



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

**Desenvolvimento de um Fotômetro Portátil
NIR Para Determinação do Teor de Água no
Álcool Combustível e do Teor de Etanol na
Gasolina**

Tese de Doutorado

Ismael Pereira Chagas

Orientador: Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Campinas -SP

– 2006 –

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder (Orientador)

Prof. Dr. José Alberto Fracassi da Silva IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Ronei de Jesus Poppi IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis CENA/USP

Prof. Dr. Carlos Eduardo Saraiva Miranda UNAERP

Jarbas José Rodrigues Rohwedder
Orientador

Agradeço a Deus Nosso Pai

Agradeço todo o carinho e amor de meus pais, Aécio e Irene, onde poderia resumir
dizendo... Amo Vocês.
Agradeço a Flávia, grande amor da minha vida, onde não consigo encontrar palavras para
descrever meu sentimento...

A minha vovó Aline, que sempre orou por mim em todos os momentos.

Aos meus irmãos Maurício e Eliana, maninhos queridos...

Agradeço ao Jarbas, que antes de ser um orientador, foi um verdadeiro pai e que me ajudou em todos os momentos em que precisei.

Agradeço a todos amigos do laboratório que de uma maneira ou de outra que contribuíram para esse trabalho Cláudia, Eliane, Yonehara, Fabiano, Sérgio (vulgo Bitão), Sílvia, Celeste, Camila, Flávia, Juliana, Heron, Kássio, Juliano, Aluísio, Márcia, Gilberto, Gilmar.

Agradeço ao Mr Anderson e a Karime (Karimex) pela amizade sincera pelo e companheirismo.

Agradeço aos professores Celio Pasquini, Ivo Raimundo Jr. e Wilson Jardim.

Agradeço aos funcionários da Biblioteca, da Central Analítica, da Oficina de Manutenção, Setor de Informática, Marcenaria, Mecânica Fina (Mário), Xerox (Paula e Toninho(CAEQ)) que contribuíram diretamente para a realização deste trabalho.

Agradeço ao General Aquino, conhecido também como Emerson, amigo querido e companheiro de linha de frente...amigo de todas a horas. E a sua esposa, Simone.

Agradeço ao Prof. e cientista Fonseca, especialista em foguetes, também conhecido como Alexandre. Amigo que nos faz passar pelos dias difíceis como se esses não existissem.

Agradeço a George Lucas por ter criado Darth Vader-Lord of Darkness e Star Wars.

Agradeço a Francisco Cândido Xavier e seus mensageiros. Sua obra é um exemplo para todos nós.

Agradeço a Fundação Rocket Launcher e a Rocket Launcher Society por todo o apoio logístico.

Agradecimentos especiais a Joe Musage, Lázaro Kid e os especialistas em Counterville, Xi e Samuel Jones.

Agradeço aos amigos Scorsi, Evandro, Sandro, Daniele, Heloísa, Patrícia, Pedro que embora distantes, sempre estiveram por perto.

Agradeço a todos os criadores, programadores, artistas, designers, engenheiros de hardware e hackers de jogos de computador e de videogames do planeta. Incluindo os criadores de emuladores...

Obrigado Bill Gates pelo Microsoft Word. Obrigado Microcal pelo Origin. Obrigado Larry Page e Sergey Brin pelo Google.

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica

- Bacharel em Ciência da Computação no Centro UNISAL (2002 – 2005)
- Doutorado em Química Analítica - Instituto de Química – Laboratório de automação – UNICAMP. Início: julho 2001.
- Mestrado em Química Analítica – Instituto de Química – Laboratório de automação – UNICAMP - Campinas (SP) – (1999-2001).
- Bacharel em Química Tecnológica - Instituto de Química - UNICAMP - Campinas (SP) - (1995 a 1998)
- Técnico em Química - Escola Técnica Conselheiro Antônio Prado (ETECAP), Campinas SP. (1991 a 1994)

Histórico Profissional

- HST - Sistemas e Tecnologia – Analista Jr III – Desenvolvimento de software para automação bancária e redes ATM
- HST - Sistemas e Tecnologia - Estágio – Desenvolvimento de software para automação bancária e redes ATM. Início julho/2005 a dezembro de 2005.
- Bolsa de pós-graduação – Doutorado – Capes – Instituto de Química – UNICAMP - “*Construção de um Fotômetro para Determinação de Parâmetros de Qualidade de Gasolina e Álcool Combustível*” – julho/2001 à julho/2005.
- UNICAMP - Bolsa de pós-graduação – Mestrado – CNPq – Instituto de Química - “*Construção de um Amostrador automático para Injeção em Fluxo Monossegmentado com Digestão em Microondas*” – abril/1999 à abril/2001.
- UNICAMP - Bolsa de Iniciação Científica e Tecnológica – CNPq – Instituto de Química – “*Desenvolvimento de um Programa Computacional para o Ensino de Análises em Fluxo*” Período: julho/1997 à agosto/1998.
- Estágio Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado - Laboratório de Corrosão. Período : de 1/março a 31 dezembro 1995.

Trabalhos em Computação Gráfica 3D

- PIE (1998) – Roteiro registrado na Fundação Biblioteca Nacional
- Animação de reconstituição pericial – Caso Faculdades Estácio de Sá – 2004 www.rmolina.com.br
- Animação de reconstituição pericial – Caso Dante Alighieri – 2004 – www.rmolina.com.br

Outros Cursos

- “*Métodos Analíticos Aplicados à Determinação de Traços*” - 1º Semestre de 2003.

- *“Tópicos Especiais em Química Analítica VIII: Espectroscopia no Infravermelho Próximo”*. Fundamentos, Aspectos Práticos e Aplicações Analíticas - 1º Semestre de 2003.
- *“Introdução ao MPI”* - Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho – CENAPAD – 2002
- *“Introdução ao UNIX”* – Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho – CENAPAD – 2001
- *“Tópicos Especiais em Química Analítica: Preparo de Amostras”* - 1º Semestre 2000
- *“Instrumentação e Automação em Química Analítica”* - 1º Semestre 2000
- *“Tópicos Especiais em Físico-Química: Aplicação de Métodos Computacionais em Química”* – 2º semestre 2002
- *“Construção de Criação de Personagens e Cenários Virtuais”* – Autodesk SIBGRAPI 99 - 1999
- *“Tópicos Especiais em Química Analítica: Quimiometria”* – 1º Semestre 1999
- *“Computação em Química”* - 1º Semestre 1999

Informações Adicionais

- Conhecimento em desenvolvimento em C, C++, C#, Java, Perl, Bash e SQL.
- Conhecimentos avançados em computação gráfica 3D utilizando 3D Studio Max 7
- Conhecimentos básicos em computação gráfica 3D utilizando Maya, Blender.
- Desenvolvimento de aplicações utilizando bibliotecas OpenGL, SDL, Truevision e Dark Basic.
- Experiência em instalação, suporte ao usuário e manutenção de microcomputadores e redes.
- Experiência no uso dos softwares: Microsoft Windows, Microsoft Office, Microsoft Visual Studio, CorelDraw,.
- Conhecimentos em instalação, uso e administração de sistemas Linux.

Trabalhos Realizados

- Rohwedder, J. J. R. , Pasquini, C., Chagas, I. P. e Raimundo Jr, I. M. ; “Dispositivo Espectrofotométrico, Seu Sistema de Celas e Método para Monitorar a Qualidade de Combustíveis Automotivos” - Patente Registrada com protocolo em 10/05/005. Registro no INPI sob número PI0501704-1.
- Chagas, I. P., Jarbas J. R. Rohwedder , Pasquini, C. “Desenvolvimento de um Fotômetro NIR Portátil para Determinação de Etanol em Gasolina e Álcool Combustível” , 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2005. QA-297
- Chagas, I. P., Jarbas J. R. Rohwedder , “Desenvolvimento de um instrumento para o monitoramento de água em álcool combustível empregando espectrometria NIR”, 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2003. QA-176
- Participação no 23º Congresso da Sociedade Brasileira de Computação – SBC 2003

- Chagas, I. P., Jarbas J. R. Rohwedder , “Utilização de um Sistema de Análise em Fluxo Monossegmentado acoplado ao Forno de Microondas para Determinação de AAS”, 24a. Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, 2001, QA-055
- Chagas, I. P., Jarbas J. R. Rohwedder , I. M. Raimundo Jr., Pasquini, C., “Multimedia Tool For Learning Automation in Analytical Chemistry”, 8th International Conference on Flow Analysis”, Varsóvia, Polônia, 2000.
- Chagas, I. P., I. M. Raimundo Jr., Jarbas J. R. Rohwedder , “Desenvolvimento de um Programa Computacional para o Ensino de Análises em Fluxo, VI Congresso Interno de Iniciação Científica, UNICAMP, Novembro 1998
- Chagas, I. P., I. M. Raimundo Jr., Jarbas J. R. Rohwedder , “Desenvolvimento de um Programa Computacional para o Ensino de Análises em Fluxo, 21a. Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, 1998, ED-062
- Chagas, I. P., Paulo Cesar. A. de Oliveira”, “*Computação Gráfica Aplicada ao Ensino da Corrosão no Brasil*”, 18^o Congresso Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, 1995, Livro de resumo T72

Cursos Ministrados

- Minicurso *MULTIMÍDIA*, juntamente com Prof. Dr. Jarbas. J. R. Rohwedder, na 22a. Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, 1999
- Minicurso *MULTIMÍDIA*, juntamente com Prof. Dr. Jarbas. J. R. Rohwedder, na 21a. Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, 1998

RESUMO

Título: Desenvolvimento de um Fotômetro Portátil NIR Para Determinação do Teor de Água no Álcool Combustível e do Teor de Etanol na Gasolina

Neste trabalho, foi desenvolvido um fotômetro NIR portátil para determinar o teor de água em álcool combustível hidratado combustível (AEHC) e o teor de etanol (Álcool etílico anidro carburente) em gasolina.

Foram realizados inicialmente estudos espectroscópicos empregando um espectrofotômetro comercial para avaliar quais as melhores regiões do espectro NIR que poderiam ser empregadas para a determinação das espécies de interesse.

No desenvolvimento do instrumento foram avaliados detectores baseados em um foto resistor de PbS e um fotodiodo de InGaAs. Dentre os detectores empregados o que apresentou melhores resultados foi o detector de InGaAs. Foram construídos diversos fotômetros sendo que aqueles que apresentaram as melhores performance utilizaram filtro de interferência em 1480 nm e celas cilíndricas com caminho óptico de 2 mm e 5 mm. Para o caminho óptico de 2 mm, foi utilizada como fonte de radiação uma lâmpada de 6 watts, enquanto que para a cela com 5 mm foi utilizada uma lâmpada de tungstênio de 20 watts e uma lente colimadora. Em ambos os casos, a fonte de radiação foi pulsada a uma frequência de 25 Hz. Como transdutores de saída do instrumento foram empregados um microcontrolador PIC acoplado à um display de cristal líquido e também dois LEDs (vermelho e verde) indicando se o combustível estava dentro ou fora da especificação. O instrumento foi avaliado com amostras comerciais de álcool combustível e gasolina. Para a determinação do teor alcoólico em álcool combustível, a resposta é linear na faixa de concentração de 88 a 98% m/m, com um erro médio de 3,6 % para um total de 30 amostras analisadas, quando comparada ao seu respectivo método de referência. Na análise de amostras de gasolina foi obtida uma resposta linear para o teor de etanol entre 20 % e 30 %, com um erro médio de 3,0% para um total de 40 amostras analisadas. A ANP considera até 4% de erro médio e desta forma o instrumento classifica corretamente 100 % das amostras.

ABSTRACT

Development of a Portable Near Infrared Photometer for determination of quality parameters of gasoline and alcohol fuel.

Author: Ismael Pereira Chagas

In this work a portable Near Infrared Photometer to determine the quantity of water in alcohol fuel and the quantity of ethanol in gasoline was developed. Initially, several spectroscopy analysis using a comercial spectrophotometer was made to select the best wavelenghts to determine those fuel quality parameters. The wavelenghts of 1480 nm and 1920 nm were selected after preliminary study. The instrument was evaluated using two types of detectors: a PbS photoresistive detector and a InGaAs photodiode. The detector with best performance was the InGaAs photodiode. Different prototypes were built using a interference filter working in 1480 nm and path length with 2 mm and 5 mm. With the 2 mm path length was used a 6 watt tungsten lamp as radiation source and with 5 mm path length was used a 20 watts tungsten lamp. This interference filter can be used to determine water in alcohol fuel and ethanol in gasoline without any changes in the instrument. The final version of the prototype showing the best results for both determinations uses a cilindric cell with 5 mm diameter and can be employed for flow or batch measurements, radiation source of a 20 watts tungsten lamp pulsed at 25 Hz and a lens to focus the infrared radiation into the detector. The output transducers of the instrument was a PIC microcontroller with a liquid crystal display and light emission diodes (LEDs) green and red. The instrument was tested using comercial fuel alcohol and gasoline samples. In the determination of water in alcohol it was obtained a linear response in the concentration range from 98 to 88 % (m/m) and in gasoline, it was 20 % to 30 % (v/v). Thirty alcohol samples were analysed showing a standard error of 3,6 % while for the gasoline, a standard error of 3,0% for a total of 40 samples analysed was found. Considering the tolerance of 4%, recommended by the National Pretroleum Agency (ANP), the instrument can classify normal and adultered samples with confidence of 100%.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Norma Brasileira
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
AOTF	Filtro Óptico Acústico Sintonizável
ASTM	Sociedade Americana para Ensaios de Matérias
MIR	Infravermelho médio
NIR	Infravermelho próximo
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Carburante
AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
INPM	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
LED	Diodo Emissor de Luz
IPI	Imposto sobre Produtos Industrializados
Sindicom	Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes
Fecombustíveis	Federação Nacional do Comércio de Combustíveis
UNICA	União da Agroindústria Canavieira
FET	Field Effect Transistor
MTBE	Metil Terc-Butil Éter

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação dos campos elétricos e magnéticos da luz	3
Figura 1.2: Espectro eletromagnético destacando os diversos componentes que formam a região visível.	4
Figura 1.3: A) Retrato de Willian Herschel (1738 a 1822) B) Experimento realizado por Willian Herchel para medir a temperatura de cada cor do espectro.	5
Figura 1.4: Duas massas pontuais unidas por uma mola representando um oscilador diatômico	8
Figura 1.5: Variação da energia potencial em função da distância entre os átomos em um oscilador harmônico	8
Figura 1.6: Níveis de energia vibracional para o modelo do oscilador harmônico	9
Figura 1.7: Condições para uma vibração ser ativa no infravermelho para o modelo harmônico	10
Figura 1.8: Níveis de energia vibracional para o modelo anarmônico	12
Figura 1.9: Representação dos níveis de energia vibracional e transições associadas para uma molécula diatômica, sendo em A representado os níveis de energia para o modelo do oscilador harmônio e em B esta representado os níveis de energia para o oscilador anarmônico.	13
Figura 1.10: Representação dos níveis vibracionais para a molécula de SO ₂	15
Figura 1.11: Diagrama de frequências de grupos funcionais no infravermelho próximo	17
Figura 1.12: Principais componentes empregados em um espectrofotômetro NIR.	20
Figura 1.13: Esquema ilustrando as condições para uma interferência construtiva na transmissão da radiação que passa por um filtro de interferência, onda A e B são filmes metálicos semitransparentes.	21
Figura 1.14: Exemplo de um espectro de transmitância de um filtros interferométrico	22
Figura 2.1: Temperaturas aproximadas de obtenção dos diversos componentes do petróleo	29
Figura 4.1: Espectros obtidos para as misturas de água em álcool preparadas no laboratório, empregando uma cela com caminho óptico de 2 mm.	55
Figura 4.2: Espectros obtidos em as misturas de água em álcool preparadas no laboratório empregando celas de 2, 5 e 10 mm de caminho óptico	56
Figura 4.3: Curvas analíticas obtidas através do valor da absorbância em 1480 nm em diferentes caminhos ópticos. de 10 mm, 5 mm e 2 mm.	57
Figura 4.4: Curva analítica obtida para os valores de absorbância na região de 1920 nm e caminho óptico de 2 mm.	57
Figura 4.5: Espectros obtidos para misturas de etanol/gasolina com teor de etanol variando entre 20 e 30 % para caminhos ópticos de 2, 5 e 10 mm.	59
Figura 4.6: Curvas analíticas da variação da absorbância no comprimento de onda de 1480 nm para misturas de etanol em gasolina em proporções de 20 a 30 %.	60
Figura 4.7: Curvas analíticas da variação da absorbância no comprimento de onda de 2050 nm para misturas de etanol em gasolina em proporções de 20 a 30 %.	60
Figura 4.8: Curvas analíticas construídas para determinação de etanol em gasolina utilizando caminho óptico de 5 mm utilizando comprimento de onda de 1480 nm	62

Figura 4.9: Curvas analíticas construídas para determinação de etanol em gasolina utilizando caminho óptico de 5 mm e filtro de 1925 nm.	62
Figura 4.10: Influência da temperatura nos espectros obtidos para a solução água/álcool 94,6%.	64
Figura 4.11: Espectro mostrando a região entre 1400 e 1600 nm destacando a região de absorção do filtro de 1480 nm para uma mistura de água/álcool 94,6%	64
Figura 4.12: Espectro mostrando a região entre 1800 e 2000 nm destacando a região de absorção do filtro de 1920 nm para uma mistura de água/álcool 94,6%	65
Figura 4.13: Efeito da variação da temperatura na obtenção de espectros de gasolina contendo 25% de etanol.	66
Figura 4.14: Espectro mostrando a região entre 1400 e 1600 nm destacando a região de absorção do filtro de 1480 nm.	66
Figura 4.15: Espectro mostrando a região entre 1800 e 2000 nm destacando a região de absorção do filtro de 1920 nm.	67
Figura 5.1: Esquema do fotômetro mostrando os diversos dispositivos que foram utilizados na sua construção	71
Figura 5.2: Circuito eletrônico utilizado para pulsar a fonte de radiação.	72
Figura 5.3: Circuito para avaliação do detector resistivo PbS modelo AP25.	72
Figura 5.4: Circuito para avaliar a resposta do fotodiodo de InGaAs modelo 5882-03.	73
Figura 5.5 Circuito eletrônico construído para o condicionamento dos sinais provenientes dos detectores de PbS	74
Figura 5.6: Circuito eletrônico construído para o condicionamento do sinal do detector de InGaAs.	75
Figura 5.7: Esquema do fotômetro de duplo feixe baseado em cubetas de face plana.	76
Figura 5.8: Fotômetro de duplo feixe. (A) Vista superior do fotômetro de duplo feixe baseado em cela de medida cilíndrica. (B) Vista em perspectiva da cela cilíndrica, construída em tubo de vidro de borossilicato. O suporte foi construído em PVC.	77
Figura 5.9: Configuração do fotômetro de feixe simples empregando cela de medida cilíndrica e lente colimadora.	77
Figura 5.10: Transdutor de saída baseado em 2 LEDs (vermelho e verde).	79
Figura 5.11: Fluxograma do programa Basic desenvolvido para o microcontrolador PIC 16F788A para aquisição e tratamento de dados do fotômetro.	80
Figura 5.12: Esquema de montagem da cela em configuração de fluxo.	82
Figura 6.1: Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio	89
Figura 6.2: Curvas analíticas obtidas variando-se a frequência de pulsação da lâmpada de 20 W e utilizando-se filtro de 1480 nm.	90
Figura 6.3: Curvas analíticas obtidas variando-se a frequência de pulsação da lâmpada de 20 W e utilizando-se filtro de 1920 nm.	90
Figura 6.4: Curva de resposta do detector em função do comprimento de onda A)PbS B) InGaAs.	92
Figura 6.5: Espectro obtido no espectrofotômetro montado no próprio laboratório empregando cubeta de vidro de 2 mm de caminho óptico e usando como detector um fotodiodo de InGaAs	93
Figura 6.6: Curva analítica construída utilizando absorbâncias em 1480 nm.	94
Figura 6.7: Tela do programa para Aquisição de Dados em Visual Basic	97

