos

Desenvolver um fotômetro microcontrolado *LED-NIR*, portátil e de baixo custo, dedicado a análises *screening* de gasolinas tipo C para verificar adulteração por adição de solvente e querosene.

1.8.1. Objetivos Específicos

Para a consecução do objetivo planejado, foi necessário desenvolver as seguintes etapas:

- Realizar estudo espectroscópico prévio de amostras de gasolinas tipo C, solventes e querosenes de modo a estabelecer bases para a escolha dos componentes ópticos mais adequados para a construção do FMNIR;
- Desenvolver o circuito eletrônico para o FMNIR, baseado nos estudos espectroscópicos realizados, que apresente baixos níveis de ruído e alta precisão conseguidos com adequado controle de temperatura;
- Desenvolver o programa para o controle dos dispositivos do FMNIR e de aquisição e tratamento dos dados;
- Aplicar o FMNIR na análise de amostras de gasolinas puras e adulteradas com querosene e solvente;
- Utilizar os dados obtidos com o FMNIR para elaborar curvas de performance e definir os limites de decisão usados como limites aceitáveis como critério de pureza para a gasolina tipo C;
- Gravar os limites de decisão no FMNIR e verificar a conformidade de amostras de gasolinas puras e adulteradas usando os limites definidos.

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

2. Experimental

2.1. Amostras

Na calibração do fotômetro para análises *screening* de gasolina tipo C, trinta e cinco (35) amostras de gasolinas puras foram fornecidas por um laboratório credenciado para análise de combustíveis. Dez (10) amostras de solvente e dez (10) de querosene, todos de diferentes fornecedores foram adquiridos em postos de venda nas cidades de João Pessoa e Bayeux, estado da Paraíba, Brasil.

Vinte e cinco das amostras de gasolina tipo C puras ($G_1 - G_{25}$) foram usadas como branco. As outras dez amostras ($G_{26} - G_{35}$) foram usadas no preparo de amostras sintéticas, respectivamente, pela adição de solventes (S) e querosenes (Q) a fim de simular gasolinas adulteradas reais. Para a elaboração das amostras sintéticas foram utilizados balões volumétricos de 100mL e duas buretas de 10,0mL para adição dos adulterantes (S e Q) de acordo com os níveis de concentração (v/v) mostrados nas [Tabelas 2.1](#) e [2.2](#), respectivamente. Após a adição dos adulterantes, os balões foram aferidos com as gasolinas puras.

Tabela 2.1. Amostras de gasolina tipo C puras e adulteradas com solvente.

Gasolina C Pura	Solvente	Níveis de adulteração (% v/v)
$G_1 - G_{25}$	-	0
$G_{26} - G_{35}$	S	2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 e 6,0

Tabela 2.2. Amostras de gasolina tipo C puras e adulteradas com querosene.

Gasolina C Pura	Querosene	Níveis de adulteração (% v/v)
$G_1 - G_{25}$	-	0
$G_{26} - G_{35}$	Q	2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 e 7,0

Os resultados obtidos com as amostras de gasolinas puras e fora dos padrões de especificação foram utilizados na elaboração de curvas de performance nas análises *screening* destes combustíveis.

2.2. Equipamentos

Um espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, *FT-IR*, da *Perkin Elmer*, modelo *Spectrum*, série *GX*, equipado com uma cela de quartzo de caminho óptico de 1.0 cm e gerenciado por um computador *Pentium* foi usado para registrar os espectros *NIR* das amostras de gasolinas puras e sintéticas (**Figura 2.1**).



Figura 2.1. Espectrômetro *FT-IR* equipado com uma cela de quartzo de caminho óptico de 1.0 cm e gerenciado por um computador *Pentium*.

2.3. Estudo Espectral da Região *NIR*

Um estudo prévio da região *NIR* foi necessário para selecionar a região de trabalho a ser utilizada no FMNIR. Antes do registro dos espectros, todas as amostras elaboradas de acordo com o procedimento descrito na **seção 2.1** foram acondicionadas em recipientes de vidro adequados e preservadas por pelo menos uma hora, antes das medidas, a

CAPÍTULO 2

uma temperatura ambiente de 24°C em uma umidade relativa em torno de 40%. Cada espectro representa uma média de 16 medidas (16 varreduras) com resolução de 4 cm⁻¹.

Para avaliar os perfis espectrais na região *NIR* de 1000 a 2500 nm registrou-se inicialmente um espectro de gasolina, um de querosene e um de solvente, todos puros (**Figura 2.2**).

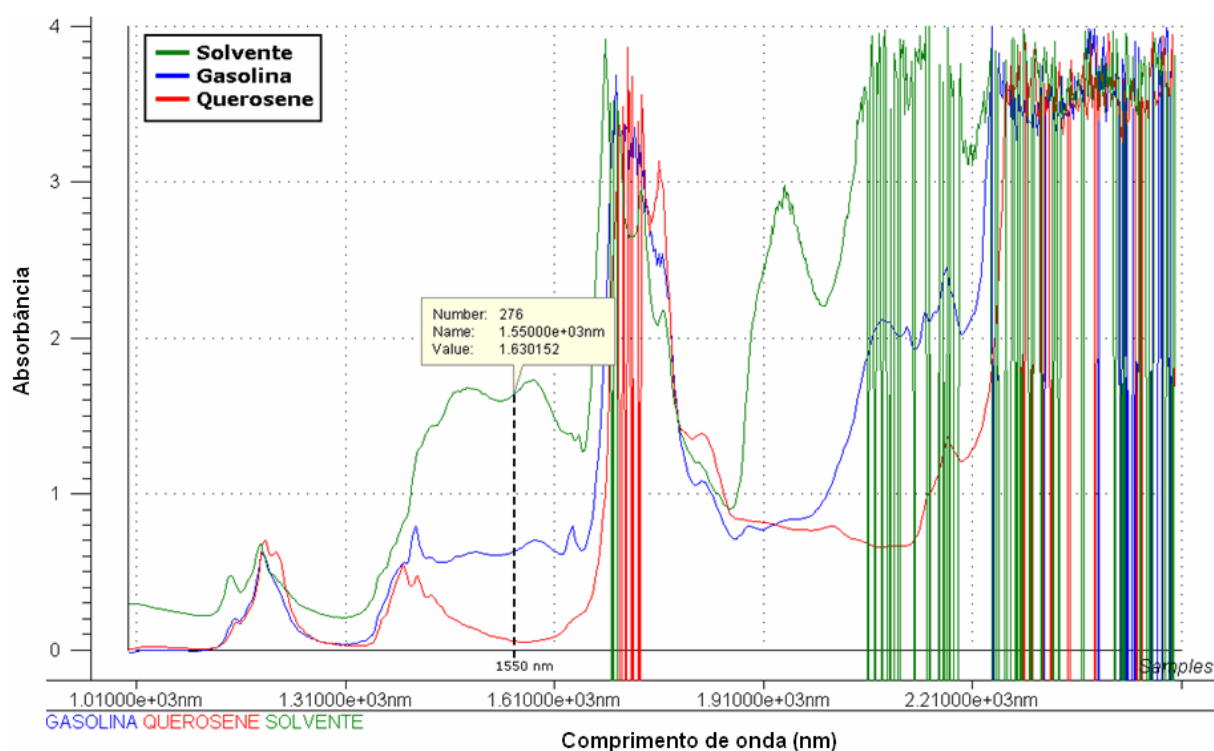


Figura 2.2. Perfis espectrais *NIR* da gasolina, do querosene e do solvente na região de 1000 a 2500 nm.

Os espectros *NIR* registrados (**Figura 2.2**) permitiram definir a região espectral próxima a 1550 nm como a mais informativa e adequada para identificação da adulteração de gasolina por solvente e querosene. Como pode ser observado, existem claramente nesta região, intensidades de resposta muito diferentes entre os adulterantes e as gasolinas puras que em outras regiões não são tão expressivas. Isso facilita uma distinção precisa entre estes materiais. Na região em torno de 1550 nm, as intensidades nos valores de absorbâncias das amostras de gasolina pura são mais baixas que as das amostras de solvente e mais altas que as das

amostras de querosene. Deste modo, é esperado um aumento nos valores de absorvâncias quando as amostras de gasolinas puras forem adulteradas com solvente e um decréscimo nas intensidades quando as mesmas forem adulteradas com querosene.

Outra vantagem desta região é a pequena variação da absorvância em função do comprimento de onda, o que favorece à banda de emissão (± 50 nm) do *LED-NIR* levando a um sinal analítico linear. Os comprimentos de onda ao redor de 1200 nm, 1400 nm e 1650 nm apesar de serem informativos, fazem parte de bandas muito estreitas e próximas, e devido à limitação da banda de emissão do *LED-NIR*, podem produzir um sinal analítico não linear. Os valores de absorvâncias para comprimentos de onda acima de 1700 nm, que são associados principalmente ao primeiro *sobretom* de estiramento de OH e às transições vibracionais fundamentais relativas às ligações de CH, são muito intensos ocasionando ruídos e saturação nos sinais de absorvância nessa região. Observa-se também que na região entre 1900 a 1950 nm não existe distinção entre amostras de gasolina e querosene, e na região de 2200 nm os sinais de absorvância referentes ao solvente estão saturados. Isso impossibilita a identificação nessas regiões de dois adulterantes utilizando um fotômetro à base de um único *LED*. Além disso, para essas regiões próximas ao *MIR* existe a necessidade de um maior controle dos fatores que levam a variações nas respostas espectrais, como a temperatura e a umidade que geram, por exemplo, deslocamentos da linha de base.

A partir do exposto, o *LED-NIR* com emissão nominal de 1550 nm foi escolhido como a fonte de radiação mais adequada para o fotômetro. Apesar de definido o comprimento de onda de 1550 nm como o comprimento de onda de medidas, espectros *NIR* de todas as amostras puras foram registrados na região de 1000 a 1700 nm para verificar as condições e possíveis anomalias das amostras a serem usadas na calibração do FMNIR (**Figura 2.3**).