Figura 6.8: A) Controlador PIC acoplado ao display de cristal líquido. B) Circuito inversor de sinal para conexão da saída do sinal do circuito da Figura 5.6 no microcontrolador PIC.	98
Figura 6.9: Imagem do modelo de cela construído de acordo com a Figura 5.7.	100
Figura 6.10: Imagem geral do fotômetro construído baseado no modelo de cela da Figura 3.26.	101
Figura 6.11: Sinal do fotômetro empregando detector de PbS para uma mistura de água e álcool 94%.	102
Figura 6.12: Sinal obtido pelo fotômetro quando uma mistura de álcool 94% é colocada em regime fluxo na cela.	102
Figura 6.13: Curva analítica obtida durante a calibração do fotômetro construído com o detector de PbS, relacionando o valor em volts do sinal elétrico do detector medido em função da concentração da mistura de água/álcool.	104
Figura 6.14: Curva analítica obtida de valores de absorvância em função do teor de álcool para o fotômetro construído com o detector de PbS.	105
Figura 6.15: Estudo da estabilidade do sinal em função do tempo.	106
Figura 6.16: Sinal registrado para os detectores de leitura e de referência e a razão entre os sinais entre eles para uma mistura de álcool 94%.	108
Figura 6.17: Curva analítica obtida para determinar o teor de água em álcool combustível para o fotômetro com cela de vidro cilíndrica de caminho óptico de 2 mm e filtro de 1480 nm.	109
Figura 6.18: Curva analítica obtida para determinar o teor de água em álcool combustível para o fotômetro com cela de vidro de caminho óptico de 2 mm e filtro de 1920 nm.	110
Figura 6.19: Fotografia do modelo de cela baseado no detector de InGaAs.	111
Figura 6.20: Fotografia do fotômetro de feixe simples operando com detector de InGaAs.	111
Figura 6.21: Curva analítica obtida para a determinação de água em etanol álcool combustível empregando a configuração de cela da Figura 5.9 com cela cilíndrica de 5 mm de caminho óptico e empregando o filtro de 1480 nm	112
Figura 6.22: Curva analítica para o teor de etanol em gasolina empregando a configuração de cela da Figura 5.9 com cela cilíndrica de 5 mm de caminho óptico e empregando filtro de 1480 nm.	113
Figura 6.23: Comparação entre os teores alcoólicos de amostras comerciais de álcool combustível obtidas pelo método ABNT/NBR 4178 e 14065 e pelo fotômetro NIR com a configuração de cela mostrada na Figura 4.8 empregando fotodiodo como detector e como fonte de radiação uma lâmpada de 6 W.	118
Figura 6.24: Comparação entre os teores alcoólicos de amostras comerciais obtidas pelo método ABNT/NBR 5992e pelo fotômetro NIR com a configuração de cela mostrada na Figura 4.8.	120
Figura 6.25: Comparação entre os teores de etanol encontrados pelo método padrão (ABNT/NBR 4178/14065 e ABNT/NBR 5992) e pelo fotômetro e pelo espectrofotômetro comercial Bomem.	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Alguns métodos padrões para a determinação de parâmetros de qualidade da gasolina	33
Tabela 2.2: Alguns métodos padrões para a determinação de parâmetros de qualidade do álcool combustível	34
Tabela 2.3: Número de autuações em postos revendedores realizadas no Brasil no período entre 1999 e 2005. *Valores referentes a 19/05/2005	35
Tabela 5.1: Volumes utilizados no preparo de misturas de gasolina com diferentes interferentes	84
Tabela 6.1: Estudo de repetibilidade de misturas de água em álcool analisadas em triplicata com intervalo de medida entre cada leitura para uma mesma amostra de 20 minutos	114
Tabela 6.2: Estudo de repetibilidade de misturas de etanol em gasolina analisadas em triplicata com intervalo de medida entre cada leitura para uma mesma amostra de 20 minutos.	114
Tabela 6.3: Teores de etanol encontrados em misturas de gasolina cuja a matriz foi modificada com alguns compostos comumente encontrado no combustível.	116
Tabela 6.4: Comparação entre os teores de álcool em AEHC em amostras comerciais obtidas pelo método densimétrico e pelo fotômetro NIR com a configuração de cela mostrada na Figura 4.7 empregando o fotodiodo de InGaAs como detector e como fonte de radiação uma lâmpada de tungstênio de 6 W.	117
Tabela 6.5 Comparação entre os teores alcoólicos em amostras comerciais de álcool combustível empregando o modelo de cela da Figura 4.8 e como fonte de radiação lâmpada de tungstênio de 20 W.	119
Tabela 6.6: Comparação dos resultados obtidos pelos métodos de referência, pelo espectrofotômetro NIR Bomem e pelo fotômetro construído no laboratório na determinação do teor de AEAC em amostras de gasolina comercial.	122

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	3
1.1 A LUZ.....	3
1.2 A ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	4
1.3 A TEORIA DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	7
1.3.1 Molécula Diatômica - O oscilador harmônico.....	7
1.3.2 Molécula Diatômica - Oscilador Anarmônico.....	11
1.3.3 Molécula Poliatômica - Oscilador harmônico	13
1.3.4 A interpretação das bandas espectrais.....	16
1.3.4.1 Absorções de ligações CH.....	17
1.3.4.2 Absorções de ligações OH.....	18
1.3.4.3 Absorções de ligações NH.....	18
1.3.5. A instrumentação ¹	19
1.3.5.1 Filtros de interferência.....	21
1.3.5.2 Instrumentos baseados em LEDs.....	23
1.3.5.3 Instrumentos baseados em filtros óptico-acústicos	24
1.3.5.4 Instrumentos Dispersivos	24
1.3.5.5 Instrumentos baseados em transformada de Fourier	25
CAPÍTULO 2	27
2. OS COMBUSTÍVEIS - GASOLINA E ÁLCOOL COMBUSTÍVEL	29
2.1 A GASOLINA	29
2.2 O ÁLCOOL	30
2.3 OS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA GASOLINA.....	32
2.4 OS PARÂMETROS DE QUALIDADE DO ÁLCOOL COMBUSTÍVEL.....	33
2.5 A ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS	34
2.6 OS MÉTODOS PARA CONTROLE DE QUALIDADE DOS COMBUSTÍVEIS.....	37
2.6.1 Determinação dos parâmetros de qualidade das gasolinas	37
2.6.2 Técnicas alternativas para determinação de parâmetros de combustível.....	38
2.6.3 O uso da espectroscopia NIR na determinação dos parâmetros de qualidade dos combustíveis	40
2.6.4 Determinação de etanol na gasolina	42
2.6.5 Determinação de água em álcool combustível.....	43

2.6.6 Instrumentos dedicados para determinação do teor de etanol em gasolina.	44
CAPÍTULO 3	47
3.1 OBJETIVOS	49
CAPÍTULO 4	51
4. MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS	53
4.1 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE MISTURAS DE ÁGUA EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL (AEHC) E ETANOL EM GASOLINA	53
4.2 ESTUDO DO EFEITO DE TEMPERATURA NOS VALORES DE ABSORBÂNCIA	53
4.3 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS PARA MISTURAS DE ÁGUA EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E ETANOL EM GASOLINA	54
4.3.1 Obtenção de espectros de água em álcool combustível	54
4.3.2 Obtenção de espectros de gasolina	58
4.4 ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA	63
4.4.1 Estudo do efeito da temperatura para uma mistura de água em álcool combustível.	63
4.4.2 Estudo do efeito da temperatura para uma mistura de álcool e gasolina	65
CAPÍTULO 5	69
5. CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DO FOTÔMETRO	71
5.1 CONSTRUÇÃO DO FOTÔMETRO	71
5.1.1 Fontes de alimentação	71
5.1.2 Fonte de radiação	71
5.1.3 Detectores	72
5.1.4 Circuito eletrônico do fotômetro	73
5.1.4.1 Empregando detector de PbS	73
5.1.4.2 Detector de GaInAs	74
5.1.5 Elemento monocromador - Filtro de interferência	75
5.1.6 Configuração da cela de medida	75
5.1.6.1 Fotômetro baseado em cela de medida de face plana (cubeta)	75
5.1.6.2 Fotômetro baseado em cela cilíndrica	76
5.1.7 Transdutores de saída	78
5.7.1.1 Microcomputador	78

5.1.7.2	Transdutor de saída baseado em LEDs	78
5.1.7.3	Controlador PIC 16F877A	79
5.2	ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DO INSTRUMENTO.....	80
5.2.1	Avaliação da frequência de pulsação da fonte de radiação (lâmpada de tungstênio)	80
5.2.2	Avaliação da estabilidade da linha se base do fotômetro	81
5.2.2.1	Estabilidade da linha de base em função do tempo.....	81
5.2.2.2	Estabilidade da linha de base do sistema operando em regime de fluxo.....	81
5.2.2.3	Estabilidade da linha de base em função da tensão de alimentação da fonte de radiação.....	82
5.3	AVALIAÇÃO DO INSTRUMENTO.....	83
5.3.1	Estudo da repetibilidade na determinação do teor de álcool em AEHC e gasolina de amostras comerciais.....	83
5.3.2	Avaliação do comportamento de resposta do fotômetro frente a alteração na matriz de Gasolina.....	83
5.4	DETERMINAÇÃO DE ÁGUA EM ÁLCOOL E ETANOL EM GASOLINA EM AMOSTRAS COMERCIAIS DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E GASOLINA	84
CAPÍTULO 6		86
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
6.1	DESENVOLVIMENTO DO FOTÔMETRO.....	88
6.1.1	Fontes de alimentação.....	88
6.1.2	Avaliação da frequência de pulsação da lâmpada.....	88
6.1.3	Estudo da avaliação inicial dos detectores.....	91
6.1.4	Transdutores de saída.....	96
6.1.5	Montagem do fotômetro utilizando detector fotoresistivo de PbS.	99
6.2	AVALIAÇÃO DO FOTÔMETRO BASEADO NO DETECTOR FOTORESISTIVO.....	103
6.3	MONTAGEM DO FOTÔMETRO UTILIZANDO O FOTODIODO.....	106
6.3.1	Verificação da estabilidade da linha de base em função do tempo.....	106
6.3.2	Avaliação do emprego de um detector de referência.....	107
6.3.3	Avaliação do fotômetro de feixe simples e da cela de medida empregando como detector o fotodiodo de InGaAs.....	108
6.4	ESTUDO DA MUDANÇA DE MATRIZ NA DETERMINAÇÃO DE ÁGUA EM ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E DETERMINAÇÃO DE ETANOL EM GASOLINA	114

6.4.1 Alteração da composição do combustível	114
6.4.2 Estudo da mudança de matriz na determinação de água em álcool combustível e determinação de etanol em gasolina.....	115
6.5 AVALIAÇÃO DO FOTÔMETRO EM AMOSTRAS COMERCIAIS DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E GASOLINA.....	116
6.5.1 Determinação do teor alcoólico em Álcool Combustível Hidratado Carburante(AEHC).....	116
6.5.1.1 Fotômetro operando com lâmpada de tungstênio de 6 W	116
6.5.1.2 Fotômetro operando com lâmpada de tungstênio de 20 W	118
6.6 DETERMINAÇÃO DE ETANOL EM GASOLINA	121
CAPÍTULO 7	126
7. CONCLUSÕES.....	128
CAPÍTULO 8	131
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
ANEXOS	131
ANEXO 1	123
ANEXO 2	124
ANEXO 3	129
ANEXO 4.....	130
ANEXO 5	131

Capítulo 1
Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1 A Luz

A luz é uma radiação eletromagnética formada por um campo elétrico e um campo magnético oscilando em planos perpendiculares entre si e perpendiculares à direção do deslocamento (Figura 1.1). No vácuo, a sua velocidade (c) é constante e pode se expressar a seguinte relação:

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (1)$$

Onde $h = 6,62608 \times 10^{-34}$ J.s (constante de Plank), $c = 3,00 \times 10^8$ m.s⁻¹ (velocidade da luz) e λ = comprimento de onda da luz. ¹

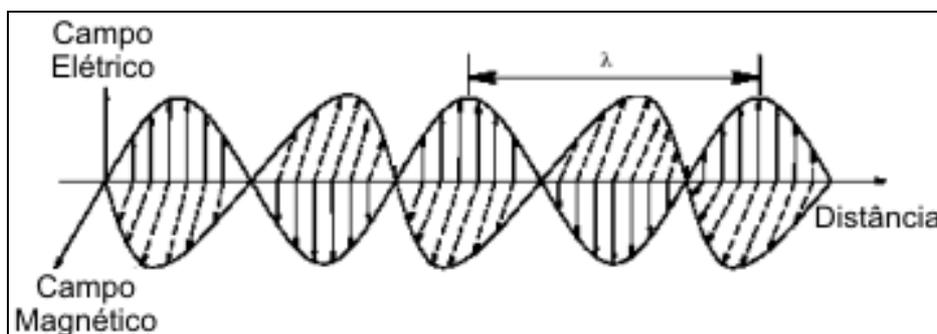


Figura 1.1: Representação dos campos elétricos e magnéticos da luz

O comprimento de onda (λ) definido como a distância entre dois máximos de amplitude (elétricos e magnéticos) consecutivos e a sua frequência (ν) são parâmetros que definem a radiação eletromagnética. O comprimento de onda pode variar de fentômetros a quilômetros formando um amplo espectro eletromagnético, que pode ser visualizado na Figura 1.2. ¹

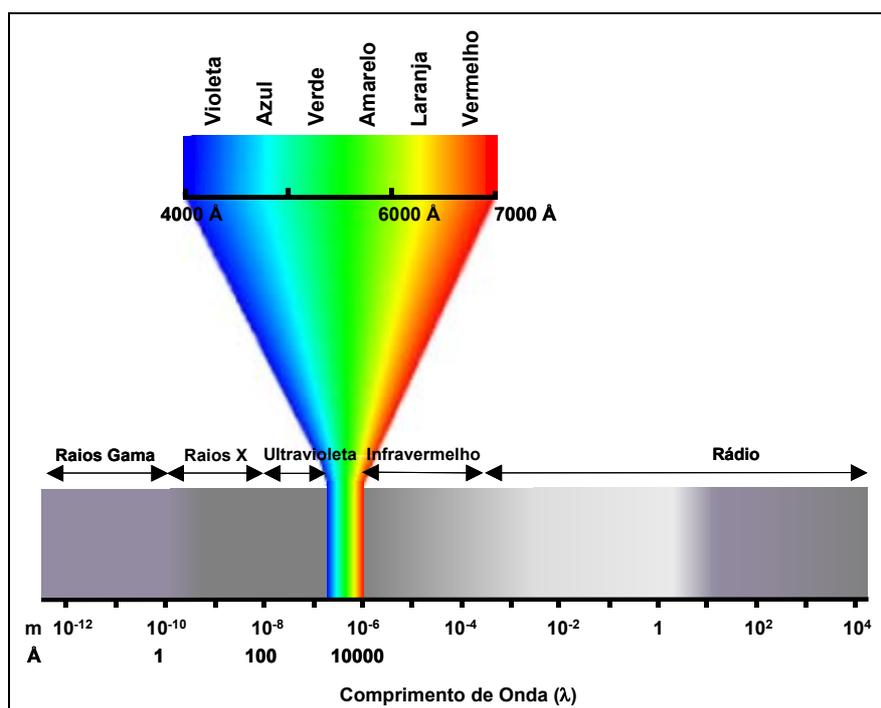


Figura 1.2: Espectro eletromagnético destacando os diversos componentes que formam a região visível.

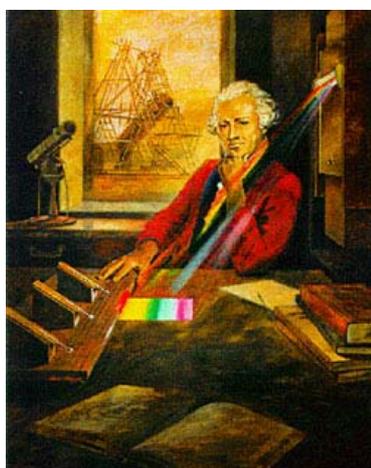
Dentre essa ampla faixa do espectro eletromagnético está localizada a região do infravermelho próximo, que será a região do espectro utilizada neste trabalho.

1.2 A Espectroscopia no Infravermelho Próximo

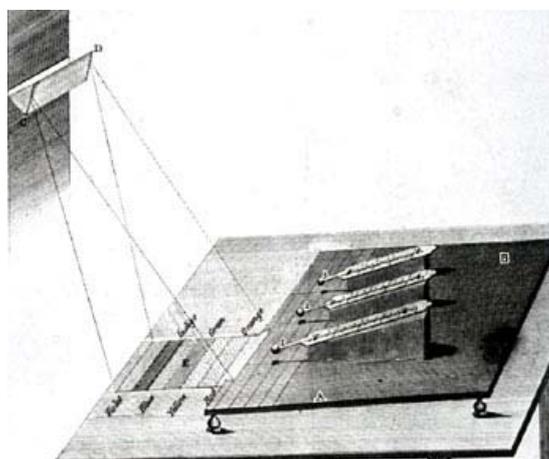
A Espectroscopia do Infravermelho Próximo (Near Infrared – NIR) é um tipo de espectroscopia vibracional que emprega fótons com energia entre $2,65 \times 10^{-19}$ a $7,96 \times 10^{-20}$ J, correspondendo a região de comprimento de onda entre 750 a 2500 nm (ou em número de onda: 13000 a 4000 cm^{-1}). Esta faixa de energia é suficiente para promover as moléculas de seu estado vibracional fundamental para outros estados excitados, porém a energia dos fótons nesta região é menor que os valores típicos para excitação de elétrons nas moléculas (exceto por alguns compostos de terras raras). O emprego da espectroscopia nessa região permite a obtenção de informações qualitativas e/ou quantitativas da interação da radiação sobre a matéria em estudo.¹

Os métodos analíticos resultantes do uso da espectroscopia no infravermelho próximo apresentam características como: alta velocidade na obtenção dos dados analíticos, não são destrutivos ou invasivos, possuem alta penetração do feixe de radiação, apropriado para uso *in line* e *on line*, aplicação quase que universal (muitas espécies contém ligações C-H, N-H, S-H ou O-H), e exige pouco ou nenhum preparo da mostra.¹

A radiação na região do infravermelho próximo foi descoberta pelo cientista inglês, alemão de nascimento, Frederick William Herschel em 1800 (Figura 1.3 A). Herschel estava fazendo um experimento para descobrir qual a contribuição individual das cores provenientes da decomposição da luz branca no aumento da temperatura. Ao contrário do senso comum, ele continuou observando o que acontecia com a temperatura colocando o termômetro além do espectro da luz visível. Surpreendentemente, ele verificou que a temperatura aumentava. Herchel utilizava em seus experimentos termômetros de bulbo preto (inventado por Fahrenheit apenas alguns anos antes) e prismas de vidro que são transparentes à radiação NIR de menor comprimento de onda e publicou suas descobertas se referenciando a região dos *raios caloríficos* (Figura 1.3B). Esta região foi denominada mais tarde de *infravermelho*, usando o prefixo grego *infra* que significa abaixo.¹



A



B

Figura 1.3: A) Retrato de Willian Herschel (1738 a 1822) B) Experimento realizado por Willian Herchel para medir a temperatura de cada cor do espectro

Apesar da região do infravermelho próximo ter sido descoberta antes da região do infravermelho médio, esta última foi a região do espectro que a ganhou maior atenção dos

espectroscopistas principalmente depois da publicação do trabalho de Coblenz em 1900, que após a obtenção de espectros de algumas substâncias puras verificou a possibilidade de identificação de grupos funcionais orgânicos.¹

Enquanto a espectroscopia do infravermelho médio ganhou muita aceitação, a espectroscopia NIR foi negligenciada pelos espectroscopistas, que por muito tempo não conseguiram encontrar atrativos na informação fornecida por estes espectros, principalmente por serem largos, com bandas superpostas e de fraca absorção.

De 1930 a 1980 o número total de artigos publicados sobre a região do infravermelho próximo foi de aproximadamente 255 trabalhos, enquanto que na década seguinte este número superou o número de 1000 trabalhos publicados. Atualmente o número de publicações empregando a técnica de NIR é certamente superior a 15000 trabalhos, o que demonstra a sua grande aceitação nos trabalhos atuais de pesquisa.

Isso pode ser observado através das diversas áreas de aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo.

- Agricultura: determinação de óleo, água, proteína, gordura e açúcar em vários tipos de grãos.
- Indústria alimentícia: controle de homogeneidade em maionese, determinação de gordura e umidade em queijos.
- Indústria petroquímica: determinação da composição da matéria prima e de derivados do petróleo
- Indústria de papel: determinação de lignina, graxas, resinas e umidade.
- Indústria de polímeros: determinação do número de hidroxilas, acidez, comprimento e ramificação de cadeias, grau de insaturação, identificação de material para reciclagem.
- Indústria farmacêutica: determinação de tamanho de partículas, identificação de medicamentos falsificados.
- Estudos biológicos e médicos: interações água-proteína, determinação de crescimento bacteriológico em compostos estéreis, determinação de açúcar e oxigênio em sangue.
- Indústria de tensoativos: determinação do grau de etoxilação, pH, porcentagem ativa, viscosidade.

Uma revisão bem detalhada pode ser encontrada no trabalho de McClure², que mostra a potencialidade do emprego da espectroscopia no infravermelho próximo nas mais diversas áreas. Outras aplicações também podem ser encontradas nos trabalhos de Workman³, Guchardi e Pasquini⁴

1.3 A Teoria da espectroscopia vibracional do infravermelho próximo

O espectro na região do infravermelho próximo se origina principalmente devido à transformação da energia da radiação absorvida em energia vibracional das moléculas, promovendo movimentos que alteram os comprimentos e ângulos das ligações. Embora muitos métodos e aplicações analíticas sejam desenvolvidos empiricamente, o conhecimento da teoria da espectroscopia vibracional permite uma melhor compreensão dos fenômenos de absorção que ocorrem nos comprimentos de onda mais importantes presentes no espectro.^{5,6}

1.3.1 Molécula Diatômica – O oscilador harmônico

O modelo mais simples para representar o movimento de vibração de um sistema diatômico é o modelo do oscilador harmônico. Neste modelo uma molécula pode ser representada por duas massas ou esferas pontuais unidas por uma mola (Figura 1.4) com uma constante de força k . A energia potencial (V) pode ser calculada pela equação:

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2)$$

Onde r é a distância entre os núcleos dos átomos que formam a molécula, r_e é a distância interatômica de equilíbrio e $x = (r - r_e)$.^{5,6}

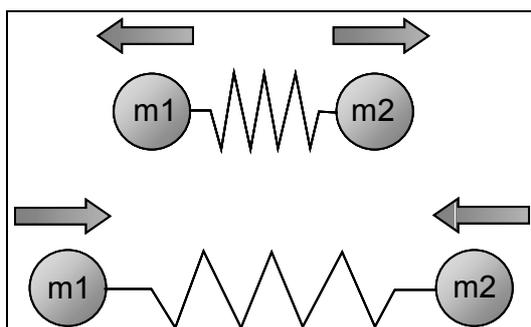


Figura 1.4: Duas massas pontuais unidas por uma mola representando um oscilador diatômico

A Figura 1.5 mostra a variação da energia potencial em função da distância internuclear. O mínimo da energia se encontra em r_e .^{5,6}

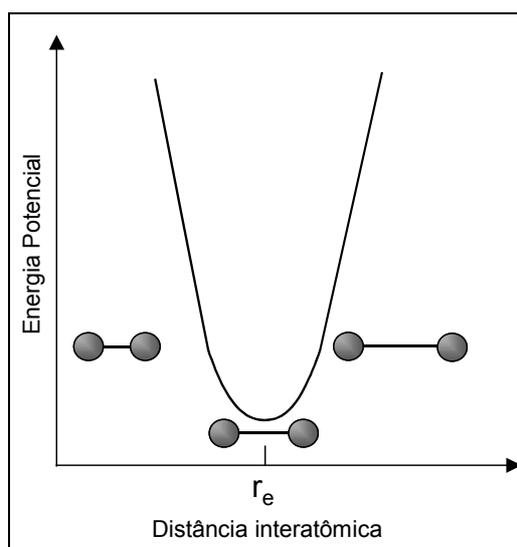


Figura 1.5: Variação da energia potencial em função da distância entre os átomos em um oscilador harmônico

A frequência de vibração (f), para o sistema diatômico, pode ser representada pela equação abaixo:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

Onde μ é a massa reduzida expressa pela equação:

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad (4)$$

Onde m_1 e m_2 são as massas pontuais dos respectivos átomos.

Um tratamento quântico para o sistema mostra que a energia do sistema é dada em níveis discretos, que podem ser representados pela equação: ^{5,6}

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (5)$$

Onde $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ é o número quântico vibracional

Os níveis de energia $G(v)$ expressos em números de onda (cm^{-1}) podem ser calculados pela equação: v

$$G(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = w\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (6)$$

Onde $w = \frac{1}{\lambda}$ e λ é o comprimento de onda.

A Figura 1.6 ilustra a representação dos níveis de energia vibracional na molécula, com um espaçamento igual de energia entre os níveis. ^{5,6}

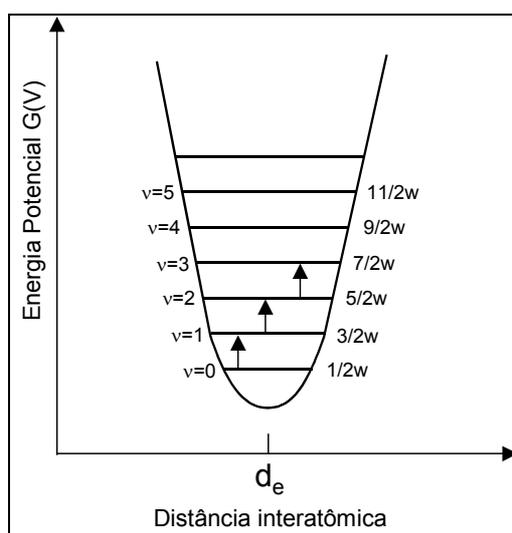


Figura 1.6: Níveis de energia vibracional para o modelo do oscilador harmônico, onde d_e representa a distância de equilíbrio entre dos átomos

Nem todas as transições vibracionais são ativas no infravermelho. A regra de seleção que mostra se uma transição pode ser ativa ou não, pode ser deduzida pelo momento de transição representado pela equação:^{5,6}

$$P_{v'' \rightarrow v'} = \int \Psi^{*v'} \epsilon \Psi^{v''} d\tau \quad (7)$$

Onde $\psi_{v'}$ e $\psi_{v''}$ são, respectivamente, as funções de onda dos estados v' e v'' (O asterisco indica o complexo conjugado de $\psi_{v'}$) e $d\tau$ representa o afastamento da distância internuclear de equilíbrio. O termo ϵ representa o momento de dipolo, que pode ser calculado com uma função linear de x para pequenas perturbações próximas a região de equilíbrio, de acordo com a equação:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \left(\frac{d\epsilon}{dx} \right)_e x \quad (8)$$

Onde ϵ_0 é o momento de dipolo na distância de equilíbrio entre os átomos.

O momento de transição de $v'' \rightarrow v'$ pode ser calculado pela substituição das funções de onda apropriadas e o momento de dipolo na equação 8. As transições são ativas quando o momento de transição tem valor diferente de zero e isso ocorre se a vibração é acompanhada por uma variação no momento de dipolo. Por esta razão, moléculas diatômicas homonucleares (O_2 , N_2 ,...) não apresentam transições ativas no infravermelho.

Utilizando-se ainda a aproximação do oscilador harmônico, uma outra restrição quântica é a variação do número quântico vibracional que muda apenas em uma unidade ($\Delta v = \pm 1$). Uma vez que os níveis de vibração são igualmente espaçados, apenas um único pico de absorção deveria ser observado para uma certa vibração molecular, de acordo com a Figura 1.7.^{5,6}

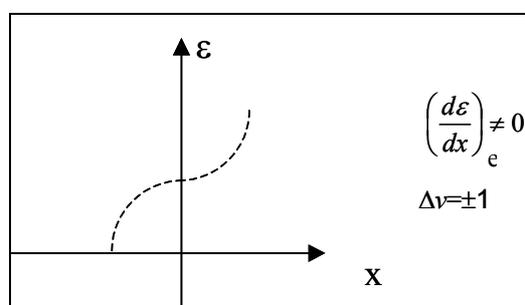


Figura 1.7: Condições para uma vibração ser ativa no infravermelho para o modelo harmônico

Pela distribuição de Boltzmann (Equação 9), a maioria das moléculas na temperatura ambiente está no nível vibracional $\nu = 0$. Desta forma, a transição $\nu=0 \rightarrow \nu=1$, chamada de transição fundamental ou 1º harmônico, é a transição predominante na região do espectro do infravermelho.^{3,5}

$$\frac{n_{\nu'}}{n_{\nu}} = \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{vib}}}{kT}\right) \quad (9)$$

Onde $n_{\nu'}$ é o número de moléculas no nível vibracional ν' e $k = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ (constante de Boltzmann) e T é a temperatura em Kelvin.

As outras transições permitidas como $\nu=1 \rightarrow \nu=2$, $\nu=2 \rightarrow \nu=3$, chamadas bandas quentes, têm origem em níveis vibracionais excitados ($\nu \neq 0$) e correspondem às bandas com intensidade muito menor que a fundamental, pois a população de moléculas nos níveis excitados diminui com o aumento do número quântico. Para o modelo de oscilador harmônico, as transições permitidas têm o mesmo número de onda que a transição fundamental.^{3,5}

1.3.2 Molécula Diatômica – Oscilador Anarmônico

O oscilador harmônico, entretanto, não consegue explicar duas observações experimentais. Primeiro o fato das bandas quentes não terem exatamente o mesmo número de onda da transição fundamental, mostrando que os níveis de energia não são igualmente espaçados. Outras observações experimentais que o modelo não consegue explicar são as transições de harmônicos superiores (*overtones*), como as de $\nu=0$ para $\nu = 2, 3, 4, \dots$, ou seja, transições não-permitidas.⁵

O primeiro efeito é chamado de anarmonicidade mecânica, que pode ser modelado pela adição do componente cúbico e de ordens superiores à expressão da energia potencial, de acordo com a equação 10.

$$V = \frac{1}{2}kx^2 + k'x^3 + \dots \quad (10)$$

Onde $k \gg k'$

A expressão acima é utilizada na equação de Schrödinger para calcular níveis de energia de um oscilador anarmônico. A solução obtida pode ser expressa pela relação:

$$G(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = w\left(v + \frac{1}{2}\right) - wx_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (11)$$

Onde x_e é a constante de anarmonicidade.

Diferente do oscilador harmônico, os níveis de energia não são igualmente espaçados e é prevista então uma energia de dissociação (onde a distância entre os dois átomos é muito grande e a ligação deixa de existir), que pode ser descrita pela equação de Morse.^{5,6}

$$V = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (12)$$

Onde D_e é a energia de dissociação da molécula. (Figura 1.8)

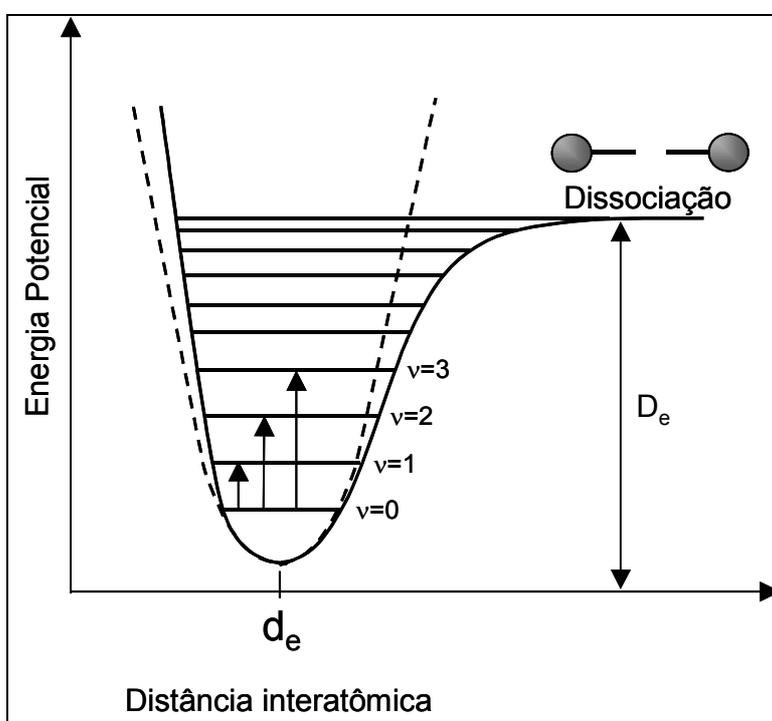


Figura 1.8: Níveis de energia vibracional para o modelo anarmônico

As transições dos harmônicos superiores que surgem nos espectros, transições que ocorrem entre níveis de energia que diferem em duas ou mais unidades no número quântico vibracional ($\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$) são chamados de anarmonicidade elétrica (Figura 1.8). Esse efeito é descrito pela adição de termos de ordem superior a expressão no momento de dipolo elétrico:

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)_e + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varepsilon}{dx^2} \right)_e x^2 + \dots \quad (13)$$

A Figura 1.9 mostra uma comparação entre as transições para o modelo harmônico e anarmônico. O número de onda onde ocorre a absorção dos anarmônicos de ordem superior não é exatamente 2, 3,... vezes superiores ao da transição fundamental. Nota-se também que as bandas quentes não tem a absorção com mesmo número de onda que a transição fundamental.^{5,6}

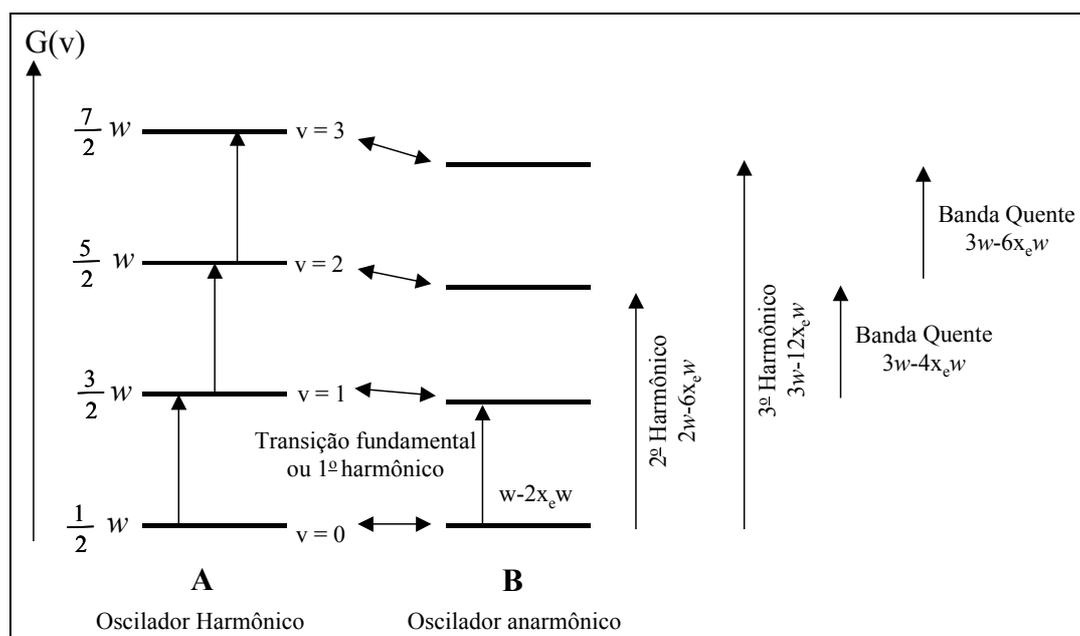


Figura 1.9: Representação dos níveis de energia vibracional e transições associadas para uma molécula diatômica, sendo em A representado os níveis de energia para o modelo do oscilador harmônico e em B esta representado os níveis de energia para o oscilador anarmônico.^{5,6}

1.3.3 Molécula Poliatômica – Oscilador harmônico

Uma molécula contendo N átomos tem $3N-6$ graus de liberdade vibracional ($3N - 5$ para moléculas lineares). O número de graus de liberdade vibracional corresponde ao número de vibrações fundamentais da molécula ou o número de diferentes modos normais de vibração. Um modo normal de vibração corresponde ao movimento em que todos os átomos das moléculas estão vibrando em fase com a mesma frequência mas com amplitudes diferentes.^{3,5}

Para uma aproximação harmônica a vibração molecular pode ser considerada com a superposição dos $3N-6$ modos normais. Considerando a molécula de SO_2 como exemplo

(triatômica e não linear) teremos 3 modos normais, e os níveis vibracionais são expressos pela equação.

$$G(v_1, v_2, v_3) = \frac{E(v_1, v_2, v_3)}{hc} = w_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + w_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + w_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) \quad (14)$$

Onde v_1, v_2, v_3 são os números quânticos vibracionais e w_1, w_2 e w_3 os números de onda das transições fundamentais.