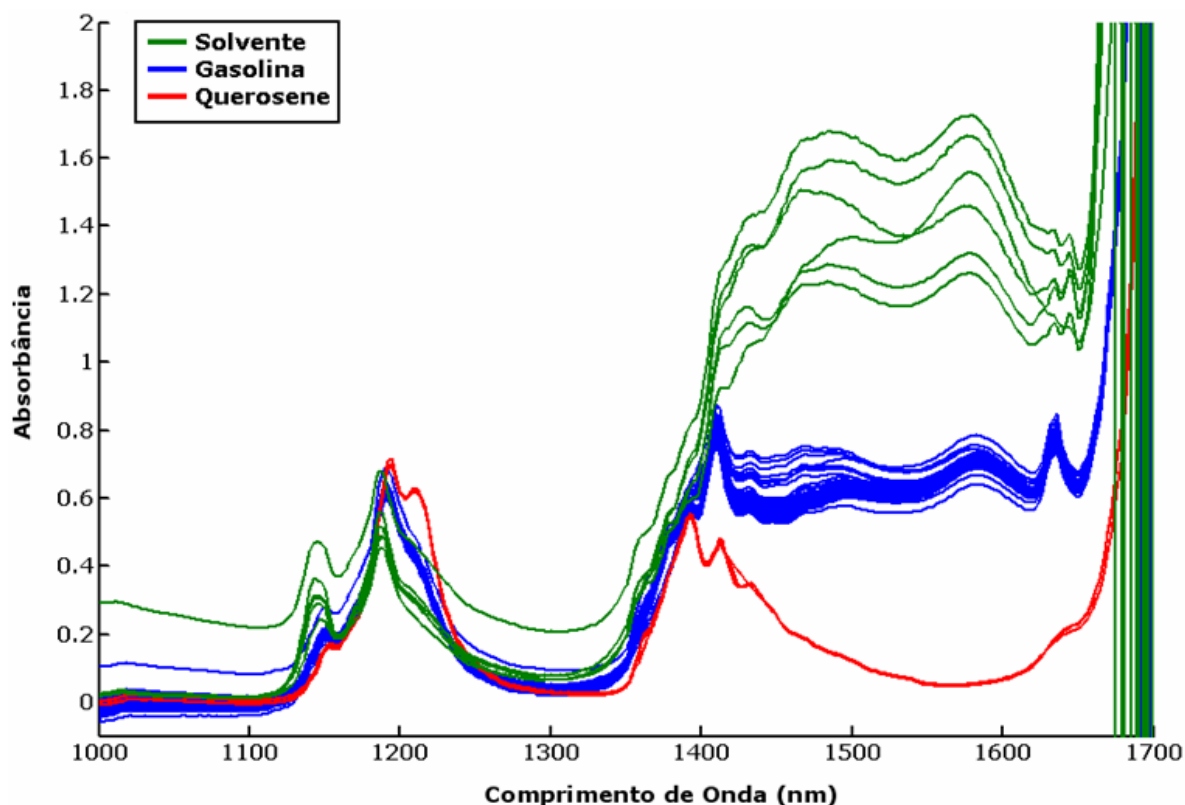


Figura 2.3. Perfis espectrais *NIR* de 10 amostras de solvente, 35 de gasolina e 10 de querosene.

O perfil espectral observado na **Figura 2.3** revela a distinção entre amostras puras de gasolina, querosene e solvente. Observa-se uma grande variação na intensidade das absorções espectrais para a gasolina e solvente, que não são tão expressivas para o querosene.

2.4. Descrição do FMNIR

Baseado nos estudos preliminares, o FMNIR cuja fotografia é apresentada na **Figura 2.4** foi construído com os seguintes dispositivos:

- Um *LED-NIR* como fonte de radiação no infravermelho em 1550 nm;
- Um circuito integrado constituído de detector a base de fototransdutor (PbSe), um refrigerador termoelétrico e um termistor com um coeficiente de variação térmica $NCT = - 3,4\%/^{\circ}C$ (do inglês: *Negative Temperature Coefficient - NTC*);

- Um suporte para uma cela de quartzo de 1 cm usada como recipiente de medida das amostras;
- Microcontrolador *PIC16F877*, responsável pelas operações de controle dos dispositivos externos e pela aquisição e tratamento de dados;
- Tela de cristal líquido (*LCD*) para a apresentação dos *menus*, mensagens de alerta e respostas dos sinais analíticos.

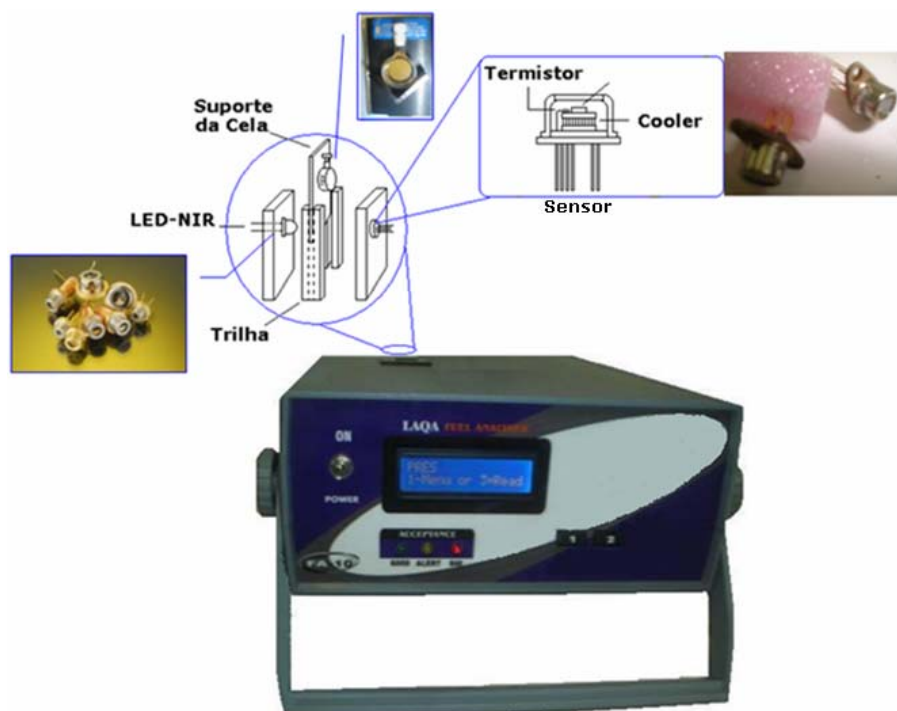


Figura 2.4. Fotografia e detalhe de alguns componentes do FMNIR.

Todos os componentes eletrônicos citados foram adaptados em uma caixa de 20 cm x 15 cm x 10 cm. A seguir são apresentadas as principais características destes dispositivos.

2.4.1. Fonte de Radiação

Um *LED-NIR* com um substrato de InAsGaP (série L1550-35k42, [®]*Epitex incorporation*) foi utilizado como fonte de radiação na região do infravermelho. Ele é montado em uma peça de metal revestida de ouro e usa uma lente de vidro (**Figura 2.5**).

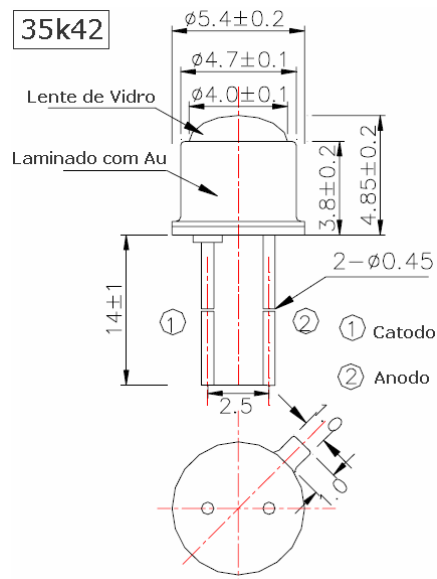


Figura 2.5. Especificações do LED-NIR L1550-35k42 utilizado no fotômetro.

O comprimento de onda de emissão nominal deste LED é de 1550 nm com largura de banda a meia altura de ± 50 nm como mostra a Figura 2.6.

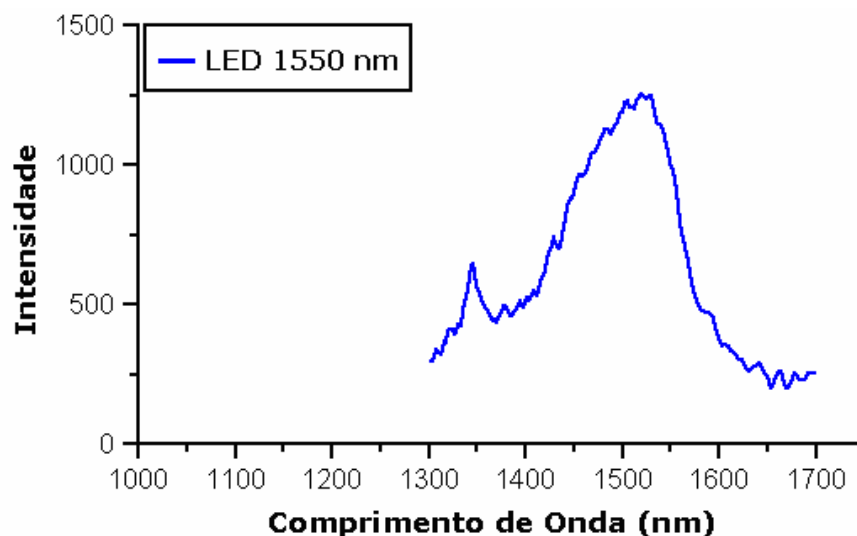


Figura 2.6. Espectro de emissão de um LED com comprimento de onda nominal de 1550 nm na região NIR de 1000 a 1750 nm. $\lambda_{1/2} = \pm 50$ nm.

2.4.2. Fototransdutor

O sensor da radiação do LED-NIR utilizado foi um fototransdutor de PbSe (PR2-27-20-320, [®] RMT Ltd.) com 2mm^2 de área sensível e faixa de resposta em 2700 nm (Figura 2.7).

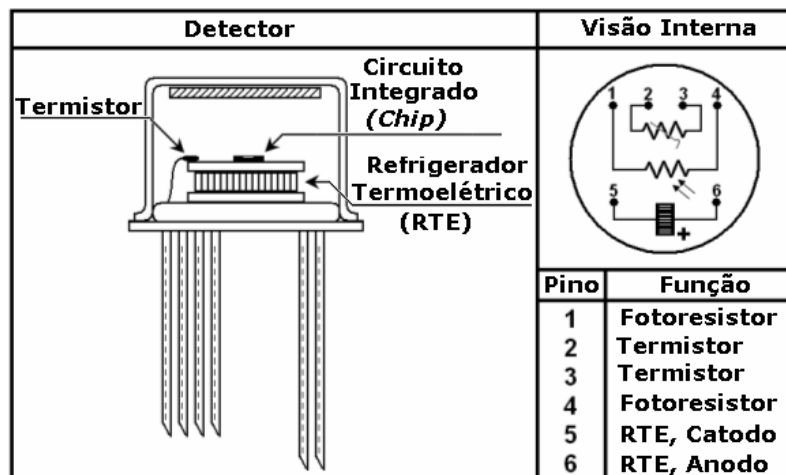


Figura 2.7. Detalhes do detector da radiação *NIR*: Fototransdutor de PbSe série PR2-27-20-320, ® *RMT Ltd*.

Este detector dispõe de três dispositivos principais: um fototransdutor com um chip a base de PbSe que gera um sinal analítico da radiação infravermelha e mantém os níveis de ruídos baixos, um termistor *NTC* para controle de temperatura e um refrigerador termoelétrico para refrigeração do fototransdutor. A **Figura 2.8** apresenta as características espectrais deste detector.