Para $v_1=0, v_2=0, v_3=0$ temos o estado fundamental vibracional de menor energia possível, que pode ser visualizado na equação:

$$G(0,0,0) = \frac{1}{2} w_1 + \frac{1}{2} w_2 + \frac{1}{2} w_3 \quad (15)$$

A variação de energia entre um estado vibracional qualquer $G(v_1, v_2, v_3)$ e o fundamental é fornecida pela equação.

$$\Delta G = w_1 v_1 + w_2 v_2 + w_3 v_3 \quad (16)$$

Devido a restrição harmônica, tem-se que a variação para cada número quântico deve ser apenas de uma unidade ($\Delta v_1 = \pm 1, \Delta v_2 = \pm 2, \Delta v_3 = \pm 3$). Sendo assim somente as transições fundamentais são permitidas, mas para serem ativas devem apresentar variação no momento de dipolo elétrico.⁵

Outro fator que precisa ser considerado em uma molécula poliatômica é a presença de modos de vibração degenerados, isto é, modos de vibração que apresentam o mesmo número de onda como, por exemplo, um duplete quando para dois modos de vibração $w_a = w_b$, um tripleto para três, $w_a = w_b = w_c$ e assim sucessivamente. A degenerescência aumenta com o aumento do grau de simetria da molécula.^{5,6}

Devido aos efeitos da anarmonicidade, neste caso do SO_2 (molécula poliatômica), a energia vibracional não é apenas a soma simples dos termos correspondentes aos modos de vibração normais, mas contém termos cruzados com números quânticos vibracionais de duas ou mais vibrações normais. Para um caso mais geral, podemos calcular a energia vibracional pela seguinte equação:

$$G(v_1, v_2, \dots) = \sum w_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} X_{ik} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_k + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (17)$$

Para o caso das moléculas diatômicas, se a anarmonicidade da vibração é levada em consideração, harmônicos superiores (transições com $\Delta v_i > 1$) e bandas de combinação (transições com $\Sigma \Delta v_i > 1$) podem ocorrer, entretanto essas transições têm uma intensidade muito menor que a transição fundamental. A anarmonicidade é quase desprezível, com exceção de vibrações com grandes amplitudes de deslocamento dos núcleos (geralmente presentes em ligações com hidrogênio).^{5,6}

Harmônicos superiores e bandas de combinação para os quais $\Delta v_i = 2$ ou $\Sigma \Delta v_i = 2$, chamados também de binários, têm intensidade maior que os ternários ($\Delta v_i = 3$ ou $\Sigma \Delta v_i = 3$), que tem maior intensidade que os quaternários e assim sucessivamente.

A Figura 1.10 apresenta os níveis vibracionais das moléculas de SO_2 , sendo que w_1 representa o estiramento simétrico, w_2 representa a deformação angular e w_3 o estiramento assimétrico.⁵

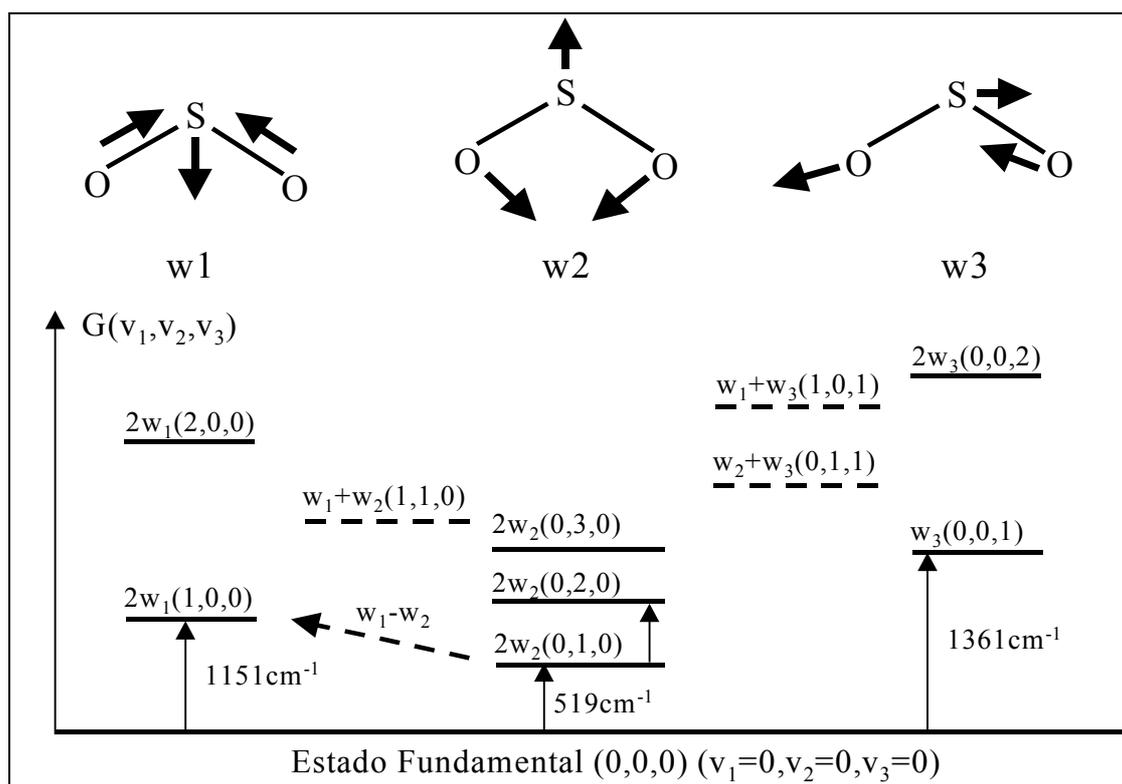


Figura 1.10: Representação dos níveis vibracionais para a molécula de SO_2 .^{5,6}

Outro fenômeno que pode ser observado no espectro na região do infravermelho próximo é a ressonância de Fermi, que ocorre se dois níveis vibracionais (fundamentais ou harmônicos superiores ou bandas de combinação) têm a mesma simetria e apresentam energias muito próximas, o que resulta no desdobramento em duas bandas de absorção, uma com energia maior e outra com energia menor que a esperada. Um exemplo deste efeito pode ser encontrado no espectro do CO₂ onde o segundo harmônico da deformação angular (7496 nm, 1334 cm⁻¹) tem uma energia próxima ao estiramento 7494 nm. Devido ao fenômeno da ressonância, observa-se uma banda de absorção em 7782 nm (1285 cm⁻¹) e outra em 7205 nm (1388 cm⁻¹).^{5,6}

1.3.4 A interpretação das bandas espectrais

Para que a espectroscopia na região do infravermelho próximo possa ser utilizada em análises qualitativas e quantitativas é importante a interpretação e o conhecimento sobre as bandas espectrais nessa região do espectro.

Os sobretons e bandas de combinação são as características mais importantes na espectroscopia NIR, sendo que devido à anarmonicidade são observadas a ocorrência e as propriedades espectrais (frequência, intensidade) das bandas de absorção. Ligações químicas formadas por átomos de hidrogênio ou átomos mais leves são as que apresentam maior anarmonicidade.^{5,6}

Essa região do espectro é dominada pelas absorções associadas a grupos funcionais XH_n (onde X = C, S, N, O). Essas absorções surgem de sobretons provenientes das bandas fundamentais superiores ou bandas de combinação envolvendo estiramentos simétricos e/ou assimétricos e deformação destes grupos.

A identificação espectral e aplicações analíticas já foram amplamente discutidas na literatura, podendo ser encontradas nas publicações de Weyer⁶ ou Workman⁵. O diagrama apresentado por Goddu e Delker⁷ (Figura 1.11 e Anexo 1) contém as correlações entre a absorção dos grupos funcionais e o comprimento de onda que são observados na região NIR.^{5,6}

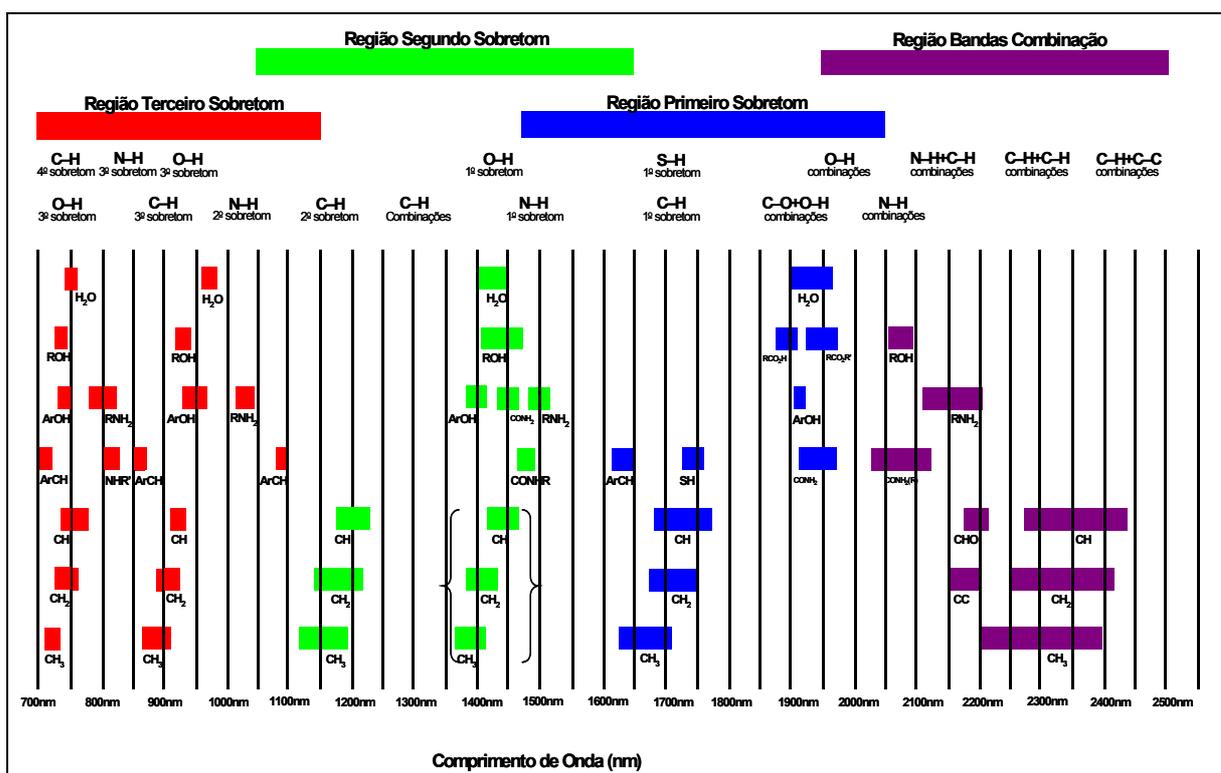


Figura 1.11: Diagrama de frequências de grupos funcionais no infravermelho próximo

1.3.4.1 Absorções de ligações C-H

Em hidrocarbonetos alifáticos, o primeiro conjunto de bandas de combinação ocorre na região entre 2000 e 2400 nm, sendo que os primeiros sobretons ficam localizados entre 1600 e 1800 nm e os segundos sobretons estão na região compreendida entre 1000 e 1200 nm.⁸

Grupos C-H olefinicos apresentam bandas características como 1620 nm e 2100 nm para o grupo vinila, 1180, 1680, 2150 e 2190 nm para compostos olefinicos com isomeria *cis* enquanto que C-H aromático apresentam seu primeiro e segundo sobretons localizados em 1685 e 1143 nm, respectivamente.

A absorção dos estiramentos C-H, em muitas classes de compostos oxigenados permite a caracterização de uma série de compostos, incluindo os epóxidos, aldeídos e formaldeídos. Os epóxidos terminais apresentam duas largas bandas em 1650 nm e 2200 nm, correspondentes ao primeiro sobreton dos estiramentos do hidrogênio do grupo metileno e uma combinação dos estiramentos C-H e deformações do grupo CH₂. A banda

da região de 2200 nm em particular permite quantificar epóxidos e/ou grupos vinílicos em alguns monômeros⁸

Outras bandas de absorção de interesse analítico são resultantes da combinação das bandas de absorção dos estiramentos das ligações C–H e C=O. Os aldeídos apresentam duas bandas de combinação em 2210 nm e 2250 nm devido a interação dos estiramentos assimétricos e simétricos com o estiramento C=O.⁸

1.3.4.2 Absorções de ligações O–H

O primeiro e segundo sobretons de estiramento da ligação O–H que ocorrem em álcoois e fenóis estão na região entre 1400 e 1000 nm respectivamente, enquanto as bandas de combinação surgem próximas a 2000 nm.⁶

Os álcoois primários apresentam o primeiro sobretom em 2740nm (ν), 2 ν entre 1397 e 1501 nm, 3 ν entre 940 e 1050 nm e 4 ν entre 712 e 822 nm. Já os álcoois secundários exibem ν em 2762 nm, 2 ν entre 1408 e 1519, 3 ν entre 948 e 1058nm e 4 ν entre 718 e 828 nm. Os álcoois terciários mostram o ν em 2770 nm, 2 ν entre 1412 e 1519 nm, 3 ν entre 951 e 1061 nm e 4 ν entre 720 e 831 nm⁸

As bandas referentes ao O–H da água aparecem em 1940 nm (bandas de combinação) e em 1440 nm (primeiro sobretom do estiramento O–H), sendo muito úteis para a determinação de água em vários tipos de amostra.

Outra grande aplicação da técnica NIR é a análise da superfície de sílicas, determinando as propriedades destas pelo estudo dos grupos silanóis e como estes estão distribuídos.⁸

1.3.4.3 Absorções de ligações N–H

Os sobretons de aminas aromáticas e alifáticas aparecem suficientemente separadas para permitir uma análise quantitativa. As bandas do primeiro sobretom ocorrem na região de 1500 nm e as bandas de combinação surgem na região de 2000 nm. Aminas secundárias apresentam apenas a banda referente ao primeiro sobretom e as aminas terciárias não apresentam bandas distintas na região do NIR.

Aminas aromáticas apresentam uma banda de combinação em 1972 nm, o primeiro sobretom de estiramento assimétrico e simétrico próximo a 1496 e 1492 nm e o segundo sobretom simétrico na região de 1020 nm. A banda de combinação na região de 1960 nm das bandas de combinação da ligação N-H e do movimento do tipo tesoura da ligação NH₂ são comumente empregadas para a preparação de fármacos.”⁸

1.3.5. A instrumentação ¹

Um espectrofotômetro NIR pode ser montado empregando os mesmos componentes que os instrumentos que trabalham na região do UV-Visível. Estes instrumentos podem ser constituídos de uma ou mais fontes de radiação, seletores de comprimento de onda, recipientes para amostra, detectores de radiação, processadores de sinal e transdutores de saída.

A fonte de radiação mais empregada nestes espectrofotômetros é a lâmpada de filamento de tungstênio, que emite radiação na região entre 500 a 2500 nm (do visível ao infravermelho próximo).

As celas para amostras utilizadas nos espectrofotômetros NIR podem ser de vidro de borosilicato ou quartzo, pois ocorre pouca interferência destes materiais nessa região. Devido a isso, não existe a necessidade do uso de materiais como NaCl ou KBr que são muito sensíveis à umidade do ambiente e são empregadas em espectrofotômetros que trabalham na região do infravermelho médio. Para evitar este problema, alguns espectrofotômetros que operam no MIR utilizam matérias com ZnSe, porém o seu alto custo é o principal inconveniente.

Outra característica importante que confere maior robustez aos instrumentos que trabalham nessa região é o fato de que alguns modelos podem operar sem partes ópticas móveis empregando os filtros óptico-acústicos sintonizáveis evitando assim desgaste mecânico.

Os detectores mais frequentemente utilizados são baseados em semicondutores de PbS ou InGaAs. Estes devem apresentar alta sensibilidade e alta velocidade de resposta. Quando acoplados a fontes de radiação de alta potência, como lâmpadas de tungstênio ou

halógenas, esses detectores fornecem uma alta relação sinal/ruído, compensando as baixas intensidades das bandas de absorção na região do infravermelho próximo.