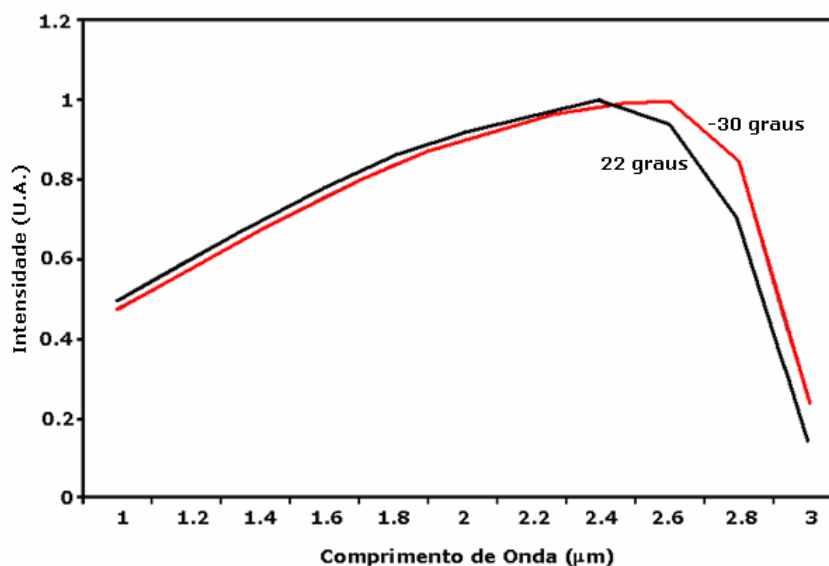


Figura 2.8. Características espectrais do fototransdutor de PbSe série PR2-27-20-320, ® *RMT Ltd* utilizado no FMNIR.

Como pode ser observado na **Figura 2.8**, a sensibilidade do detector aumenta a partir de 1000 nm atingindo o seu máximo em 2400 nm, comprimento de onda a partir do qual a sensibilidade diminui. Para o comprimento de onda de 1550 nm a sensibilidade de resposta do detector é 70% do seu valor máximo.

2.4.3. Suporte para Cella de Medidas

Após a seleção e aquisição do *LED-NIR* e do detector utilizados, estes foram adaptados em duas barras de acrílico fixas de modo que um ficasse frontalmente ao outro e separados por uma distância de aproximadamente 3 cm. Um suporte móvel para a utilização da cela de quartzo do espectrômetro *FTNIR* foi elaborado e ajustado entre eles por meio de trilhos. Este suporte apresenta um orifício central com 1 cm de diâmetro qual permite que a radiação emitida pelo *LED-NIR* atravesse a cela e alcance o detector (**Figura 2.9**).

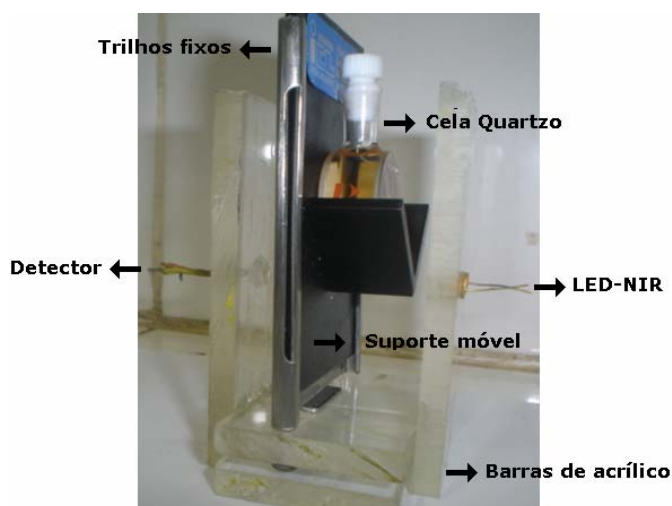


Figura 2.9. Suporte móvel acoplado a um sistema de detecção e uma cela de quartzo.

Este sistema foi adaptado internamente na caixa do FMNIR. A única parte móvel do fotômetro é o suporte que afixa a cela de quartzo. Para efetuar uma medida, a cela é preenchida pela amostra e inserida no suporte, e o compartimento da cela é fechado através de uma íris tornando o sistema todo isolado.

2.4.4. Eletrônica do FMNIR

O circuito eletrônico é responsável pelo acionamento pulsado da fonte de radiação, controle da temperatura, amplificação e digitalização dos sinais oriundos do detector e verificação do sinal de 60 Hz presente na rede elétrica. Todas estas funções realizadas pela unidade controladora (*PIC*) são necessárias para obtenção de sinais com menor nível de ruído possível. Os sinais analógicos produzidos durante as medidas são enviados para um conversor AD de 10 *bits* existente no *PIC16F877* onde são convertidos a sinais digitais, os quais são posteriormente filtrados e processados. Os sinais depois de digitalizados são enviados pelo microcontrolador a um módulo *LCD* como valores de absorbâncias após a conversão realizada pelo programa de controle do *PIC*.

Para uma melhor compreensão do funcionamento do fotômetro, o seu *layout* será apresentado em 3 partes: fonte de alimentação e módulo de controle, módulo detector e módulo de controle de temperatura.

2.4.4.1. Fonte de Alimentação e Módulo de Controle

Na **Figura 2.10** é apresentado o circuito eletrônico do módulo de controle e da fonte de alimentação do FMNIR. Como pode ser observado, o fotômetro possui um microcontrolador *PIC* da série 16F877.

Na fonte de alimentação são usados reguladores de tensão da série 78XX e 79XX, os quais fornecem tensões de alimentação de $\pm 5V$ e $+12V$. Um circuito de controle a base de transistor (Q1) foi adaptado à fonte de alimentação para verificar o nível do sinal de 60Hz da fonte e controlar o momento da medida do sinal produzido pelo detector. Assim, quando o sinal de 60Hz da alimentação se encontra no seu máximo de tensão, o transistor (Q1) de controle satura enviando um sinal de 0V ao pino 33 (RB0/INT) do *PIC*, indicando que uma medida de sinal deve ser realizada. Assim, minimiza-se a possibilidade de realização de leituras com oscilação da tensão de alimentação, gerando medidas menos ruidosas.

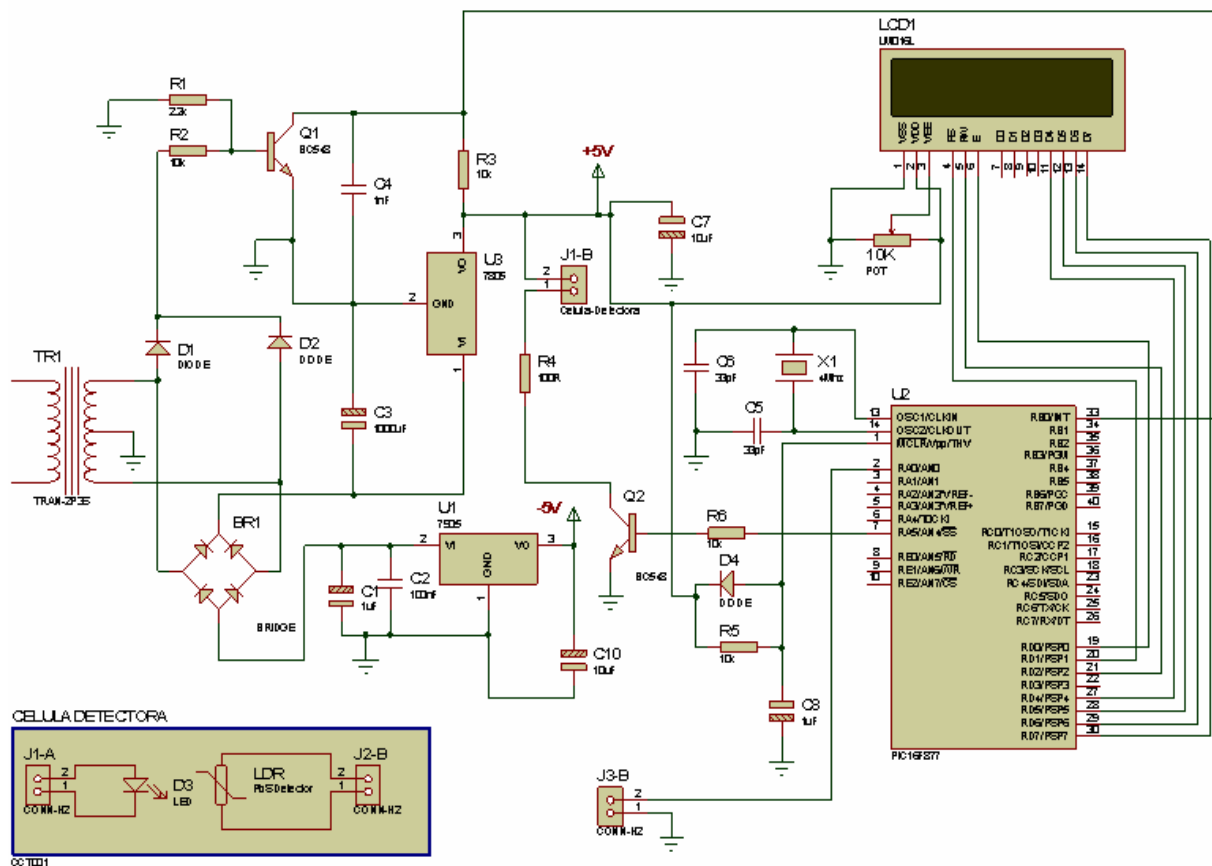


Figura 2.10. Fonte de alimentação e módulo de controle. **C** = capacitores de poliéster; **R** = resistores; **TR** = Transformador; **D** = diodo; **BR** = ponte de diodos; **Q** = transistores; **X** = cristal piezoelétrico; **U1** e **U3** = reguladores de tensão; **U2** = microcontrolador; **LCD1** = mostrador de cristal líquido; **J** = conectores (*jumps*).

O microcontrolador é responsável pela pulsação do *LED-NIR* adaptado a uma pequena placa denominada célula detectora conectada ao módulo de controle por meio dos *jumps* J1-A e B. O *LED* é pulsado a uma frequência de 1kHz através do pino de controle 7 (RA5) e um transistor BC548 (Q2) como *driver* de corrente.

O *PIC* também é responsável pelo controle de uma tela de cristal líquido, modelo WH-1602A, tipo alfanumérico, a qual possui um barramento de dados de 8 *bits* (podendo-se trabalhar com 4 ou 8 *bits*) e um barramento de controle de 3 *bits*. A comunicação entre o *PIC* e o *LCD* foi realizada empregando-se 7 linhas, sendo 3 de controle (E- pino 6, RS- pino 4 e RW- pino 5) e 4 linhas para a transmissão de dados (D4 - D7, pinos 11-14).

2.4.4.2. Módulo Detector

Para a detecção da radiação fornecida pelo *LED* utilizou-se um detector de PbSe, como descrito na [seção 2.4.2](#). Na [Figura 2.11](#) é apresentado o circuito eletrônico do módulo detector construído para o tratamento do sinal gerado pelo detector.

O módulo detector é um circuito amplificador de sinal AC com saída diferencial, ou seja, ele gera dois sinais de saída que correspondem aos sinais analíticos obtidos quando não há radiação *NIR* no detector (*LED* desligado) e quando há radiação *NIR* (*LED* Ligado).

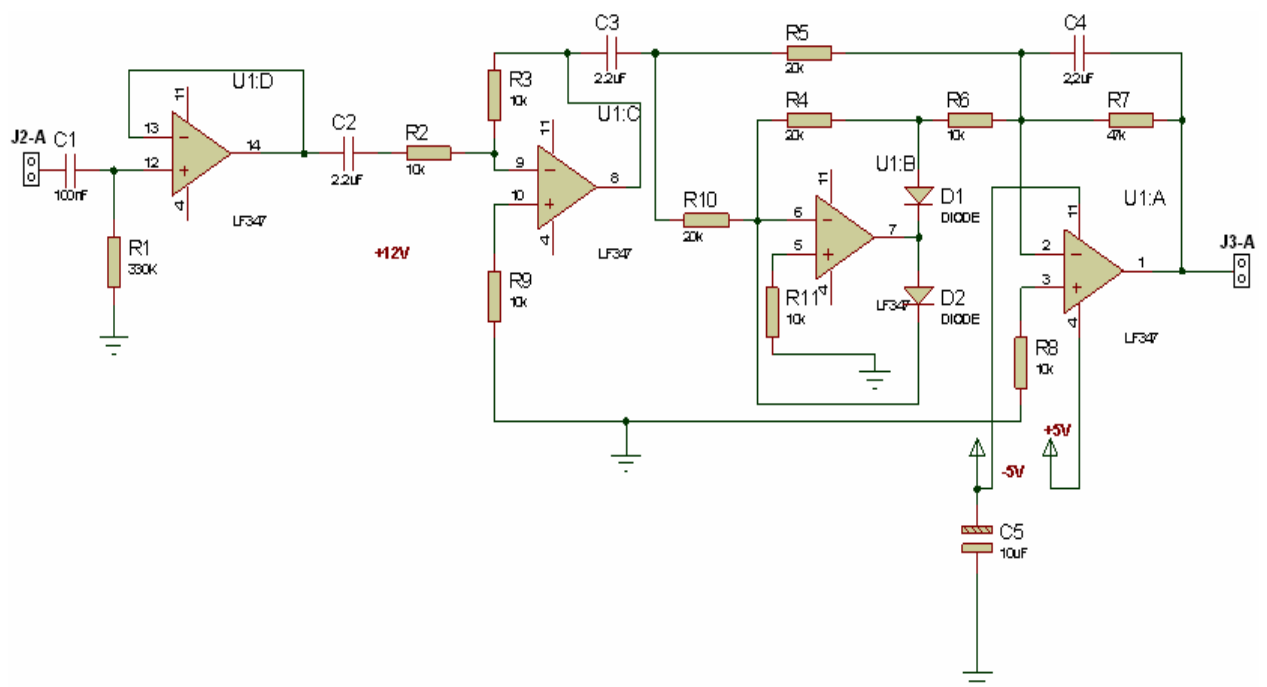


Figura 2.11. Módulo detector. **C** = capacitores de poliéster; **R** = resistores; **D** = diodo; **BR** = ponte de diodos; **U** = amplificador operacional quádruplo; **J** = conectores (*jumps*).

O detector que se encontra na placa da célula detectora ([Figura 2.10](#)) é ligado ao módulo de detecção através dos *jumps* J2-A ([Figura 2.11](#)) e B ([Figura 2.10](#)). O sinal AC de entrada gerado neste ponto é recebido por um filtro passa-altas (U1-D) para eliminar *drifts* e ruídos de baixa frequência sendo enviado a um circuito de amplificação AC (U1-C) com ganho de 100 vezes. A frequência de corte do filtro passa-altas é de 5Hz e a do amplificador AC é de 723 Hz. O sinal filtrado é

transportado a um retificador de onda completa (U1-A e B) que transforma o sinal AC em sinal DC. Os sinais retificados são então enviados do módulo de detecção ao módulo de controle através dos *jumps* J3-A (**Figura 2.11**) e B (**Figura 2.10**). Assim, o sinal amplificado, filtrado e retificado é enviado ao pino 2 (RA0/AN0) do *PIC* para posterior digitalização e registro pelo AD. Para o cálculo das absorbâncias se utilizou como zero (100% de transmitância) o valor da absorbância da gasolina pura.

2.4.4.3. Módulo de Controle da Temperatura

Na **Figura 2.12** é apresentado um diagrama de blocos do módulo de controle de temperatura do fotômetro desenvolvido. Basicamente, um circuito em ponte de *wheatstone* é usado para gerar um sinal de erro (sinal diferencial) ao comparar a tensão gerada na entrada inversora pela resistência do *NTC* ($R@24^{\circ}\text{C}$) do detector com uma tensão pré-estabelecida pelo potenciômetro ligado na entrada não-inversora do amplificador diferencial. Quando as duas tensões são iguais, um sinal nulo é obtido na saída (0V). Se a temperatura aumenta, a resistência do *NTC* diminui e a tensão na entrada inversora se torna maior que a da entrada não-inversora, de modo que um sinal de tensão negativo é gerado na saída do amplificador diferencial. Se a temperatura diminui, a resistência do *NTC* aumenta de modo que a tensão na entrada não-inversora se torna superior à da entrada inversora e um sinal positivo será gerado na saída. Estes sinais serão utilizados para controlar um módulo *PWM* (do inglês: *Pulse Width Modulation*). O *PWM* utiliza ondas quadradas para controlar a corrente através do refrigerador termoelétrico. Modificando-se a largura dos pulsos enviados ao refrigerador, o *PWM* permite aumentar ou diminuir a corrente média sobre o refrigerador de modo a controlar a temperatura. Assim, o *PWM* envia sinais de controle de corrente ao refrigerador termoelétrico de modo a aquecer ou resfriar o detector, de acordo com a necessidade.

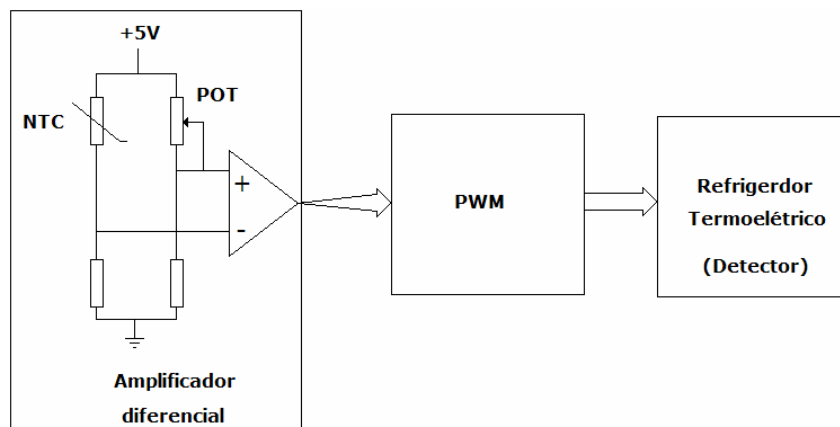


Figura 2.12. Módulo de controle de temperatura. *NTC* = termistor; *POT* = potenciômetro; *PWM* = modulador de largura de pulso.

2.5. Análise Tipo *Screening* Usando o FMNIR

As medidas com o FMNIR foram feitas de um modo simples e rápido. No painel externo de controle do FMNIR existem as opções para operação do mesmo (**Figura 2.13**):



Figura 2.13. Detalhes do painel externo de controle e operação do FMNIR.

Algumas dessas opções são acompanhadas e controladas via a tela de *LCD* do FMNIR. A seguir são descritas as opções mostradas na **Figura 2.13**:

- **Power/On:** chave liga/desliga do fotômetro;
- **Tecla 1** – Ajusta a escala. Para isso, o instrumento pede para adaptar a cela de quartzo com uma amostra de gasolina pura para registrar os sinais de 100% de transmitância, com o *LED* ligado, e o zero de transmitância, com o *LED* desligado;

- **Tecla 2** – Realiza a leitura do sinal de uma amostra;
- **Acceptance: Good** → indicado por um *LED* verde, informa que a amostra analisada encontra-se dentro dos padrões ou com um nível de adulteração não possível de ser detectada. **Alert** → indicado por um *LED* amarelo, informa que a amostra analisada encontra-se na região de incerteza da curva de performance, podendo esta amostra estar ou não adulterada. **Bad** → indicado por um *LED* vermelho, informa que a amostra analisada encontra-se fora dos padrões especificados, ou seja, adulterada.

Para iniciar uma análise primeiramente liga-se o fotômetro na chave **Power/On**. A seguir a escala de absorvância do aparelho é ajustada seguindo-se as instruções da **Tecla 1**. Uma amostra contida na cela de quartzo e ajustada ao seu suporte, é adaptada aos trilhos do compartimento de medida para ser analisada. O compartimento da cela é fechado por uma íris e daí então o FMNIR está preparado para efetuar uma medida. A **Tecla 2** realiza a leitura do sinal e o valor de absorvância aparece automaticamente na tela de *LCD*. A conformidade da amostra de gasolina é indicada pela cor do *LED* do **Acceptance (Good, Alert, Bad)**.

2.6. Procedimento de Calibração do FMNIR

Para calibrar o FMNIR, as medidas de absorvância das amostras puras e adulteradas de gasolina tipo C são efetuadas de modo a definir a região de confiabilidade que indica a não conformidade de acordo com as especificações estabelecidas pelos órgãos responsáveis. Em geral, anualmente as especificações são mudadas por novas leis, normas e/ou resoluções do governo e da ANP, e por este motivo, o fotômetro desenvolvido pode ser recalibrado facilmente de acordo com a legislação vigente, sem a necessidade de modificação física do mesmo. Para esta recalibração são utilizados novos padrões sintéticos para construção de novas curvas de performance.

Vinte e cinco amostras de gasolinas foram usadas para registrar o sinal do branco (**b**) e para calcular seu desvio padrão (**s**). Esses valores foram usados para calcular os limites de detecção, **LOD** (sinal do branco mais três vezes seu desvio padrão, **LOD = b ± 3s**), e quantificação, **LOQ** (sinal do branco mais dez vezes seu desvio padrão, **LOQ = b ± 10s**).

A confiabilidade da análise do FMNIR foi verificada pelas curvas de performance. O parâmetro usado para estabelecer a concentração de corte do adulterante e a região de incerteza foi o **LOQ** considerando amostras de gasolina pura usadas no branco. Este parâmetro foi utilizado devido a sua região de incerteza ser mais estreita com relação ao limite de detecção, o que resulta em maior precisão na classificação *screening*. Uma regressão linear foi executada com os pontos em torno de 50% de resposta correta nas curvas de performance. Cada ponto representava a média de 10 medidas do sinal analítico para 10 amostras diferentes com o mesmo nível de adulteração.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. Resultados e Discussão

O FMNIR foi aplicado na análise de 25 amostras de gasolinas puras (branco) para determinar a ordem de grandeza do desvio padrão nas medidas. A média e o desvio padrão para este conjunto de amostra foram de $0,498 \pm 0,003_4$ (Na incerteza, o subíndice é o primeiro algarismo não significativo).