Uma classificação dos instrumentos modernos que trabalham na região do NIR pode ser realizada em função da tecnologia empregada para seleção do comprimento de onda, podendo ser classificadas como instrumentos baseados em filtros, LEDs, dispositivos dispersivos ou interferométricos. A Figura 1.12 ilustra a classificação dos instrumentos NIR de acordo com suas características.⁸

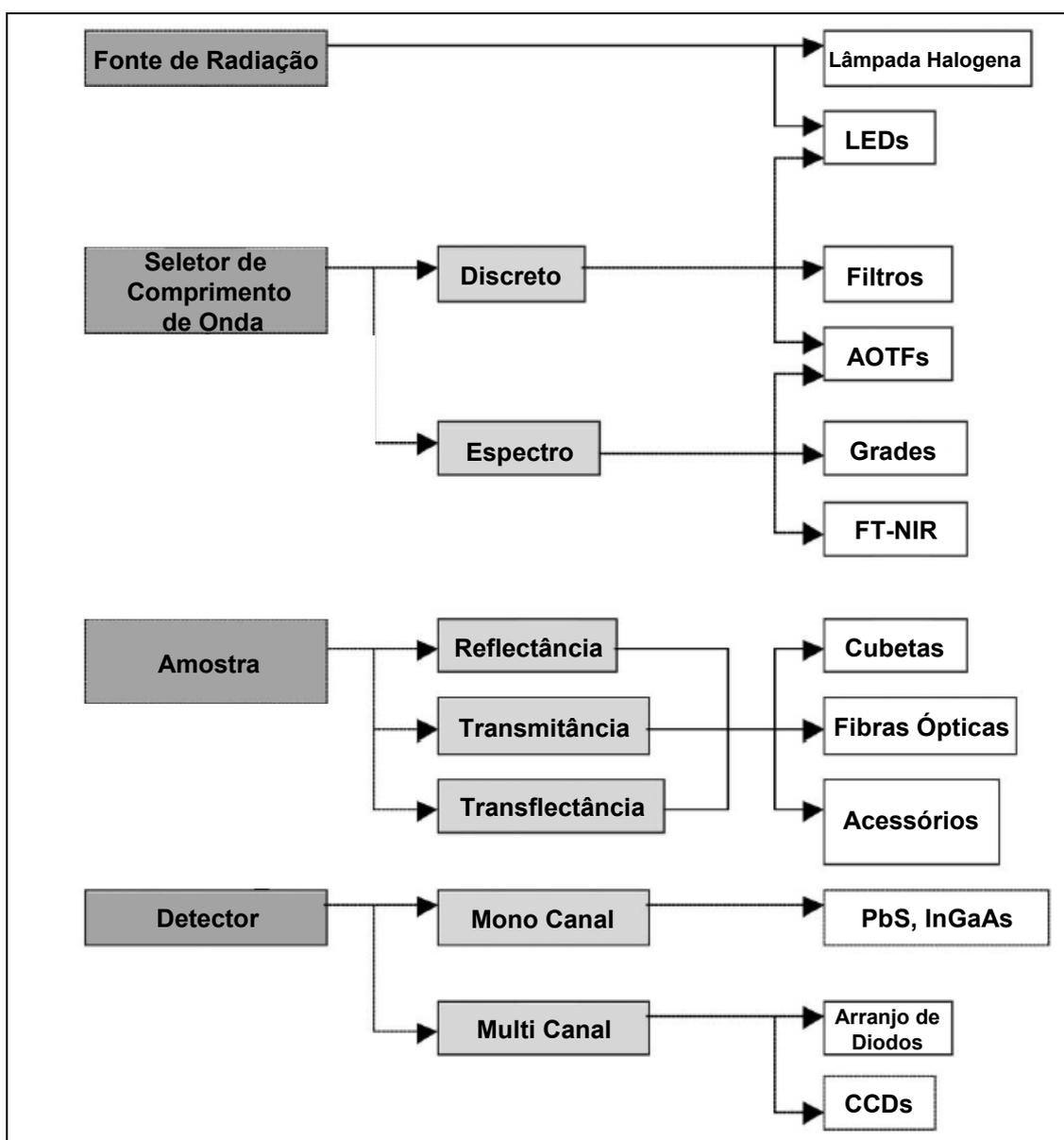


Figura 1.12: Principais componentes empregados em um espectrofotômetro NIR.⁹

1.3.5.1 Filtros de interferência

Os filtros interferométricos são dispositivos que promovem uma interferência óptica na radiação incidente provendo bandas com larguras relativamente estreitas.

Filtros de interferência são constituídos de um camada de um composto dielétrico (freqüentemente CaF_2 ou MgF_2) que ficam dispostos entre 2 filmes metálicos semi-transparentes. Esta camada é então colocada entre 2 camadas de vidro ou outro material transparente para evitar problemas com a umidade (Figura 1.13).

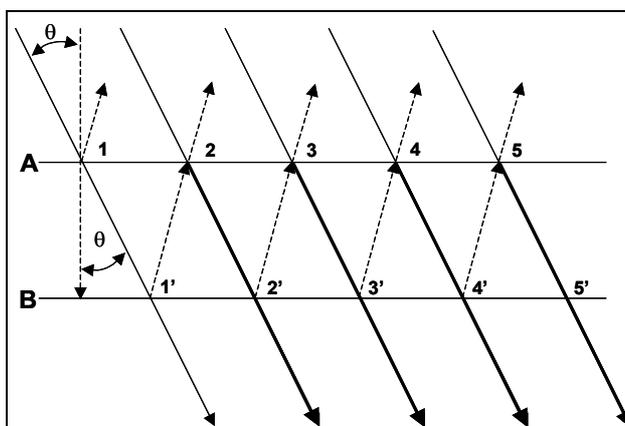


Figura 1.13: Esquema ilustrando as condições para uma interferência construtiva na transmissão da radiação que passa por um filtro de interferência, onda A e B são filmes metálicos semitransparentes.

A radiação atinge a superfície com um ângulo θ . No ponto 1 a radiação é parcialmente refletida e parcialmente transmitida para o ponto 1', onde a reflexão e transmissão da radiação se repetem. O mesmo processo se repete na região 2,2', 3,3' e assim sucessivamente.

O reforço ocorre no ponto onde a distância percorrida pelo feixe refletido em 1' precisa ser um múltiplo do comprimento de onda λ' . Como a distância entre as 2 superfícies A e B (espessura do dielétrico) pode ser expressa pela relação $\frac{t}{\cos\theta}$, onde t é a espessura do dielétrico, a condição para o reforço é dada por $n \times \lambda' = \frac{2 \times t}{\cos\theta}$ onde n é um número inteiro. Se aproximarmos θ para 0, o $\cos\theta \cong 1$, e a equação se simplifica em

$n \times \lambda' = 2 \times t$, sendo λ' o comprimento de onda da radiação que passa pelo dielétrico. O comprimento de onda correspondente no ar é dado por: $\lambda = \lambda' \times n$ onde n é o índice de refração do dielétrico. Com isso os comprimentos de onda que passam pelo filtro são expressos por: $\lambda = \frac{2 \times t \times n}{N}$, onde N é a ordem de interferência. As camadas de filme metálico no filtro são selecionadas para transmitir tudo menos uma das bandas reforçadas; a transmissão da radiação fica restrita a ordem 1 ($N=1$).

A Figura 1.14 ilustra o espectro de transmissão de um filtro de interferência. A caracterização dos filtros é feita de acordo com seus picos de transmitância, quantidade da radiação incidente transmitida e a largura da banda a meia altura.¹⁰

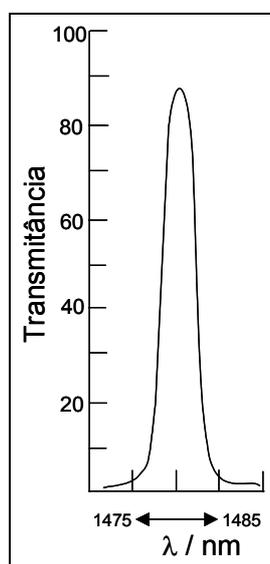


Figura 1.14: Exemplo de um espectro de transmitância de um filtro interferométrico¹⁰

Filtros de interferência com largura variável baseados na variação da camada elétrica utilizando cristais piezoelétricos são descritos na literatura por Saito e Furukawa¹¹. Embora esses dispositivos não funcionem na região do infravermelho próximo, é possível que no futuro esses dispositivos estejam disponíveis para se trabalhar nessa região, levando a uma nova geração de instrumentos mais robustos, portáteis e de rápida varredura.

Instrumentos que fazem uso de filtros de interferência são encontrados em instrumentos dedicados. Como exemplo, é possível citar o trabalho de Morimoto *et alii*¹² que desenvolveram um instrumento para determinação de proteínas em misturas de

açúcares e proteínas, empregando para isso um instrumento com detector de PbS e 3 filtros de interferência, que são trocados pelo instrumento com um motor de passo. Foi incorporado também ao sistema um microcontrolador para que o instrumento pudesse ser operado com ou sem auxílio de um microcomputador. A escolha dos filtros foi baseada em um estudo preliminar a partir de espectros de misturas de proteína/açúcar, a partir do qual a região de 1700 nm foi escolhida por apresentar maior linearidade do sinal em relação os componentes da mistura e para evitar interferência devido a interações entre óleo/proteína observadas em regiões mais afastadas do espectro. Os resultados obtidos com instrumento apresentaram um coeficiente de variação de aproximadamente de 6,3 % com os valores obtidos para as amostras.

McClure¹³ discute as tendências do uso e desenvolvimento de aparelhos dedicados trabalhando na região do NIR, apresentando instrumentos para determinar nicotina e umidade em tabaco, baunilha em essências, clorofila em plantas e umidade em papel.

1.3.5.2 Instrumentos baseados em LEDs

A tendência de diminuir o tamanho dos instrumentos para que possam ser utilizados em campo fez com que o uso de diodos emissores de luz (Light Emission Diodes – LEDs) aumentassem muito nos instrumentos ópticos. LEDs comerciais produzem radiação no infravermelho próximo com largura de banda entre 30 e 50 nm, disponíveis em quase todo o espectro. Os instrumentos podem empregar um ou mais LEDs como fontes de radiação ou serem utilizados como fonte de radiação policromática estável, dispersa depois por dispositivos monocromadores. Malinen et alii¹⁴ apresentaram um espectrofotômetro baseado em um arranjo de LEDs e uma grade de difração, cobrindo a região entre 832 a 1048 nm com 32 LEDs. O instrumento pode operar em temperaturas entre 5°C e 50°C utilizando para isso um controle da temperatura com um Peltier. O detector empregado no instrumento foi um diodo de silício que apresenta baixo ruído. O instrumento pode ser empregado tanto na análise de alimentos, como na agricultura ou na indústria petroquímica. O uso de LEDs promoveu o surgimento de aparelhos de baixo custo e portáteis para aplicações específicas em campo.

1.3.5.3 Instrumentos baseados em filtros óptico-acústicos

Os instrumentos baseados em filtros óptico-acústicos sintonizáveis (Acoustic-Optical Tunable Filters-AOTFs) nos espectrofotômetros modernos permitem a construção de aparelhos sem partes móveis, com alta velocidade de varredura e permitem o acesso aleatório a qualquer comprimento de onda, sendo que em alguns casos a velocidade de varredura é limitada pelo tempo de resposta do detector. Guchardi e Pasquini¹⁵ construíram e avaliaram um espectrofotômetro de duplo feixe baseado nessa tecnologia, que permitia uma varredura do espectro nas regiões entre 800-1600 nm ou 1500-2400 nm. O instrumento apresentava dois detectores refrigerados de InAs para comparação dos dois feixes monocromáticos produzidos pela AOTF. O instrumento foi avaliado na determinação de água em etanol, para o qual foram observados nos espectros de absorvância obtidos uma forte banda de absorção na região de 1445 nm e uma outra em 1929 nm. Nesta determinação obteve-se um erro relativo de 0,07% na faixa de concentração entre 0,2 e 10 % (m/m) de água em etanol.

Os AOTFs são compostos por um transdutor, constituído de material piezoelétrico (LiNbO_3), que recebe um sinal elétrico de rádio-frequência e o transforma em onda acústica e um corpo constituído de um cristal de TeO_2 cortado em um ângulo apropriado, por onde a onda acústica se propaga, e atravessado por uma onda eletromagnética. A onda acústica produz uma variação periódica do índice de refração do cristal na frequência determinada pelo gerador de rádio-frequência (20 a 300 MHz). A interação da onda eletromagnética com a onda acústica faz com que os cristais refratem seletivamente uma estreita faixa de energia.

1.5.3.4 Instrumentos Dispersivos

Instrumentos dispersivos são instrumentos baseados em grades de difração e são os mais antigos tipos de monocromadores empregados na espectroscopia no infravermelho próximo, sendo responsáveis pelas pesquisas que consolidaram o uso desta região do espectro como ferramenta analítica.

Os instrumentos baseados em grades de difração apresentam a vantagem de apresentarem um custo relativamente baixo quando comparados a instrumentos modernos com outras tecnologias. A principal desvantagem do uso de instrumentos dispersivos é a

baixa velocidade de varredura do espectro e a precisão com respeito ao comprimento de onda, que se deteriora ao longo do tempo devido ao desgaste mecânico do instrumento. Além disso, a presença de partes móveis limita o uso destes instrumentos em ambientes mais agressivos.

Por outro lado, o avanço tecnológico na produção de detectores deu longa vida aos instrumentos dispersivos. Isso foi possível porque permitiu a construção de arranjos de detectores de PbS e InGaAs contendo até 256 elementos independentes. Dispostos na distância focal da grade de difração, esse conjunto de sensores permite a obtenção de espectros inteiros em milisegundos.¹

1.3.5.5 Instrumentos baseados em transformada de Fourier.

Espectrofotômetros baseados no uso de interferômetros com transformada de Fourier para recuperar a intensidade individual das bandas de absorção no infravermelho próximo são, sem questionamentos, os instrumentos que combinam as melhores características em termos da precisão e exatidão do comprimento de onda, alta relação sinal/ruído e alta velocidade de varredura (porém, mais vagarosos em relação aos baseados em AOTFs). Essas características fizeram com que esse tipo de instrumento fosse altamente utilizado. A robustez destes instrumentos foi conseguida com o uso de um interferômetro baseado em espelhos cúbicos, que compensam a distância percorrida pelo feixe, conseguindo que o instrumento possa operar em ambientes mais hostis sem perda da precisão e reprodutibilidade do comprimento de onda durante a varredura do espectro.¹

Capítulo 2
Os Combustíveis
Gasolina e Álcool Combustível

2. Os combustíveis - Gasolina e Álcool Combustível

2.1 A gasolina

A gasolina é um combustível constituído por uma mistura de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Esses hidrocarbonetos, em geral, são formados por moléculas com 4 a 12 átomos de carbono. A gasolina contém ainda compostos oxigenados, de enxofre, de nitrogênio e alguns metais, todos eles em baixas concentrações. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220°C.¹⁶

A gasolina é um combustível obtido do refino do petróleo através de vários processos. O refino começa com a destilação do petróleo, a partir do qual se obtêm a nafta leve, compostos mais pesados que podem sofrer um processo de “craqueamento”, quebrando as macromoléculas em unidades menores e que são separadas depois por destilação. A Figura 2.1 mostra as temperaturas em que são obtidos os diversos componentes do petróleo através da destilação.

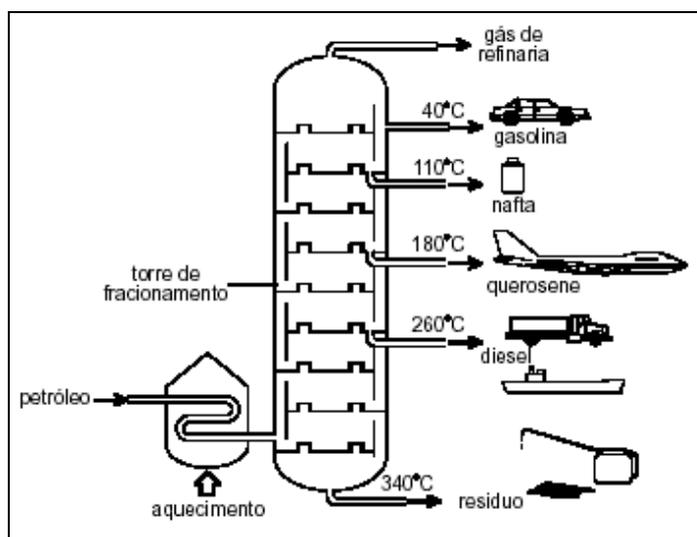


Figura 2.1: Temperaturas aproximadas de obtenção dos diversos componentes do petróleo.

O grande crescimento da produção de gasolina, motivado pelo desenvolvimento da indústria automobilística, foi possível não só através do aumento do refino de petróleo, mas também pela melhoria nos processos de transformação de frações pesadas, que permitiram aumentar o rendimento total deste produto em relação ao petróleo. Esse aumento do

rendimento foi alcançado através de diversas técnicas e, principalmente pelo emprego de catalisadores conseguindo-se um volume maior de hidrocarbonetos leves.¹⁶

A partir dos anos 50, com o aparecimento de motores de combustão interna que apresentavam altas taxas de compressão, surgiu a necessidade da produção de gasolinas com maior número de octanagem, fazendo com que as indústrias petrolíferas procurassem soluções alternativas para melhorar as características do combustível.

Dentre essas melhorias, é possível destacar a redução dos teores de benzeno e de compostos olefinicos, obtidos com a introdução do hidrocraqueamento catalítico do petróleo. Nesse processo, ocorria a injeção de hidrogênio para reduzir compostos insaturados e aumentar a concentração de hidrocarbonetos de alta octanagem, como cicloexano e compostos parafínicos de cadeia ramificada.

Na década de 1970, surgem as leis ambientais com a finalidade de reduzir a crescente poluição dos centros urbanos. Com isso, as refinarias de petróleo e as indústrias petroquímicas tiveram que adaptar a gasolina as novas especificações, levando o aparecimento de novas formulações, ricas em compostos aromáticos, podendo ultrapassar até 40 % do teor no combustível.

O aumento dos compostos aromáticos tinha como finalidade compensar a diminuição da octanagem com a eliminação do chumbo tetraetila como aditivo, mas provocava o aumento da emissão de aromáticos leves com propriedades cancerígenas.

Devido a esse problema, começou-se a utilizar compostos oxigenados como aditivos para aumento da octanagem da gasolina. Entre eles o metil-terc-butil-éter (MTBE), muito utilizado nos EUA nos anos 90, mas com o uso proibido no final da década devido a problemas de contaminação no lençol freático. Outros produtos utilizados foram os álcoois, que podem se obtidos através de fontes renováveis como a cana-de-açúcar (etanol) e da celulose (metanol).

Atualmente, no Brasil são comercializados 4 tipos de gasolina automotiva: gasolina A, gasolina comum ou tipo C, comum aditivada e Premium.