As amostras sintéticas de gasolina elaboradas de acordo com o descrito na [seção 2.1](#) foram adulteradas com solvente e querosene cujos comportamentos espectrais foram os mais próximos das gasolinas puras ([Figura 2.3](#)) de modo a dificultar a verificação da adulteração. A [Figura 3.1](#) apresenta as curvas analíticas para ambas adulterações. Cada ponto no gráfico é uma média de 10 medidas em 10 amostras diferentes. Baseado no valor do **s** do branco foram determinados os valores dos **LODs** de 1,4 e 1,2% (v/v) para solvente e querosene, respectivamente. As amostras representando o nível de adulteração de 1% (v/v) não foram analisadas.

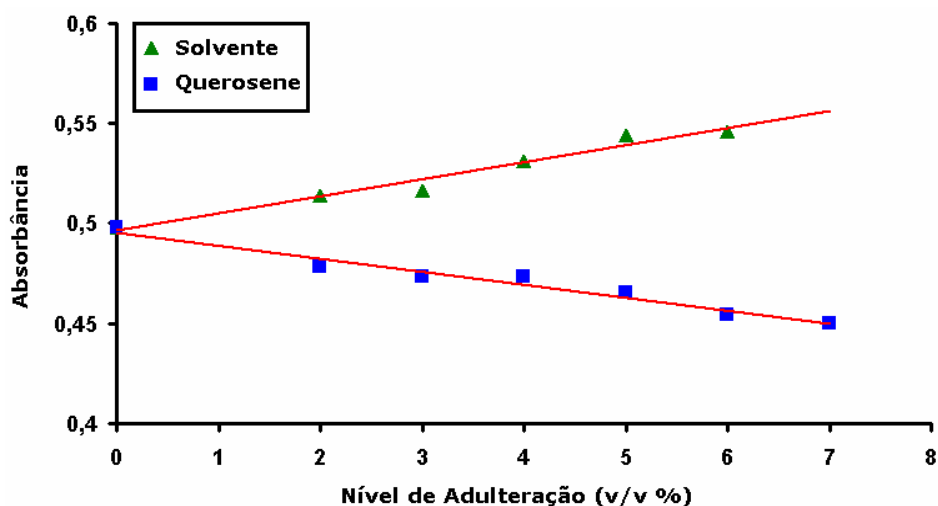


Figura 3.1. Curvas analíticas de gasolinas puras e adulteradas analisadas pelo FMNIR.

As curvas analíticas obtidas para solvente e querosene são dadas pelas [Equações \(1\)](#) e [\(2\)](#).

$$A^S = 0,00850C + 0,496 \quad (r = 0,9815) \tag{1}$$

$$A^Q = -0,00650C + 0,495 \quad (r = 0,9890) \tag{2}$$

Em que **A** é a absorbância e **C** é a concentração do adulterante.

Os valores dos **LOQs** para o solvente e para o querosene foram de 4,2 e 4,8% (v/v), respectivamente. Por comodidade, estes valores foram aproximados para 4,0 e 5,0% (v/v) e usados como concentrações de corte (**CC**) para elaboração das curvas de performances a fim de determinar uma região de incerteza relacionada à verificação de adulteração na gasolina por solvente ou querosene. Na construção destas curvas, procurou-se confirmar ou refutar a seguinte afirmação:

“A gasolina está adulterada (com níveis de adulterantes acima de **CC**)”

- Se a gasolina está adulterada acima de **CC** e o FMNIR indica que ela é adulterada, tem-se um **Positivo Correto**, pois a resposta do FMNIR à pergunta é POSITIVO e está certa (CORRETO);
- Se a adulteração da gasolina está abaixo de **CC** e o FMNIR afirma que a gasolina NÃO está adulterada acima de **CC**, tem-se um **Negativo Correto**, pois a resposta do FMNIR à pergunta é NEGATIVO e está certa (CORRETO);
- Se a adulteração se encontra abaixo de **CC** e o FMNIR indica que ela está adulterada acima de **CC**, tem-se um **Falso Positivo**, pois a resposta do FMNIR à pergunta é POSITIVO e está errada (FALSO).
- Se a gasolina está adulterada acima de **CC** e o FMNIR indica que ela NÃO está adulterada acima de **CC**, tem-se um **Falso Negativo**, pois a resposta do FMNIR à pergunta é NEGATIVO e está errada (FALSO);

As **Figuras 3.2** e **3.3** mostram as curvas de performances obtidas quando as amostras de gasolina foram adulteradas com diferentes níveis de concentração por solvente e querosene, respectivamente, e analisadas pelo FMNIR. As concentrações de corte foram calculadas com base no valor de **LOQ**.

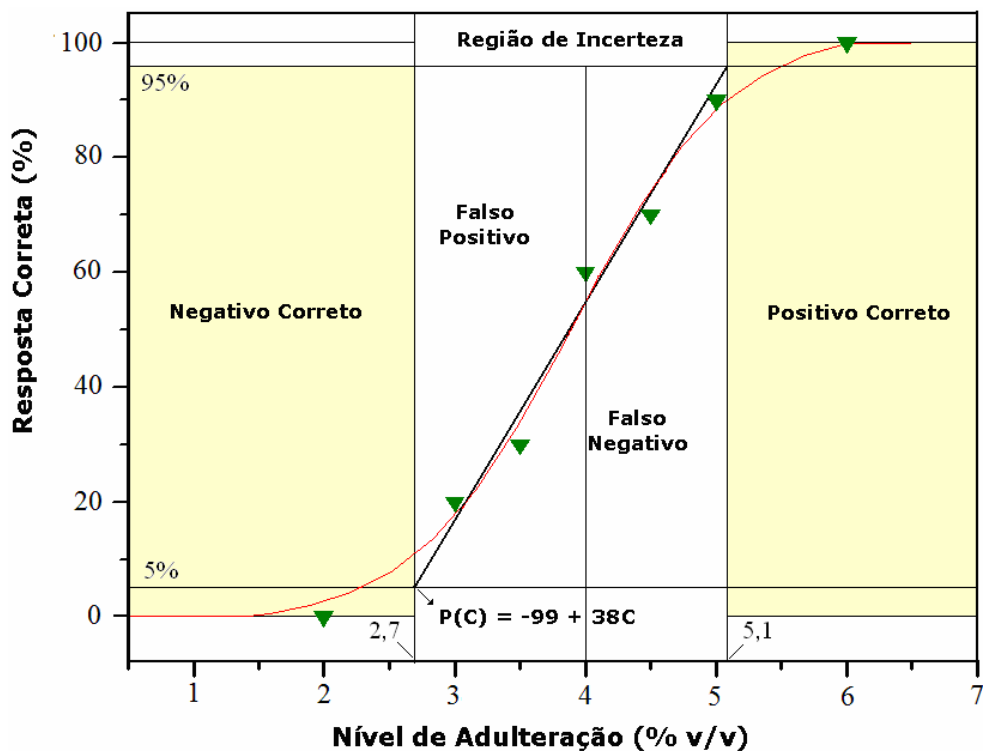


Figura 3.2. Curva de performance elaborada para avaliação da região de incerteza a 95% de confiança para análise *screening* de adulteração em gasolina tipo C por solvente.

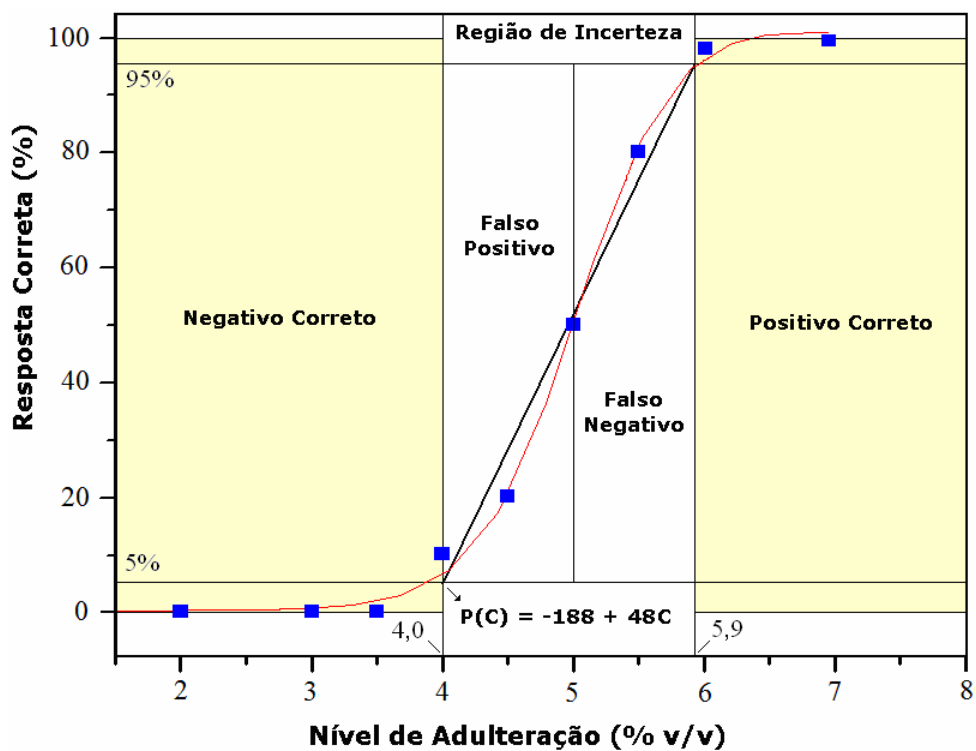


Figura 3.3. Curva de performance elaborada para avaliação da região de incerteza para a 95% de confiança análise *screening* de adulteração em gasolina tipo C por querosene.

As regiões de incerteza nos gráficos foram calculadas por curvas de regressão elaboradas com os pontos ao redor de 50% de resposta correta para adulteração. Deste modo, a um nível de 95% de confiança, as adulterações por solvente ou querosene, só podem ser confirmadas (positivo correto) se suas concentrações são pelo menos de 5,1% (v/v) (**Figura 3.2**) e de 5,9% (v/v) (**Figura 3.3**), respectivamente, utilizando-se o LOQ como concentração de corte. Assim, gravando-se as absorvâncias relativas às concentrações de 4,0% (v/v) ($A = 0,530$) e 5,0% (v/v) ($A = 0,462$) (calculadas a partir das **Equações (1)** e **(2)**) no FMNIR, ele pode utilizar estes valores para comparar com as absorvâncias de outras amostras:

- Se as absorvâncias das amostras adulteradas com solvente forem superiores à absorvância gravada, o FMNIR indicará adulteração com níveis de confiança superiores a 50% para as concentrações superiores a 4,0% (v/v) e com níveis superiores a 95% de confiança apenas para níveis superiores a 5,1% (v/v) de solvente;
- Se as absorvâncias das amostras adulteradas com querosene forem inferiores à gravada, o FMNIR indicará adulteração com níveis de confiança superiores a 50% para as concentrações superiores a 5,0% (v/v) e com níveis superiores a 95% de confiança apenas para níveis superiores a 5,9% (v/v) de querosene;

Observe-se que a habilidade de percepção de adulteração para níveis de solvente ou querosene inferiores a 4,0% e 5,0% (v/v), respectivamente, é inferior a 50% e diminui à medida que se aproxima de zero.

Para a calibração do FMNIR com as regiões determinadas nas curvas de performance, é necessário considerar as incertezas da medida nas fronteiras. Assim, o seguinte procedimento foi utilizado:

CAPÍTULO 3

- A partir das **Equações (1)** e **(2)**, foram calculadas as absorbâncias nas concentrações limites (2,7 e 5,1% (v/v) para solvente e 4,0 e 5,9% (v/v) para querosene);
- A partir do desvio padrão global, calculado como 0,004₉ para solvente e 0,004₇ para querosene, foram calculados os intervalos de confiança das absorbâncias nas concentrações limite. Os valores calculados foram $0,519 \pm 0,004_9$ para 2,7% (v/v) e $0,539 \pm 0,004_9$ para 5,1% (v/v), para o solvente. Para o querosene os valores foram $0,469 \pm 0,004_7$ para 4,0% v/v e $0,457 \pm 0,004_7$ para 5,9% v/v, para o querosene. As **Figuras 3.4** e **3.5** ilustram os resultados obtidos.

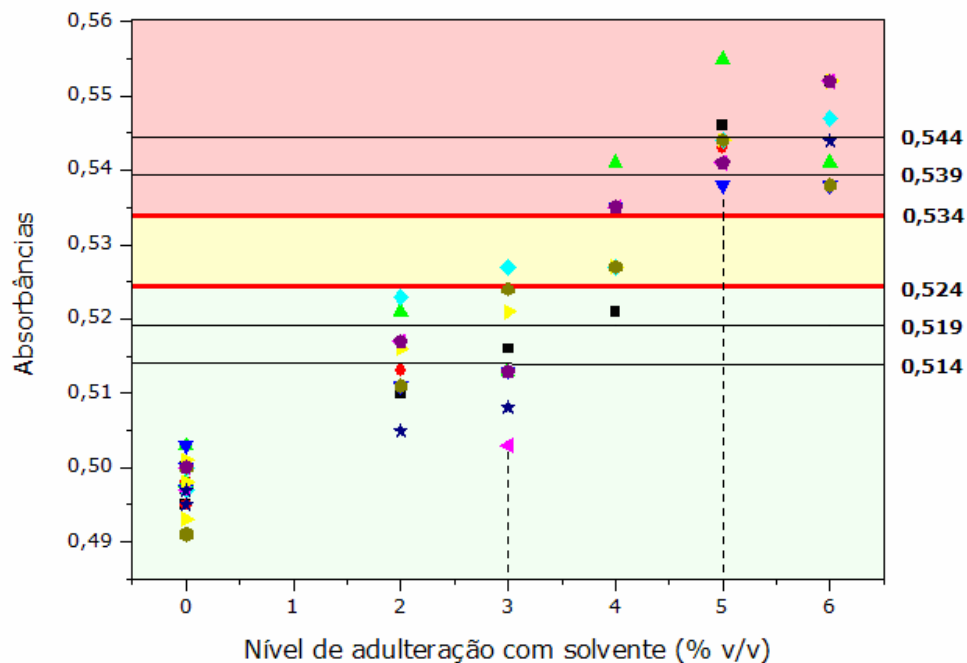


Figura 3.4. Resultados dos cálculos dos limites de decisão para a análise de solvente utilizados para a calibração do FMNIR. Cada símbolo representa uma amostra diferente.

Como pode ser observado na **Figura 3.4**, os sinais de absorbância para o nível de concentração 5,1% podem alcançar um mínimo de 0,534 e, portanto, este valor foi utilizado no FMNIR como limite de decisão para classificar a gasolina como adulterada por solvente com níveis de concentração iguais ou superiores a 5,1% (v/v), com nível de confiança de 95% (região vermelha). Por outro lado, para o nível de concentração de 2,7% (v/v), as medidas podem alcançar um valor máximo de 0,524 e,

deste modo, este valor foi utilizado para a calibração do FMNIR para indicar gasolina não adulterada. É importante observar que, para este caso, o equipamento simplesmente não consegue perceber diferenças entre gasolina tipo C pura e adulterada até 2,7% (v/v), com um nível de confiança de 95% (região verde).

A **Figura 3.5** apresenta os resultados obtidos para a análise de gasolina adulterada com querosene. Como se pode observar, para o nível de concentração de 5,9% (v/v) as absorvâncias podem alcançar um valor máximo de 0,461 (região vermelha). Assim, este valor foi utilizado como limite de decisão para indicar adulteração igual ou superior a 5,9% (v/v), com nível de confiança de 95%. Por outro lado, para o nível de concentração de 4,0% (v/v), as absorvâncias podem variar de modo a atingir um mínimo de 0,464. Este valor foi utilizado, então, como limite de decisão para calibrar o FMNIR de modo a indicar não adulteração. Da mesma forma que para a adulteração por solvente, este limite indica, na realidade, a impossibilidade de distinção entre gasolina pura e adulterada (região verde).

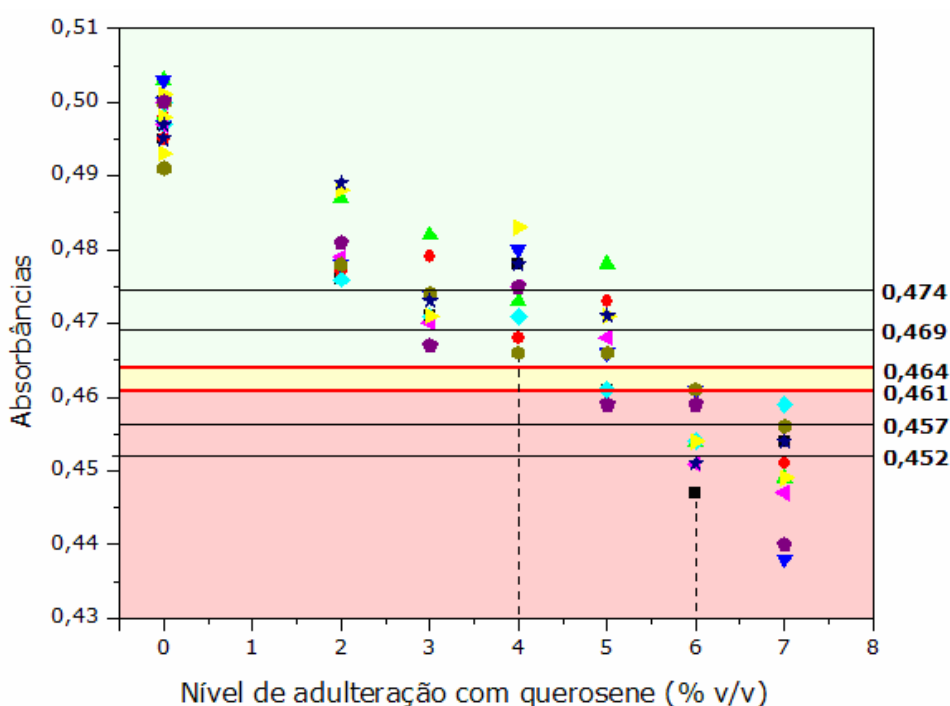


Figura 3.5. Resultados dos cálculos dos limites de decisão para análise de querosene utilizados para a calibração do FMNIR. Cada símbolo representa uma amostra diferente.

CAPÍTULO 3

A **Tabela 3.1** resume então, os limites de decisão utilizados na calibração do FMNIR.

Tabela 3.1. Absorbâncias gravadas no FMNIR como critérios de decisão sobre a qualidade de gasolinas.

Adulterante	Absorbâncias Limites (concentrações em % v/v)	
Solvente	0,524 (2,7)	0,534 (5,1)
Querosene	0,464 (4,0)	0,461 (5,9)

Assim, o instrumento indicará “Adulteração” quando as absorbâncias forem superiores a 0,534, o que indica adulteração por solvente num nível superior a 5,1% e quando as absorbâncias forem inferiores a 0,461, indicando adulteração por querosene em níveis superiores a 5,9%. Estes níveis de adulteração são indicados no equipamento pelo acionamento do *LED* vermelho. Caso as absorbâncias se encontrem entre os valores 0,524 e 0,534 para solvente e entre 0,464 e 0,461 para querosene, o equipamento aciona o *LED* amarelo indicando suspeita de adulteração. E, em último caso, se as absorbâncias forem inferiores a 0,524 para o solvente e superiores a 0,464 para o querosene, o FMNIR aciona o *LED* verde indicando não adulteração.

Figura 3.6 mostra os resultados obtidos quando o FMNIR foi aplicado no controle de qualidade de 8 amostras de gasolinas em que o solvente foi adicionado aos níveis 0,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% (v/v). A concentração de corte (**CC**) foi de 4,0% v/v ($A = 0530$). Deste modo, quando o nível de concentração era igual ou abaixo de 2,0% (v/v), todas as amostras foram classificadas como não adulteradas (negativas corretas). Ao nível igual a 3,0% (v/v), 87,5% foram classificadas como não adulteradas (negativas corretas) e como esperado ao nível de 95% de confiança 1 amostra (12,5%) foi classificada como suspeita (falsa positiva). Ao nível de 4,0% (v/v), uma amostra foi classificada como adulterada (positiva correta) e 87,5% foram classificadas como suspeitas (falsas negativas e positivas). A 5,0% (v/v) todas as amostras analisadas foram classificadas como adulteradas (positivas corretas).

CAPÍTULO 3

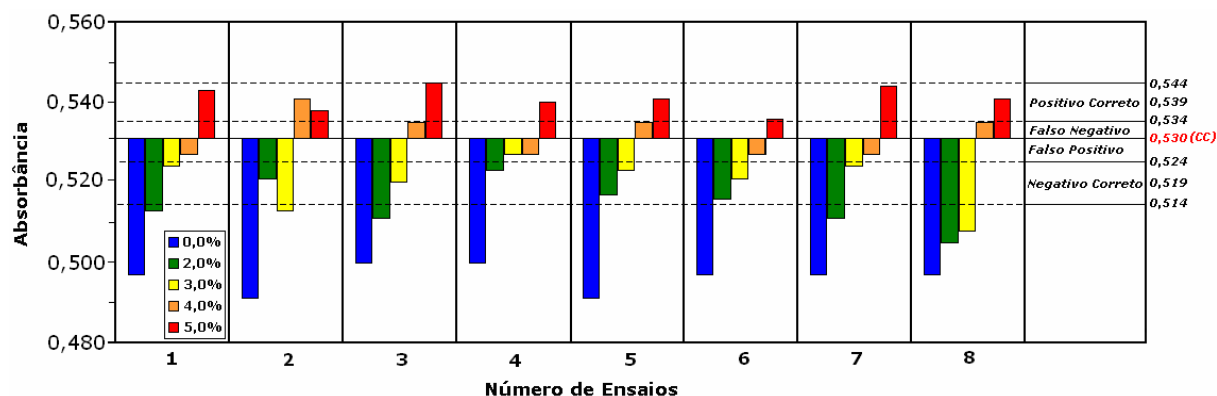


Figura 3.6. Resultados para verificação de gasolina adulterada por solvente. Um correto positivo é uma confirmação para adulteração com um nível de confiança de 95%. Legenda: Concentração das amostras em % (v/v).