Gasolina A: É a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e centrais petroquímicas, composta por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e entregue diretamente para empresas distribuidoras. A partir desta gasolina são preparadas as gasolinas tipo C e a gasolina aditivada.

Gasolina C: A gasolina tipo C ou gasolina comum é a gasolina comercializada no varejo pelos postos de combustível, preparada a partir da adição de 25 % de Álcool Etilico Anidro Combustível (AEAC). O teor de adição de AEAC vai depender da legislação vigente definida pela Agência Nacional de Petróleo (ANP).

Gasolina aditivada: é obtida a partir da gasolina A com a adição de “dispersantes” (aminas – que são antioxidantes, evitando a polimerização de compostos de duplas ligações). Os aditivos dispersantes têm a função de manter limpo todo o sistema de alimentação de combustível (tanque, bomba de combustível, tubulações, carburador, bicos injetores e válvulas do motor).

Gasolina Premium: é a gasolina com maior teor octanagem (acima de 92 unidades) e desenvolvida com a finalidade de funcionar em motores de veículos nacionais e importados que operam com alta taxa de compressão.

2.2 O álcool

No Brasil, o álcool etílico é utilizado para diversos propósitos, sendo produzido a partir da cana-de-açúcar por meio da fermentação do caldo de cana. Sua produção inicia-se com o preparo do mosto, que consiste no caldo-de-cana esterilizado e com teor de sacarose ajustado, e a ele adiciona-se as leveduras e outras substâncias que irão favorecer o crescimento dos microrganismos. Quando o teor alcoólico da fermentação atinge uma concentração próxima a 10%, nível letal para os microrganismos, a fermentação cessa. O produto da fermentação é então enviado para a destilação onde o álcool é separado.

O álcool anidro é obtido a partir da destilação do álcool hidratado com a adição de benzeno e etileno glicol, com a finalidade de se evitar a formação de uma mistura azeotrópica de etanol-água.¹⁷

A utilização do álcool no Brasil como combustível se inicia a partir da década de 30, mas só apresentou um consumo expressivo a partir da crise do petróleo de 1973, quando o país foi obrigado a usar o álcool em substituição à gasolina para tentar solucionar o problema da escassez de combustível.¹⁷

Em 1975, o Governo Brasileiro iniciou programa Pró-álcool, que tinha como objetivo estimular a procura e a produção de novas fontes alternativas para a substituição de derivados do petróleo. O programa também gerou incentivos fiscais que reduziram

impostos para a compra de veículos movidos a álcool e também linhas de incentivos para modernizar e construir novas usinas de álcool, sendo que o álcool produzido a partir da fermentação do caldo da cana-de-açúcar foi o que apresentou viabilidade técnica e econômica para a substituição da gasolina.

Com o aumento da produção de álcool, conseguiu-se a adição de até 24 % de álcool etílico anidro na gasolina, sem a necessidade de mudança na regulação dos motores. Em 1979 foi adotado o álcool etílico hidratado (AEHC) como combustível automotivo. O esforço do Governo no programa Pró-álcool conseguiu estabelecer uma ampla rede de distribuição de álcool combustível (distribuidoras e postos revendedores) e uma redução significativa do petróleo importado.

Como a produção da cana-de-açúcar depende de diversos fatores, como as condições climáticas, podem ocorrer quedas na produção de álcool etílico. Esse problema aconteceu no início dos anos 90, gerando uma crise no abastecimento do álcool combustível. Além disso, o fim dos subsídios governamentais, principalmente a isenção do IPI (Imposto sobre produtos industrializados) dos automóveis movidos a álcool desestimulou as vendas destes, o que levou a uma queda da produção de automóveis no início da década de 90.

Apesar disso, com a atual tendência do mercado de veículos operando com motores bi-combustível e também devido à elevação do preço do barril de petróleo nos últimos anos, a tendência no país é novamente aumentar o consumo de álcool como combustível.

2.3 Os parâmetros de qualidade da gasolina

Devido à complexidade da composição da gasolina, são necessárias uma série de parâmetros para se avaliar a qualidade do combustível.

No Brasil, são realizados 19 ensaios físico-químicos para se determinar a qualidade do combustível, definidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP).¹⁸

Os parâmetros de qualidade do combustível estão diretamente relacionados com os quesitos necessários para o funcionamento adequado dos motores e também permitir o armazenamento do combustível em tanques sem perdas ou alterações das suas

características. A Tabela 2.1 relaciona os parâmetros com seus respectivos métodos padrões.¹⁸

Tabela 2.1: Alguns métodos padrões para a determinação de parâmetros de qualidade da gasolina

Parâmetro	Método Padrão
Octanagem	Norma ABNT/NBR 457
Densidade	Normas ABNT/NBR 4178 e 14065
Pressão de Vapor Reid	Normas ABNT/NBR 4149 e 14156
Curva de Destilação	Norma ABNT/NBR 9619
Resíduo de Destilação	Norma ABNT/NBR 9619
Concentração de Aromáticos Totais	Norma ABNT/NBR 424
Teor de Enxofre	Normas ABNT/NBR 6563 14533
Teor de Etanol	Norma ABNT/NBR 13992

O álcool etílico anidro é empregado na gasolina para aumentar a octanagem do combustível, e quando empregado em quantidades maiores que as definidas pela ANP podem aumentar a volatilidade do combustível gerando problemas no funcionamento do motor, como formação de bolhas nos dutos que transportam o combustível até o motor. Isso pode provocar uma diminuição na quantidade de combustível que chega até o motor gerando um aumento do consumo ou então a interrupção do combustível, podendo levar à parada do motor. Além disso, outro problema importante associado ao aumento da quantidade de álcool etílico na gasolina está na sonegação fiscal, pois o preço e os impostos cobrados na comercialização do álcool etílico são inferiores ao da gasolina.¹⁸

2.4 Os parâmetros de qualidade do álcool combustível.

São definidos pela ANP 17 ensaios físico-químicos para se avaliar a qualidade do álcool combustível, estando algum deles na Tabela 2.2, que relaciona os parâmetros de qualidade do álcool combustível com seus respectivos métodos padrões.¹⁹

Tabela 2.2: Alguns métodos padrões para a determinação de parâmetros de qualidade do álcool combustível

Parâmetro	Método Padrão
Densidade	Norma ABNT/NBR 5992
pH	Norma ABNT/NBR 10891
Condutividade elétrica	Norma ABNT/NBR 10547
Teor Alcoólico	Norma ABNT/NBR 5992

A determinação do teor alcoólico é o principal parâmetro de qualidade do álcool combustível, sendo que o teor é definido entre 92,6 e 93,8 %(v/v). O teor alcoólico abaixo do valor estabelecido promove uma dificuldade na combustão pela maior quantidade de água presente no combustível. Teores acima do estabelecido aumentam a volatilidade do combustível podendo gerar problemas no funcionamento dos motores.¹⁹

2.5 A adulteração de combustíveis

Com o fim do controle do preço dos combustíveis houve um aumento da competitividade das empresas distribuidoras e revendedoras de combustível. Essa prática levou o surgimento da adulteração dos combustíveis, visando principalmente ganhos ilícitos e sonegação de impostos.

A responsabilidade pelo controle e fiscalização dos postos revendedores e de distribuidores é da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Ela é a responsável pela coleta e distribuição das amostras de combustível para laboratórios credenciados para realização de testes de qualidade e, posteriormente, por tomar as medidas necessárias para coibir e punir as empresas infratoras.¹⁷

As não-conformidades dos combustíveis vêm sofrendo redução nos últimos anos, segundo o Programa da ANP. No ano 2000, a média de amostras de gasolina fora dos padrões exigidos pela ANP foi de 12,5%. Em 2001, passou para 9,2%, caindo para 7,3% em 2002, 6,8% em 2003 e 4,9% em 2004. Em São Paulo, estado que movimentava cerca de 30% do combustível vendido no país, o percentual de amostras de gasolina fora dos padrões caiu de 8,5% em março para 7,2% em abril de 2005. No diesel, a redução foi de

4,7% para 3,9% e, no álcool, de 4,7% para 4,1%, no mesmo período. Para melhorar a qualidade do combustível em São Paulo foi decisiva a intensificação das ações de fiscalização da ANP, que elegeu o estado como prioridade em 2005. Somente em São Paulo, foram realizadas até maio de 2005, 1.388 ações em 2005, com 470 autuações e 146 interdições. O total de ações de fiscalização em todo o Brasil em 2005 foi de 4.393, que resultaram em 1.144 autuações de estabelecimentos e 276 interdições. O combate às irregularidades no setor de combustíveis vem ocorrendo em todo o país. No setor de solventes, que é misturado à gasolina para fins de adulteração, houve uma redução de até 50% nas cotas de retiradas do produto, de algumas distribuidoras com histórico de irregularidades no mercado ou que não enviaram informações atualizadas sobre movimentação de produtos. A Tabela 1.4 ilustra o total do número de ações, de autuação e de interdição, feitas pela ANP a cada ano. O número de autuações por qualidade, nesta tabela, inclui, além dos postos revendedores, os demais agentes econômicos.¹⁷

Tabela 2.3: Número de autuações em postos revendedores realizados no Brasil no período entre 1999 e 2005. *Valores referentes a 19/05/2005

Ano	Fiscalização	Interdição	Infração	Autuação por Qualidade
1999	10.022	383	2.385	514
2000	15.672	603	4.614	604
2001	16.042	1.091	5.308	713
2002	22.374	1.795	7.196	1.122
2003	26.227	1.485	8.633	1.309
2004	22.950	1.102	6.750	1.607
2005*	4.288	270	1.123	367

A ANP aumentou o nível de exigência para autorizar importações de solventes, principalmente as provenientes da Bolívia e Argentina. Aumentou também as restrições para o aluguel de bases, o que evita fraudes na comprovação de tancagem (capacidade de armazenamento de produtos) pelas distribuidoras. A ANP também está em contato com a União dos Produtores de Álcool do Estado de São Paulo, já que, com o maior controle da movimentação de solventes, o índice de gasolina não-conforme por adição de álcool está aumentando, sendo necessário a criação de um sistema de acompanhamento dos volumes de álcool combustível produzido pelas usinas.

A adulteração mais comum da gasolina é realizada através de adição de compostos de menor custo, como tolueno, óleo diesel, querosene e também o próprio álcool etílico.

Embora a determinação dos parâmetros de qualidade da gasolina possam fornecer informações da adulteração, baixos níveis de adulteração não afetam significativamente os testes realizados pela ANP. Moreira *et alii*²⁰ mostraram em seu trabalho que gasolinas adulteradas foram aprovadas pelos testes padrões de controle de qualidade, sendo que as adulterações só puderam ser confirmadas após a análise comparativa entre os cromatogramas dessas amostras de gasolina com os cromatogramas fornecidos pelas refinarias. A dificuldade de se identificar adulterações em gasolinas está relacionada ao fato de que a maioria dos solventes industriais utilizados na adulteração, como hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos leves, são constituintes também da gasolina.

Adulterações realizadas com hidrocarbonetos alifáticos leves são difíceis de serem identificadas mesmo utilizando cromatografia. Já alterações empregando querosene ou óleo diesel são mais fáceis de serem identificados através da cromatografia pela presença de hidrocarbonetos com mais de 12 carbonos e outros compostos que não são encontrados na gasolina.

Esses problemas de identificação das adulterações, sobretudo aquelas baseadas em hidrocarbonetos leves, levaram a ANP a adotar a adição obrigatória de marcadores nos solventes industriais comercializados no Brasil, o que permite identificar essas adulterações por cromatografia. Porém, essa forma de monitoramento é pouco viável em função do tempo necessário para análise e o grande volume de amostra a serem analisadas.

Outra forma mais comum na adulteração é o uso de álcool etílico num teor acima do teor regulamentado pela ANP. O aumento do uso de álcool etílico, além de promover um mau funcionamento do motor pode também ocasionar um maior desgaste do sistema de injeção de combustível devido as propriedades mais corrosivas da composição.

A adulteração mais comum do álcool combustível é realizada pela adição de água, sendo esta a prática mais simples de adulteração.

De acordo com o último boletim da qualidade formulado pela ANP, com dados referentes a julho de 2005, o índice de não conformidade do álcool combustível médio do Brasil ficou em 7%. Na hora de retirar o álcool anidro na usina, o distribuidor não precisa recolher o ICMS, porque o mesmo é pago nas refinarias na retirada da gasolina A. Embora esta estratégia tenha sido criada para evitar a sonegação de impostos sobre o álcool anidro,

ela abriu uma brecha para sonegação e adulteração do álcool hidratado. Os adulteradores retiram o anidro para formular a gasolina C, porém acabam adicionando água ao álcool anidro para vendê-lo como álcool hidratado. Nesta operação, deixam de pagar o ICMS. Além disso, como dito anteriormente, a quantidade de água que é misturada ao álcool anidro supera os 7%. De acordo com a Sindicom (Sindicato Nacional das Empresas distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes), cerca de 1,5% dos carros bicompostível estão tendo problemas com a qualidade do álcool vendido.¹⁷

Uma proposta da ANP é adicionar um corante ao álcool anidro para reduzir os índices de adulteração pela adição de água no álcool anidro. A idéia do corante é apoiada pelas entidades envolvidas, que incluem a ANP, a Fecombustíveis (Federação Nacional do Comércio de Combustíveis), o Sindicom e a Unica (União da Agroindústria Canavieira). Contudo, muitos detalhes ainda precisam ser definidos para que o programa seja implantado na prática, sendo necessária a resolução de uma série de questões técnicas, sendo entre elas como o corante será fornecido, a sua concentração e quem irá fornecer. Por esta razão, as usinas esperam a definição dessas variáveis para avaliar o impacto da medida no fluxo de produção e nos custos.

Outra forma de se combater a sonegação fiscal seria a instalação de dispositivos de controle de vazão das bombas associado à contabilidade fiscal. Controlando-se o volume de combustível que passa pela bomba com o volume adquirido pelo postos através das notas fiscais das distribuidoras pode-se fechar o balanço de massa e reduzir a adulteração de combustível.¹⁷

2.6 Os métodos para controle de qualidade dos combustíveis

2.6.1 Determinação dos parâmetros de qualidade das gasolinas

A determinação dos parâmetros de qualidade das gasolinas envolve o emprego de uma série de instrumentos, e alguns deles de custo extremamente elevado, como por exemplo, o motor utilizado para determinação da octanagem do combustível (custo aproximado de 250.000 dólares).^{18,19}

Outros parâmetros são obtidos através de outros instrumentos também de custos elevados, como destiladores automáticos (para determinar as temperaturas dos teores do

recuperado, ponto final de destinação, e resíduos), densímetros digitais, cromatógrafos e espectrômetros de fluorescência de raios-X. Além do custo do equipamento, algumas técnicas necessitam de um longo tempo para obtenção dos resultados.

Para o álcool combustível, o controle de qualidade emprega instrumentos analíticos mais simples como o condutivímetro e o pHmetro.

De uma maneira geral, os métodos para determinação dos parâmetros de qualidade dos combustíveis são morosos e consomem um grande volume de amostra.

No caso da fiscalização dos combustíveis, após a coleta da amostra e sua análise são necessárias aproximadamente 48 horas até que se possa ter uma mobilização apropriada pelos órgãos fiscalizadores para autuação dos postos. Durante esse período, muito combustível fora do padrão de qualidade foi comercializado.

Questões como essa seriam parcialmente solucionadas caso fossem realizados, no momento da coleta da amostra, ensaios preliminares que poderiam classificar o combustível dentro ou fora da especificação. Dessa maneira, situações onde o combustível fosse identificado imediatamente como fora da especificação, as necessárias providências para a suspensão da venda do produto já poderiam ser prontamente tomadas. Independentemente disso, as amostras seriam recolhidas e levadas para análise de acordo com as normas e padrões estabelecidos pela ANP.^{18,19}

Como já foi mencionado, a obtenção dos parâmetros de qualidade do combustível necessita de toda uma instrumentação apropriada e de mão de obra especializada, além de demandar uma grande quantidade de tempo. Isso acabou levando à procura de outras técnicas de menor custo e que levassem menos tempo para a obtenção dos resultados.

A determinação da octanagem do combustível, por ser um dos ensaios mais caros na avaliação da qualidade da gasolina, por necessitar de equipamentos e mão-de-obra de custo elevado, é o que tem mais recebido contribuições na literatura por meio de artigos relatando uso de técnicas alternativas para determinação desta propriedade, como técnicas espectroscópicas ou cromatográficas.

2.6.2 Técnicas alternativas para determinação de parâmetros de combustível

Myers et alii²¹ propuseram a determinação do teor de octanagem empregando ressonância magnética nuclear de Próton (RMN-H), baseado no conhecimento prévio da

correlação das ramificações das cadeias e a octanagem do combustível. Em seu estudo utilizaram regressão linear múltipla para correlacionar os picos de ressonância do hidrogênio, nos espectros, com os valores de octanagem obtidos pelo motor. O emprego da região do infravermelho médio na determinação de octanagem de combustível pode ser encontrado nos trabalhos de Fodor et alii²².

Outras metodologias alternativas para determinação de etanol em gasolina podem ser encontradas na literatura como o trabalho de Franke, que empregaram espectrometria de massas, Alexandrov e Tysovskii²⁴ que empregaram espectroscopia de microondas e Alary e Couer²⁵ e Moreira et alii²⁰ que utilizaram técnicas cromatográficas.

Iob et alii²⁶ utilizaram a espectroscopia no infravermelho médio para determinação de aromáticos totais, naftaleno, compostos parafínicos e olefínicos totais em amostras de nafta empregando um espectrofotômetro comercial com transformada de Fourier e calibração multivariada trabalhando na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . A região do infravermelho foi dividida em 4 regiões atribuídas a diferentes grupos funcionais com um erro médio de 0,2; 0,5; 1,3 e 0,9%, respectivamente, para cada um dos grupos de compostos analisados.

Entre outro trabalho, Iob et alii²⁷ também demonstraram, em outro trabalho, a possibilidade da determinação de compostos oxigenados na região entre 810 e 1300 cm^{-1} como etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, t-butanol e MTBE numa faixa de concentração entre 0,7 e 4 % (massa/volume). Para isso, analisaram com emprego de calibração multivariada na região de maior importância para os álcoois e éteres (1300 a 810 cm^{-1}) comparando com os resultados obtidos pela análise por cromatografia gasosa pelo método ASTM²⁷.

A American Society for Testing Materials (ASTM) recomenda o uso da região do infravermelho médio para determinação de compostos oxigenados e embora a técnica seja rápida, simples e de custo relativamente baixo, não é indicada como método padrão pelos órgãos federais norte-americanos.

2.6.3 O uso da espectroscopia NIR na determinação dos parâmetros de qualidade dos combustíveis

O emprego da espectroscopia NIR na determinação dos parâmetros de qualidade dos combustíveis tem sido cada vez maior, superando inclusive o uso da região do infravermelho-médio.^{2,5,27, 28}

As principais razões para o uso da espectroscopia NIR está no fato de apresentar uma instrumentação mais simples para aquisição de espectros, o uso de janelas de fibras óticas de menor custo e, conseqüentemente, um custo menor de instalação e manutenção.

O emprego desses materiais de menor custo só é possível porque nessa região do espectro existe menos interferência de bandas de absorção dos estiramentos OH presentes na sílica, tanto das fibras óticas e em janelas de quartzo e de vidro de borosilicato. Além disso, nessa região a instrumentação sofre menos influência da umidade do ambiente, responsável por gerar bandas largas que acabam sobrepondo outras bandas de absorção na região do infravermelho médio. Devido a isso, não é necessário o uso de janelas e outros aparatos óticos construídos com NaCl ou KBr nem de um controle rigoroso de umidade e temperatura do ambiente como no caso da espectroscopia no infravermelho médio.

Embora a região do NIR apresente uma menor resolução devido a maior sobreposição das bandas e também uma baixa intensidade de absorção, uma série de trabalhos publicados ilustra a potencialidade dessa região do espectro na determinação de parâmetros de qualidade dos combustíveis.

Kelly et alii³⁰ utilizaram a região entre 660 e 1215 nm para determinação de uma série de propriedades do combustível utilizando calibração multivariada. Entre as propriedades determinadas estão octanagem do combustível, teor de chumbo, pressão de vapor Reid, teor de enxofre. Foi empregado um espectrofotômetro comercial equipado com um sonda ligada a uma fibra ótica para a obtenção dos espectros. Sua metodologia consumia de 1 a 3 mL de amostra e permitia a obtenção do resultado em alguns minutos, demonstrando uma boa correlação entre as propriedades físicas e os modelos quimiométricos avaliados. Os autores sugerem a possibilidade da obtenção remota e em tempo real de espectros utilizando fibras óticas de baixo custo. Além disso, comentam sobre a possibilidade do desenvolvimento de instrumentos que utilizem um comprimento

de onda fixo e que são portáteis, permitindo que possam ser acoplados em refinarias ou aos motores dos automóveis.

Bohács e Ovádi³¹ determinaram 12 propriedades da gasolina utilizando espectros obtidos na região do NIR construindo um modelo de calibração multivariada com 350 amostras de gasolina. Entre as propriedades, destacam-se a octanagem da gasolina, benzeno, MTBE, enxofre, temperatura de destilação, densidade, pressão de vapor Reid entre outras. Foi empregado para a obtenção dos espectros um espectrofotômetro comercial baseado em filtro óptico acústico acoplado a uma sonda de fibra óptica. Os modelos quimiométricos foram construídos utilizando um pacote chamado SESAME. Das 12 substâncias analisadas, 4 delas apresentaram excelente correlação com espectros NIR, com um erro médio de 0,32 % na predição da octanagem, um erro padrão de 0,13% para o benzeno e um erro padrão 0,21 % para MTBE.

Outro grande potencial do uso da região do NIR está em refinarias e petroquímicas no controle de processos “*on-line*” de produção de combustíveis, permitindo uma redução significativa de custos de produção. Welch et alii³² mostraram em seu trabalho o controle dos parâmetros de qualidade na linha de produção de indústria petroquímica e a diminuição nos custos de produção. Neste trabalho, os autores conseguiram um coeficiente de correlação de 0,992 para a octanagem da gasolina, 0,996 na determinação do teor de aromáticos, 0,983 na determinação do teor de olefínicos e 0,992 para a pressão de vapor Reid, quando esses valores foram correlacionados com os valores obtidos pelos métodos padrões.

Buchanam e Honigs³³ realizaram um estudo para determinação de metanol na gasolina, utilizando para isso um espectrofotômetro NIR modificado trabalhando com um detector de PbS e fibras ópticas. Os espectros das amostras foram realizados na região entre 1500-1750 nm, correlacionados através de calibração multivariada com métodos padrões e conseguindo-se um desvio de $\pm 0,25\%$. O método desenvolvido pode ser realizado remotamente pelo uso das fibras ópticas.

Büttner³⁴ desenvolveu um espectrofotômetro com feixe duplo utilizando um filtro óptico acústico (AOTF) para a seleção do comprimento de onda, e que foi empregado também na determinação de algumas propriedades da gasolina, tais como octanagem e pressão de vapor Reid. O instrumento foi acoplado diretamente na linha de produção,

permitindo uma redução no custo da análise. A aquisição do espectro, construção do modelo quimiométrico e determinação dos parâmetros da gasolina eram realizados em tempo real. Litani-Barzilai *et alii*³⁵ também desenvolveram um sistema para a determinação *on-line* de algumas propriedades da gasolina combinando um espectrofotômetro NIR, baseado em arranjo de diodos, com a técnica de fluorescência induzida por LASER (LIF). O instrumento foi montado utilizando-se fibras ópticas, permitindo assim que o sistema de detectores e fontes ficasse distante da cela de medida. Embora os autores tenham utilizado uma região limitada do espectro (700-1000 nm), a previsão dos resultados se mostrou aceitável para a maioria das necessidades industriais. O sistema também foi automatizado para construir o modelo de calibração multivariada e realizar a predição das características das amostras em tempo real.

2.6.4 Determinação de etanol na gasolina

Como já descrito anteriormente, um outro parâmetro de qualidade muito importante na gasolina é teor de compostos oxigenados, como metanol e etanol. O aumento ou a diminuição da quantidade de etanol adicionada à gasolina pode promover problemas no funcionamento dos motores, como já mencionado anteriormente, além de promover uma evasão fiscal na comercialização do combustível.

O primeiro trabalho mostrando o potencial do uso da espectroscopia no infravermelho para determinação quantitativa de etanol em gasolina foi realizado por Bessler³⁶. Para isso ele obteve espectros na região do infravermelho médio de amostras de gasolina com teores de etanol entre 1 a 20%, construindo uma curva analítica baseada nos valores de absorvância para cada uma das concentrações nos comprimentos de onda de 3359, 1096, 1051, e 883 cm^{-1} . Seu trabalho ilustra uma técnica bem simples e barata, servindo de base para elaboração de métodos de maior precisão em misturas de álcool e gasolina. Um trabalho semelhante foi publicado por Battiste *et alii*³⁷, os quais estudaram amostras de gasolina misturas com outros solventes orgânicos, com t-butanol, n-butanol, isopropanol e realizaram a determinação de etanol em amostras de gasolina utilizando a região entre 800 e 1200 cm^{-1} , comparando os valores obtidos com cromatografia gasosa, conseguindo uma precisão de 0,12%. Eles utilizaram um espectrofotômetro comercial e

realizaram estudos comparativos por cromatografia gasosa, comparando os resultados com a construção de curvas analíticas na região de 880 cm^{-1} .

Wong e Jaselskis³⁸ publicaram o primeiro trabalho determinando o teor de etanol e metanol em misturas de gasolina utilizando a região do NIR. Eles obtiveram espectros na região entre 6000 e 7000 cm^{-1} , medindo o valor de absorvância no comprimento de onda de 1580 nm (6451 cm^{-1}) e obtendo o teor de etanol com uma curva analítica. Neste comprimento de onda, foi encontrado uma variação linear de $0,0246$ unidades de absorvância por % em volume de etanol na gasolina. Os resultados obtidos foram comparados com métodos cromatográficos conseguindo uma precisão de aproximadamente 3%. Embora nessa região a absorvância dos grupos hidroxila seja extremamente baixa, o método é comparativamente rápido para a determinação rápida do teor de etanol em amostras de gasolina.

2.6.5 Determinação de água em álcool combustível

Um dos parâmetros mais importantes na determinação dos parâmetros de qualidade do álcool combustível é o teor de água. Uma proporção inadequada de água ocasiona problemas semelhantes àqueles causados pela alteração do teor de etanol na gasolina já comentados.

Alguns trabalhos demonstram a possibilidade do emprego da espectroscopia NIR na determinação de água em solventes orgânicos. Garrigues et alii³⁹ realizaram a determinação de água em solventes orgânicos (diclorometano e metil-isobutil-cetona) utilizando injeção em fluxo e um espectrofotômetro NIR com transformada de Fourier, comparando seus resultados com o método de Karl Fischer. Os resultados mostraram limites de detecção de $0,01$ e $0,005\%$ (V/V). O método permite a determinação sem a necessidade de pré-tratamento da amostra e não sofre interferência da umidade do ar.

O trabalho apresentado por Baptista et alii⁴⁰ demonstra a determinação em tempo real de água e benzeno em etanol, empregando um sistema de injeção em fluxo automatizado e um espectrofotômetro baseado em filtro óptico-acústico sintonizável, utilizando uma lâmpada de tungstênio e um detector de InGaAs. A região utilizada para a determinação de benzeno foi entre 1650 – 1750 nm e 1100 – 1160 nm e para a determinação de água foi entre 1400 – 1550 nm . Um modelo quimiométrico foi utilizado para determinação da

concentração das duas substâncias. O sistema é apropriado para o controle de produção durante a destilação do álcool, onde a água e o benzeno deve ser removidos durante o processo.

Guchardi e Pasquini¹⁵ avaliaram um espectrofotômetro de duplo feixe, baseado em filtro óptico-acústico sintonizável (AOTF), na determinação de água em álcool combustível. A região entre 1445 e 1929 nm apresentou uma absorbância significativa, sendo que o pico correspondente a 1929 nm apresentou uma variação de absorbância 4 vezes maior que o correspondente em 1445 nm. Os resultados mostraram que o instrumento apresenta um bom desempenho analítico com um erro relativo de 0,07% na determinação entre 0,2 e 10,0% de água e um erro relativo de 0,03 % no intervalo de concentração entre 0,2 e 3 %.

Em outro trabalho, Pasquini et alii⁴¹ realizaram a determinação de água em misturas de água-etanol em um espectrofotômetro com filtro óptico-acústico, comparando as correlações dos dados obtidos com calibração multivariada e univariada, mostrando a possibilidade do uso de calibração univariada empregando a absorbância na banda de 1929 nm e 1445 nm.

Cho et alii⁴² desenvolveram um sistema miniaturizado para determinação de água em etanol no controle de qualidade na produção de álcool em indústrias farmacêuticas, conseguindo um desvio padrão de 0,19%. O instrumento foi construído utilizando um micro espectrofotômetro utilizando uma rede de fotodiodos de InGaAs como detector. Foi empregada calibração multivariada para a construção do modelo de calibração do instrumento, empregando a região do espectro NIR entre 1120–1730 nm.

2.6.6 Instrumentos dedicados para determinação do teor de etanol em gasolina

Como já mostrado anteriormente, existe um grande número de trabalhos na literatura ilustrando o potencial do uso do NIR na determinação de parâmetros de qualidade da gasolina e álcool combustível. Porém, a maioria dos trabalhos emprega espectrofotômetros comerciais e a aplicação dos métodos quimiométricos para obtenção dos resultados. Isso faz com que exista uma necessidade de mão de obra especializada para construção e interpretação dos modelos de calibração multivariada.

Os poucos trabalhos de instrumentos dedicados para determinação de etanol em gasolina trabalhando na região do NIR são encontrados na forma de patentes.

Leslie⁴³ desenvolveu um instrumento dedicado para a determinação de compostos oxigenados em gasolina, incluindo etanol e MTBE. O instrumento funciona baseado na medida da absorvância da amostra e na determinação do composto através de uma curva analítica. Um microcomputador é acoplado ao sistema realizando o cálculo das concentrações através de uma equação de reta, indicando o resultado em um display de cristal líquido.

Carduner et alii⁴⁴ desenvolveram um instrumento para determinação de metanol em gasolinas, também podendo ser utilizado para determinar o teor de etanol de outros compostos contendo grupos OH, como álcoois e até mesmo água. O instrumento trabalha com dois ou mais comprimentos de onda. Lambert et alii⁴⁵ também construíram um dispositivo para medir etanol em combustível trabalhando em dois comprimentos de onda e concebido para ser usado em motores bi-combustível. Outro trabalho semelhante foi patenteado por Hilliard e Theocharous⁴⁶ para determinação de metanol em gasolina empregando um feixe dividido em 2 caminhos ópticos, um utilizado como referência e outro, para leitura. Neste trabalho, é empregado como fonte de radiação uma lâmpada de tungstênio e um detector de Ge-Si. Essas aplicações são voltadas para instrumentos portáteis para a aplicação em motores bi-combustível.

Capítulo 3

Objetivos

3.1 Objetivos

Este estudo tem como objetivo o desenvolvimento de um fotômetro NIR portátil que possa operar em regime de fluxo ou em batelada visando a determinação do teor de água no álcool etílico hidratado carburante (AEHC) e do teor de álcool etílico combustível (AEAC) na gasolina.

O instrumento deve ser capaz de fazer a determinação desses dois parâmetros de qualidade nestes combustíveis sem que seja necessária qualquer alteração na sua configuração óptica e eletrônica.

Capítulo 4
Parte Experimental
Medidas Espectroscópicas

4. Medidas Espectroscópicas

Para obter subsídios necessários para a construção do fotômetro foram obtidos espectros das misturas de água em álcool e também de etanol em gasolina a fim de definir as regiões do espectro NIR e o melhor caminho óptico que permitissem quantificar a presença de água no álcool combustível e quantificar o etanol em gasolina.^{41,47}

4.1 Obtenção dos espectros de misturas de água em álcool combustível (AEHC) e etanol em gasolina

Foram obtidos espectros na região entre 714 a 2500nm (14000 a 4000 cm^{-1}) empregando um espectrofotômetro comercial NIR, com transformada de Fourier, da marca AMM Bomem Inc., modelo MB-160D, controlado por um microcomputador Celeron 866 MHz e o programa Win-Bomem Easy versão 3.04. A resolução utilizada para obtenção dos espectros foi de 8 cm^{-1} .

Para a obtenção dos espectros foram preparadas misturas de água em álcool variando a concentração entre 86 e 98% m/m utilizando-se álcool comercial marca Chemco (99,3%) e água deionizada. Esse conjunto de misturas foi preparado por meio de pesagem dos constituintes em balança analítica. Os caminhos ópticos utilizados neste estudo foram de 2, 5 e 10 mm empregando cubetas de vidro.

A obtenção de espectros de gasolina com diferentes teores de etanol foi realizada através de um conjunto de amostras cujo teor deste último foi variado entre 20 e 30 % (V/V). Estas soluções foram preparadas com auxílio de uma bureta de vidro de 25 mL. Para isso foi utilizado álcool comercial anidro da marca Chemco com 99,3⁰ INPN e gasolina tipo A (gasolina sem álcool) cedida pela Replan (Refinaria do Planalto). Para as medidas foram empregadas cubetas de vidro de caminho óptico de 2, 5 e 10 mm.

4.2 Estudo do efeito de temperatura nos valores de absorbância

Para o estudo do efeito da temperatura sobre os valores de absorbância foi utilizada uma cela de vidro de 7 mm de caminho óptico. Esta cela foi colocada em um acessório (“Temperature Controller”) que permite aquecer a amostra a temperaturas pré-

estabelecidas. Para cada temperatura foi obtido um espectro na região entre 714 e 2500 nm (4000 e 14000 cm^{-1}).

Foram obtidos espectros nos intervalos de temperatura: entre 21 e 37°C para uma amostra de álcool contendo 94,6% (m/m) de etanol.

Para o estudo do efeito da temperatura na gasolina foi utilizada uma amostra de gasolina contendo 25% (v/v) de etanol que foi aquecida nos intervalos de temperatura entre 27 e 47 °C.

4.3 Obtenção dos espectros para misturas de água em álcool combustível e etanol em gasolina

4.3.1 Obtenção de espectros de água em álcool combustível

Foram obtidos com o espectrofotômetro Bomem diversos espectros para cada uma das misturas de água em álcool (teor entre 86,6% e 98,6%) preparadas no laboratório, empregando uma cela com caminho óptico de 2 mm. Os espectros obtidos podem ser observados na Figura 4.1. Analisando esses espectros observa-se a existência de duas bandas de absorção de água. A primeira está localizada em 1480 nm e a segunda em 1920 nm. O primeiro caso está relacionado ao 1^o sobretom de estiramento da ligação O–H da água, enquanto que no segundo caso a absorção é devida a combinação do estiramento deformação angular da ligação O–H.

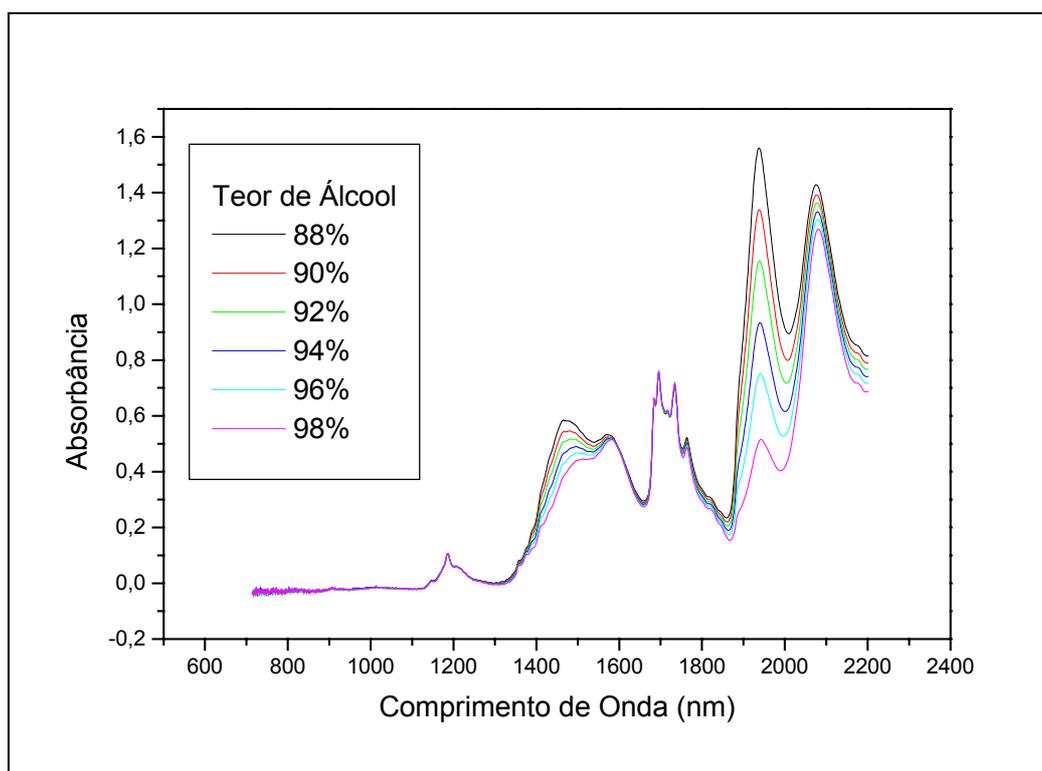


Figura 4.1: Espectros obtidos para as misturas de água em álcool preparadas no laboratório, empregando uma cela com caminho óptico de 2 mm.