Na **Figura 3.7** são mostrados os resultados obtidos de 8 ensaios usando gasolinas adulteradas por adição de querosene aos níveis de concentração de 0,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0% (v/v). A concentração de corte (CC) estabelecida foi 5,0% (v/v) ($A = 0,462$). As amostras contendo querosene aos níveis abaixo e igual a 3,0% (v/v) foram classificadas como não adulteradas. Aos níveis de 4,0 e 5,0% (v/v), 12,5% e 50% das amostras, respectivamente, foram classificadas como adulteradas pelo FMNIR. A 6,0% (v/v) todas as amostras foram classificadas como adulteradas.

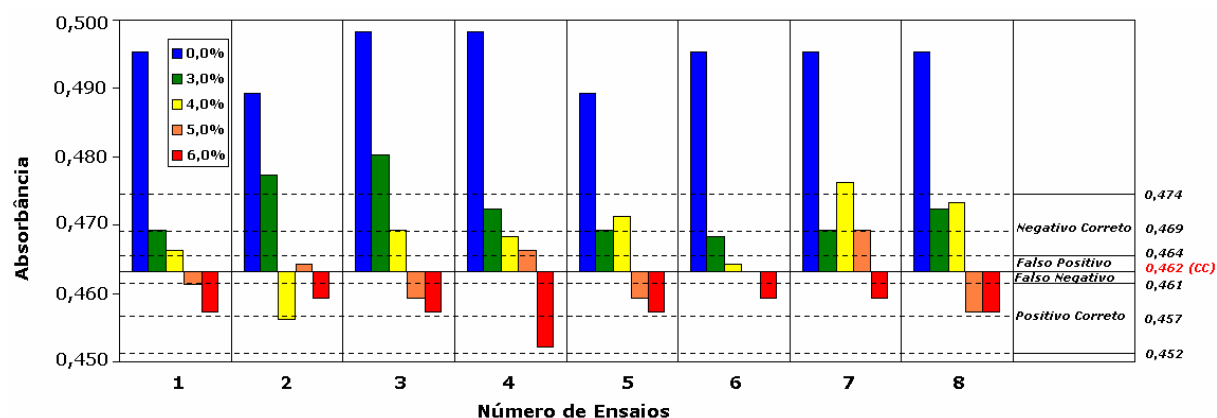


Figura 3.7. Resultados para verificação de gasolina adulterada por querosene. Um correto positivo é uma confirmação para adulteração com um nível de confiança de 95%. Legenda: Concentração das amostras em % (v/v).

De acordo com os resultados, respostas de "Gasolina Adulterada" para a *screening* análise de gasolina foram obtidas quando as concentrações de solvente e querosene foram iguais a 5,0 e 6,0% (v/v), respectivamente, valores estes concordantes com os limites estipulados nas curvas de performance de 5,1 e 5,9% (v/v), para um nível de confiança de 95%. Se os níveis de adulteração ultrapassam estes limites, as amostras são classificadas como adulteradas e deverão ser dirigidas para um procedimento analítico mais minucioso. Por outro lado, se os níveis de adulteração forem inferiores a 5,1 e 5,9% (v/v), há um aumento nas incertezas na determinação dos níveis de adulteração. Apenas para valores inferiores a 2,7% de solvente e 4,0% (v/v) de querosene, o FMNIR acusará ausência de adulteração com níveis de confiança de 95%.

É importante considerar a adulteração causada por adição de ambos, solvente e querosene na gasolina. Nesta situação, uma determinação da adulteração causada por mistura de ambos os adulterantes poderá falhar devido às respostas antagônicas dos adulterantes frente ao FMNIR. Um caminho para superar esta desvantagem está em estudo no presente momento.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

4. Conclusões

Um fotômetro microcontrolado *LED-NIR* (FMNIR), portátil e de baixo custo foi desenvolvido para análise *screening* de gasolinas tipo C para verificar adulteração por adição de solvente ou querosene. O FMNIR usa um *LED-NIR* como fonte de radiação em 1550 nm e um fotoresistor a base de PbSe como detector cujos níveis de ruído são mantidos baixos por um sistema de controle térmico. Para calibrar o fotômetro, amostras de gasolinas tipo C puras e adulteradas foram registradas pelo FMNIR e as concentrações de corte para o solvente e para o querosene foram calculadas baseadas no limite de quantificação para classificar as amostras como adulteradas ou não. Para determinar os limites de incerteza associadas a estas medidas, curvas de performance foram elaboradas. A partir destas curvas, os limites de decisão de 5,1% (v/v) de solvente e de 5,9% (v/v) de querosene foram determinados para um nível de confiança de 95%. Quando aplicado a análises *screening* de gasolinas tipo C, o FMNIR apresentou índice de acertos de 100% para gasolinas adulteradas nestes níveis de concentração. Deste modo, o FMNIR mostrou ser uma alternativa econômica e viável para análises *screening* de gasolinas tipo C para verificar adulteração por solvente ou querosene, acima dos níveis pré-estabelecidos em lei.

O FMNIR mostrou-se bastante robusto, de fácil manuseio e apresenta resultados facilmente compreendidos. Por ser portátil, possibilita o seu uso em análises de campo. No caso de uma re-calibração, necessita-se apenas de novas medidas de amostras padrões e a partir das curvas de performance são calculados e estabelecidos os novos limites de cortes que serão re-gravados no FMNIR. Uma análise *screening* pelo FMNIR é simples, não necessitando do uso de reagentes e de preparação de amostras. Esta análise é uma boa alternativa como análise preliminar de amostras de gasolinas, apresentando rapidez, baixo custo e simplicidade. O FMNIR minimiza o tempo e o custo das análises, pois direciona as amostras para procedimentos mais rigorosos apenas quando as mesmas estão sob suspeita de adulteração ou estão adulteradas.

4.1 Propostas para Melhoria do FMNIR

Modificações podem ser realizadas com o objetivo de melhorar a performance do FMNIR. Algumas dessas modificações são citadas a seguir:

- Modificar o sistema de análise em batelada para análise em fluxo: o compartimento da cela pode ser modificado para o de uma cela de fluxo fixa internamente. Esta cela é cheia por meio de uma bomba peristáltica de um canal que propulsiona o fluxo para a mesma. A vantagem dessa modificação é a de manter todo o caminho fechado e em fluxo, evitando contaminações do/ao ambiente, e principalmente por poder ser aplicado diretamente na linha de produção através de um desvio (*bypass* em fluxo corrente). Essa aplicação permitirá a aquisição *in-situ* e *on-line* dos sinais analíticos e a transmissão desses sinais para uma estação de recepção e controle onde se processará o monitoramento contínuo em tempo real por curvas de controles multivariadas.
- Incorporar ao sistema eletrônico do FMNIR um *driver* de comunicação serial MAX232. Assim, os dados digitalizados produzidos pelo FMNIR podem ser enviados a um microcomputador através da porta serial rs232. A importância dessa incorporação é a possibilidade de se fazer um tratamento quimiométrico dos dados digitalizados.
- Incorporar uma maior quantidade de *LED's-NIR* ao FMNIR associados aos principais solventes utilizados na adulteração de gasolina, como por exemplo: álcool, solventes de borracha, de tinta, aguarrás mineral, refinado petroquímico, alquilbenzenos (AB9 e AB10), hexanos, xilenos mistos^[2,7].
- Para minimizar o problema das respostas do solvente e querosene, pretende-se utilizar outros *LEDs*.

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Publicação do Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes. SINDICOM: Notícias, Ano 2, Nº 7, dezembro de 2006. Disponível em: http://www.sindicom.com.br/pub_sind/media/sindicom7.pdf. Acessado em: 10 de dezembro de 2007.
- [2] Manual: Entendendo a Adulteração de Combustíveis, 3ª Edição. Grupo de Combate à Adulteração de Combustíveis do Ministério Público Federal no Estado de São Paulo: julho de 2007. Disponível em: http://www.prsp.mpf.gov.br/marilia/e-books/entendadultcomb/livro_eac3.pdf. Acesso em: 10 de dezembro de 2007.
- [3] Enciclopédia Livre - Busca: Gasolinas. WIKIPÉDIA: dezembro de 2007. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Gasolina>. Acesso em: 10 de dezembro de 2007.
- [4] BR PETROBRAS Distribuidora, S.A: dezembro de 2007 (*home-page* atualizada diariamente). Disponível em: <http://www.br.com.br/portal/br/calandra.nsf>. Acesso em: 10 de dezembro de 2007.
- [5] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: dezembro de 2007 (*home-page* atualizada diariamente). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 10 de dezembro de 2007.
- [6] Antes tarde do que nunca. TRANSPONLINE: Notícias, junho de 2007. Disponível em: <http://transponline.com.br/index2.php?xid=exibirnoticia.php&idnotic=23>. Acesso em: 10 de dezembro de 2007.
- [7] TAKESHITA, E. V. *Adulteração de Gasolina por Adição de Solventes: Análise dos Parâmetros Físico-Químicos*. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, UFSC, 2006, Dissertação de Mestrado, 113p.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [8] DUTRA, L. E. D.; Mercado de Combustíveis Automotivos. ANP: janeiro de 2004. Disponível em: http://www.anp.gov.br/doc/palestras/Mercado_de_combustiveis_automotivos_II.pdf. Acesso em: 10 de dezembro de 2007.
- [9] Governador sanciona projeto que cancela registro de fraudadores de combustíveis. Assembléia Legislativa do Estado do Rio Grande do Sul: Notícias, outubro de 2005. Disponível em: <http://www.al.rs.gov.br/Ag/NOTICIAS.ASP?txtIDMATERIA=124461&txtIdTipoMateria=3>. Acesso em: 10 de dezembro de 2007.
- [10] OLIVEIRA, F. S. D. *et al*, Screening Analysis to Detect Adulterations in Brazilian Gasoline Samples Using Distillation Curves, *Fuel*, **83**: **917**, **2004**.
- [11] DAGOSTIN, A. P. D. *Estudo da Contaminação da Gasolina com Solvente de Borracha*. Florianópolis, Programa de Graduação em Química, UFSC, **2003**, Monografia de Conclusão de Curso.
- [12] TEIXEIRA, L. S. G. *et al*, Studies on the Effects of Solvents on the Physicochemical Properties of Automotive Gasoline. *Society of Petroleum Engineers - SPE*, **69587**: **1**, **2001**.
- [13] BRAGA, E. B. H. *Adulteração da Gasolina*. Salvador, Programa de Pós-Graduação de Auditoria Fiscal-Contábil, SEFAZ/UFBA, **2001**, Monografia de Conclusão do Curso, 35p.
- [14] Gasolina adulterada pode passar em testes da ANP INOVAÇÃO TECNOLÓGICA: Notícias, de maio de 2006. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115060419>. Acesso em: 10 de dezembro de 2007.
- [15] Petróleo e Derivados – Qualidade – Boletim de Qualidade – Monitoramento de Combustíveis. ANP: Boletim Mensal da Qualidade

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

dos Combustíveis Automotivos Brasileiros, outubro de 2007. Disponível em: http://www.anp.gov.br/doc/conheca/boletim_qualidade/2007/BO_10_07.pdf. Acesso em: 11 de dezembro de 2007.

[16] SINDICOM – Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes: dezembro de 2007. Disponível em: <http://www.sindicom.com.br>. Acesso em: 13 de dezembro de 2007.

[17] Combustível adulterado compromete desempenho das velas de ignição. REVISTA FATOR BRASIL: Notícias, março de 2007. Disponível em: http://www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=6063. Acesso em: 13 de dezembro de 2007.

[18] Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis: testes de qualidade de combustíveis e normas para comercialização da mistura diesel-biodiesel (B2). ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2007.

[19] Sindicato Nacional do Comércio Atacadista de Solventes de Petróleo. SINDSOLV: 2007. Disponível em: <http://www.sindsolv.org.br/>. Acesso em: 14 de dezembro de 2007.

[20] Abastecimento: Mercado de Solventes. ANP: 2007. Disponível em: http://www.anp.gov.br/doc/Abastecimento/Mercado_Solvente_Total_2007.pdf. Acesso em: 14 de dezembro de 2007.

[21] Dicas de Consumo - Combustíveis Adulterados. CONSUMIDOR. BRASIL: 2007. Disponível em: <http://www.consumidorbrasil.com.br/consumidorbrasil/textos/dicasconsumo/combustiveisadulterados.htm>. Acesso em: 14 de dezembro de 2007.

[22] CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria de Estado do Meio Ambiente: Notícias, 2002. Disponível

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/>. Acesso em: 14 de dezembro de 2007.

- [23] Pesquisadores da Unicamp desenvolvem sensor capaz de detectar fraude em combustível. Portal do Governo do Estado de São Paulo: Notícias, abril de 2007. Disponível em: <http://www.saopaulo.sp.gov.br/sis/lenoticia.php?id=83411>. Acesso em: 14 de dezembro de 2007.
- [24] BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. - "*Chemometrics A Practical Guide*." New York: John Wiley & Sons, **1998**.
- [25] PASQUINI, C.; Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications; *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **14: 198, 2003**.
- [26] KELLY, J. J. *et al*, Prediction of gasoline octane numbers from near infrared spectral features in the range 660-1215 nm. *Analytical Chemistry*, **61: 313, 1989**.
- [27] PARISI, A. F. *et al*, On-line determination of fuel quality parameters using near-infrared spectrometry with fiber optics and multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta*, **238: 95, 1990**.
- [28] CHOQUETTE, S. J. *et al*, Identification and quantitation of oxygenates in gasoline ampules using Fourier transform near-infrared and Fourier transform Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, **68: 3525, 1996**.
- [29] GUCHARDI, R. *et al*, Determination of ethanol and methyl tert-butyl ether (MTBE) in gasoline by NIR-AOTF-based spectroscopy and multiple linear regression with variables selected by genetic algorithm. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **6: 333, 1998**.
- [30] BOHÁCS, G. *et al*, Prediction of gasoline properties with near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **6: 341, 1998**.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [31] BOSCHETTI C. E.; OLIVIERI, A. C.; A new genetic algorithm applied to the near infrared analysis of gasolines. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **12**: 85, 2004.
- [32] ANREUS, E. L. *et al*, Vapour generation-Fourier transform infrared spectrometric determination of benzene, toluene and methyl tert.-butyl ether in gasolines. *Analytica Chimica Acta*, **333**: 157, 1996.
- [33] FODOR, G. E. *et al*, Analysis of gasolines by FT-IR spectroscopy. *Analytical Chemistry*, **68**: 23, 1996.
- [34] FELÍCIO, C. C. *et al*, Comparison of PLS algorithms in gasoline and gas oil parameter monitoring with MIR and NIR. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **78**: 74, 2005.
- [35] PASADAKIS, N. *et al*, Prediction of the distillation profile and cold properties of diesel fuels using MID-IR spectroscopy and neural networks. *Fuel*, **85**: 1131, 2006.
- [36] CRUZ, J. F. M. *Caracterização de Gasolinas por Espectroscopia FT-Raman*, Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química, PUC-Rio, **2003**, Tese de Doutorado, 215p.
- [37] WILLIAMS, P. J. K. *et al*, Determination of gas oil cetane number and cetane index using near-infrared fourier transform raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, **62**: 2553, 1990.
- [38] COOPER, J. B. *et al*, Determination of octane numbers and Reid vapor pressure of commercial petroleum fuels using FT-Raman spectroscopy and partial least-squares regression analysis. *Analytical Chemistry*, **67**: 4096, 1995.
- [39] FLECHER, P. E. *et al*, Determination of octane number and Reid vapor pressure in commercial gasoline using dispersive fiber-optic Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, **53**: 199, 1997.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [40] ANDRADE, J. M. *et al*, Use of multivariate techniques to quality control of kerosene production. *Fuel*, **76: 51, 1997**.
- [41] ANDRADE, J. M. *et al*, A review of the main factors influencing FT-IR-PLS abilities exemplified with petrochemical qualimetric applications. *Talanta*, **44: 2167, 1997**.
- [42] GOMBART, D. *et al*, An automated screening system for benzodiazepines in human urine. *Analytica Chimica Acta*, **366: 93, 1998**.
- [43] GONZÁLES, M. *et al*, Automatic screening method for the rapid and simple discrimination between synthetic and natural colorants in foods. *Analytica Chimica Acta*, **464: 237, 2002**.
- [44] PULIDO, A. *et al*, Estimating the uncertainty of binary test results to assess their compliance with regulatory limits. *Analytica Chimica Acta*, **455: 267, 2002**.
- [45] RIOS, A. *et al*, Quality assurance of qualitative analysis in the framework of the European project 'Mequalan'. *Accreditation and Quality Assurance*, **8: 68, 2003**.
- [46] PULIDO, A. *et al*, Uncertainty of results in routine qualitative analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, **22: 647, 2003**.
- [47] LIMA, R. A. C. *et al*, Hardness screening of water using a flow-batch photometric system. *Analytical Chimica Acta*, **518: 25, 2004**.
- [48] SIMONET, B. M. *et al*, Unreliability of screening methods. *Analytical Chimica Acta*, **516: 67, 2004**.
- [49] CHUNG, H. *et al*, Comparison of near-infrared and mid-infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene. *Vibrational Spectroscopy*, **20: 155, 1999**.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [50] CHUNG, H.; KU, M.; Comparison of near-infrared and Raman spectroscopy for the determination of chemical and physical properties of naphtha. *Journal of the Society for Applied Spectroscopy*, **53**: 557, 1999.
- [51] CHUNG, H.; KU, M.; Comparison of Near-Infrared, Infrared, and Raman Spectroscopy for the Analysis of Heavy Petroleum Products. *Journal of the Society for Applied Spectroscopy*, **54**: 239, 2000.
- [52] MENDES, L. S. *et al*, Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries. *Analytical Chimica Acta*, **493**: 219, 2003.
- [53] DASGUPTA, P. K. *et al*, Light emitting diode based flow-through optical absorption detectors. *Talanta*, **40**: 53, 1993.
- [54] DASGUPTA, P. K. *et al*, Light emitting diode-based detectors: Absorbance, fluorescence and spectroelectrochemical measurements in a planar flow-through cell. *Analytica Chimica Acta*, **500**: 337, 2003.
- [55] HAUSER, P. C. *et al*, A multi-wavelength photometer based on light-emitting diodes. *Talanta*, **42**: 605, 1995.
- [56] ARAÚJO, M. C. U. *et al*, Um fotômetro de fluxo para análises clínicas a base de um diodo emissor de luz bicolor. *Química Nova*, **20**: 137, 1997.
- [57] GAIÃO, E. N. *et al*, An automated flow-injection titrator for spectrophotometric determinations of total acidity in wines, using a single standard solution and gradient calibration. *Analyst*, **124**: 1727, 1999.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [58] SANTOS, S. R. B. *et al*, An improved leaping detector for flow analysis applied to iron speciation in drugs. *Journal of Automated Methods & Management in Chemistry*, **22: 83, 2000**.
- [59] LYDDY-MEANNEY, A. J. *et al*, A compact flow injection analysis system for surface mapping of phosphate in marine waters. *Talanta*, **58: 1043, 2002**.
- [60] NATAŠA, G., Spectrometer with microreaction chamber and tri-colour light emitting diode as a light source. *Talanta*, **62: 143, 2004**.
- [61] PIRES, C. K. *et al*, Speciation of chromium in natural waters by micropumping multicommutated light emitting diode photometry. *Talanta*, **72: 1370, 2007**.
- [62] PIGNALOSA, G. *et al*, Short communication Automatic determination of insolubles in lubricating oils by flow injection analysis employing an LED-photometer detector. *Talanta*, **73: 959, 2007**.
- [63] GAIÃO, E. N. *et al*, An inexpensive, portable and microcontrolled near infrared LED-photometer for screening analysis of gasoline. *Talanta*, **72: 792, 2008**.
- [64] PEREIRA, F., *Microcontroladores PIC – Programação em C*. 2^a ed., São Paulo: Editora Érica, **2003**.
- [65] *PIC16F87X Data Sheet*, manual de referência DS30292, USA, *Microship Technology Incorporated*, **2001**.
- [66] BRITO, M. S. L. *et al*. – *Anais da Sociedade Brasileira de Química*, EQ – 42, **1996**.
- [67] KELLNER, R.; MERMET, J. M.; OTTO, M.; WIDNER, H. M., *Analytical chemistry*, New York: John Wiley-VCH, **1998**.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [68] VALCÁRCEL, M. - *Princípios de química analítica*, Madrid: Springer-Verlag Iberica, **1999**.
- [69] TRULLOLS, E. *et al*, Valisation in Qualitative Analytical Methods. *Trends in Analytical Chemistry*, **24: 137, 2004**.
- [70] VALCARCEL, M. *et al*, Sample Screening in Analytical Chemistry, *Trends in Analytical Chemistry*, **18: 685, 1999**.
- [71] SONG, R. *et al*, Field screening test Methods: Performance criteria and performance characteristics, *Journal of Hazardous Materials*, **83: 29, 2001**.
- [72] GONZALEZ, C. *et al*, Validation procedure for existing and emerging screening methods. *Trends Analytical Chemistry*, **4: 315, 2007**.