Essas duas regiões do espectro podem ser utilizadas para a determinação de água em etanol, sendo que a banda da região de 1920 nm apresenta uma maior variação de absorvância em função do teor de água representando uma maior sensibilidade para esta espécie. Por outro lado, é possível melhorar a sensibilidade para a região de 1480 nm aumentando o caminho óptico. É claro que o mesmo pode ser obtido para comprimento de onda de 1920 nm, entretanto neste caso a absorvância nessa região já é elevada para um caminho óptico de 2 nm não sendo mais apropriado o aumento do caminho óptico nessa situação.

Desta forma, para a região de 1480 nm foi realizado também um estudo envolvendo a obtenção de espectros com diferentes caminhos ópticos.

Para se determinar qual o caminho óptico seria mais apropriado, foram obtidos espectros para as misturas de álcool empregando-se três caminhos ópticos diferentes a temperatura constante de 23°C. Os espectros obtidos podem ser visualizados na Figura 4.2

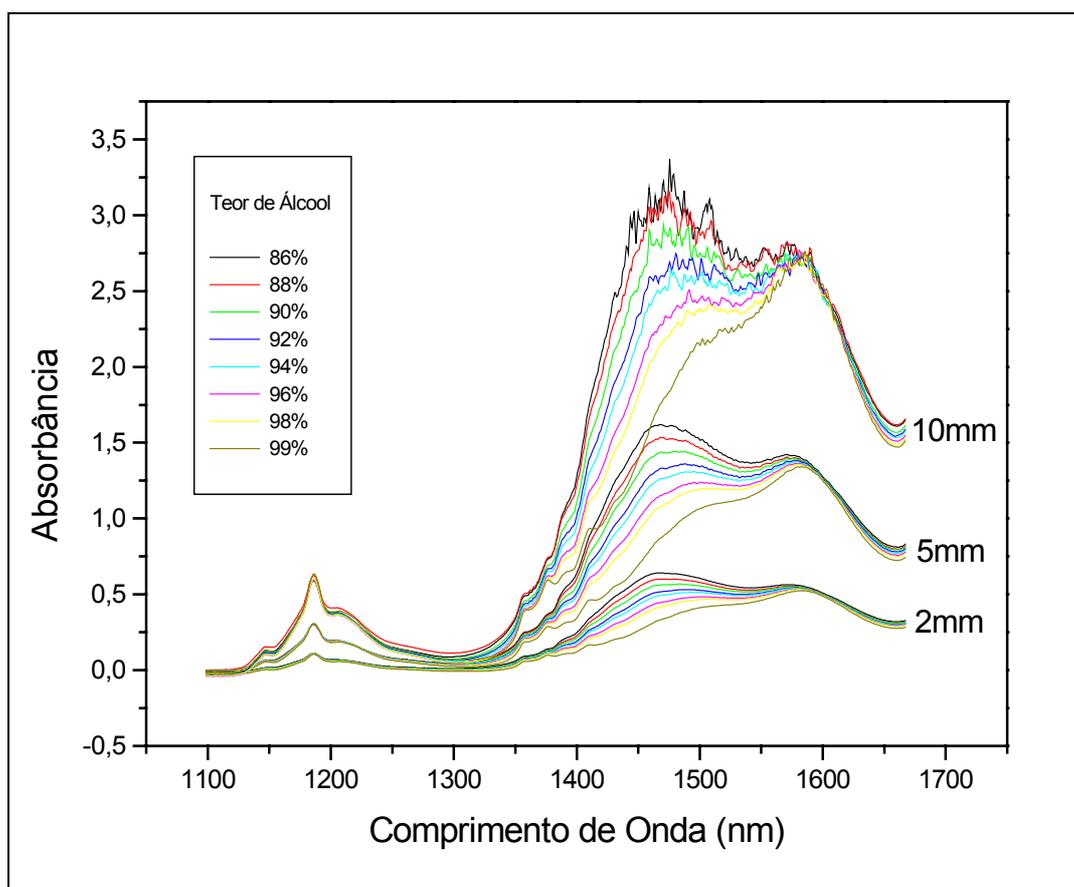


Figura 4.2: Espectros obtidos para as misturas de água em álcool preparadas no laboratório empregando celas de 2, 5 e 10 mm de caminho óptico.

Baseado nos valores de absorbância na região de 1480 nm foram construídas curvas analíticas para os 3 caminhos ópticos estudados. As curvas analíticas obtidas podem ser observadas na Figura 4.3. Para os valores de absorbância na região de 1920 nm, foi obtida uma curva analítica para o caminho óptico de 2 mm (Figura 4.4).

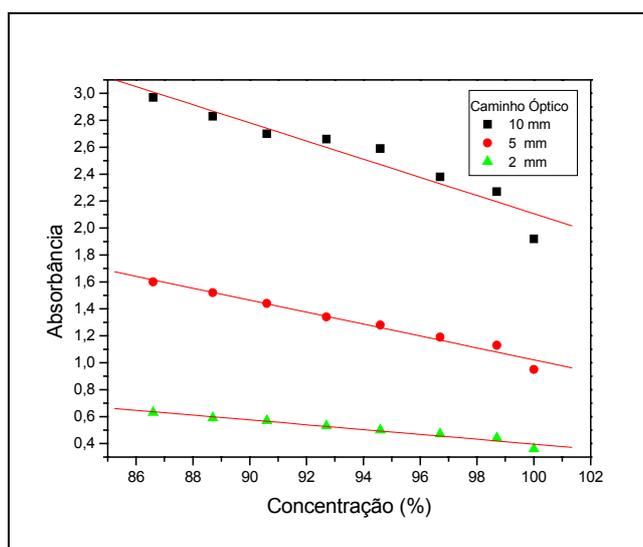


Figura 4.3: Curvas analíticas obtidas através do valor da absorbância em 1480 nm em diferentes caminhos ópticos. (■ 10 mm . ● 5 mm: ▲ 2 mm)

As equações de reta para as curvas analíticas obtidas foram:

$$\mathbf{10mm:} \quad A = (8,8 \pm 0,7) - (0,067 \pm 0,008) \times C \quad (R = -0,958).$$

$$\mathbf{5mm:} \quad A = (5,4 \pm 0,3) - (0,044 \pm 0,003) \times C \quad (R = -0,986).$$

$$\mathbf{2mm:} \quad A = (2,2 \pm 0,1) - (0,018 \pm 0,001) \times C \quad (R = -0,980)$$

Onde A = absorbância e C teor de álcool.

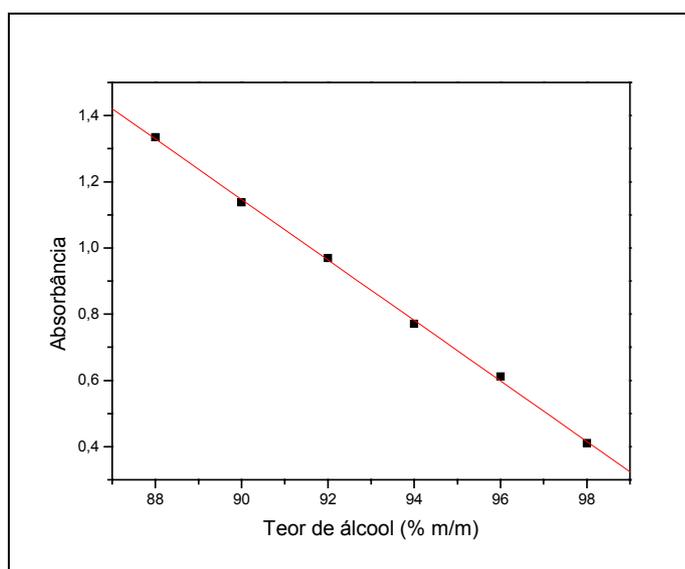


Figura 4.4: Curva analítica obtida para os valores de absorbância na região de 1920 nm e caminho óptico de 2 mm.

A equação de reta obtida para a região de 1920 nm foi:

$$A = (9,4 \pm 0,1) - (0,091 \pm 0,001) \times C \quad (R = -0,999).$$

É esperado de acordo com a Lei de Lambert-Beer que na região de 1480 nm exista um aumento do valor de absorção da radiação pela amostra proporcional ao aumento do caminho óptico e também um aumento da sensibilidade. Essa observação pode ser confirmada observando-se os coeficientes angulares das curvas analíticas construídas com os valores de absorbância nesse comprimento de onda (Figura 4.3). Porém, quando o comprimento óptico aumenta, a alta absorvidade da mistura diminui a intensidade de luz que alcança o detector, diminuindo a relação sinal/ruído do instrumento, conforme visualizado nos espectros obtidos quando se empregou um caminho óptico de 10 mm. É esperada também uma razão de 2 entre os valores de absorbância de 10 mm e 5 mm, mas o valor encontrado é de apenas 1,5, mostrando que nesse caminho óptico ocorrem desvios da Lei de Lambert-Beer. É constatado também que existe uma razão de 2,5 entre os valores de absorbância entre os coeficientes angulares para a cela de 2 mm e 5 mm, mostrando que nesses caminhos ópticos o valor de absorbância obedece a Lei de Lambert-Beer. O caminho óptico de 5 mm foi o que se mostrou mais sensível em relação ao de 2 mm, podendo ser constatado observando uma maior valor do coeficiente angular maior para o caminho óptico de 5 mm.

Pelos estudos iniciais, pode-se observar que os melhores filtros seriam aqueles com máximo de transmissão na região de 1480 e 1920 nm. No mercado foram encontrados filtros de interferência que trabalham na região de 1480 nm e 1925 nm e estes serão avaliados na construção do fotômetro.

4.3.2 Obtenção de espectros de gasolina

Para os estudos da gasolina na região do NIR foram obtidos espectros para amostras de gasolina contendo um teor de etanol entre 20% e 30 % (v/v) para caminhos ópticos de 2, 5 e 10 mm (Figura 4.5).

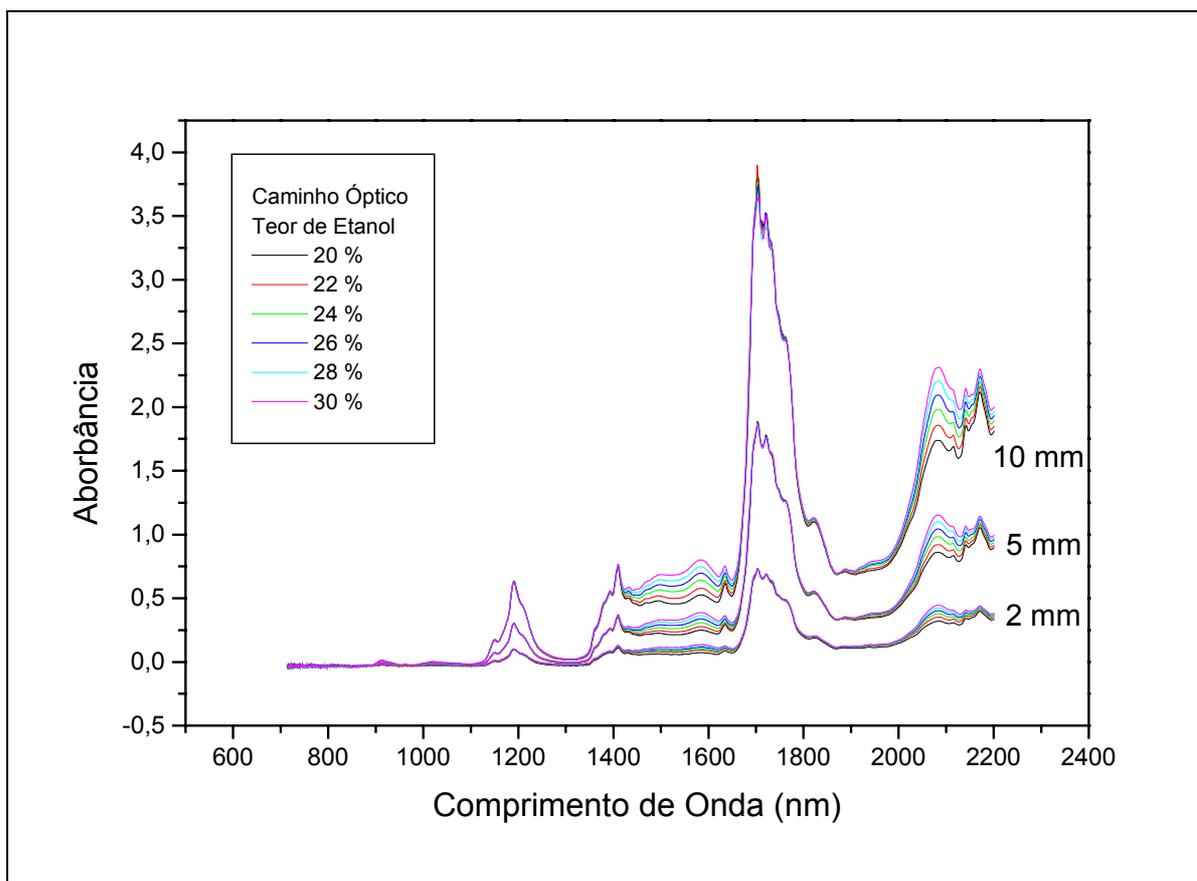


Figura 4.5: Espectros obtidos para misturas de etanol/gasolina com teor de etanol variando entre 20 e 30 % para caminhos ópticos de 2, 5 e 10 mm.

Para cada um dos caminhos ópticos foram obtidas curvas analíticas na região de 1480 nm e também na região de 2050 nm. A seleção da região de 1480 nm foi realizada por permitir utilizar o mesmo filtro tanto para gasolina como para o álcool combustível.

Pode ser observado nos espectros da Figura 4.5 que existem duas regiões importantes de variações de absorvância em função do aumento de concentração de etanol na gasolina. A primeira delas está localizada entre 1400 nm e 1600 nm e outra entre 1900 e 2100 nm. No primeiro caso, as bandas de absorção desta região estão relacionadas ao 1^o sobretom do estiramento da ligação O–H do etanol enquanto que na segunda região são bandas de combinação da ligação O–H no álcool. É importante lembrar que bandas de absorção em comprimentos de onda próximos a estes também são observadas nos espectros de álcool e água (Figura 4.1), mas neste caso, as bandas localizadas na região de 1480 nm são referentes aos estiramentos O–H da água e as localizadas na região de 1920 nm são

referentes a bandas de combinação do estiramento O–H e deformação da ligação O–H da água.^{6-8,48}

As curvas analíticas obtidas podem ser observadas nas Figuras 4.6 e 4.7.

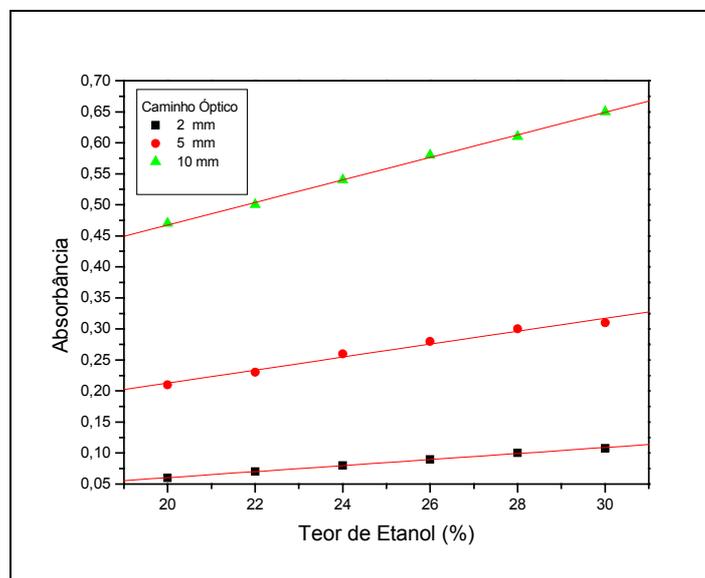


Figura 4.6: Curvas analíticas da variação da absorvância no comprimento de onda de 1480 nm para misturas de etanol em gasolina em proporções de 20 a 30 % com intervalos de caminho óptico entre 2 e 10 mm.

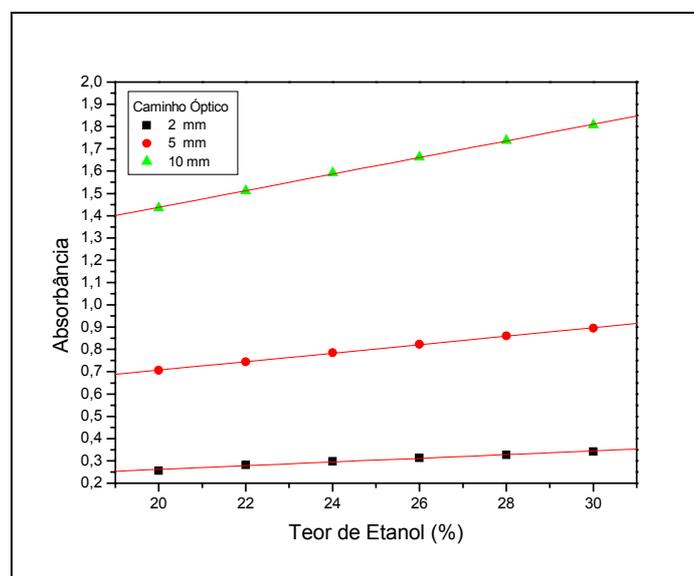


Figura 4.7: Curvas analíticas da variação da absorvância no comprimento de onda de 2050 nm para misturas de etanol em gasolina em proporções de 20 a 30 % com intervalos de caminho óptico entre 2 e 10 mm

As equações lineares obtidas na região de 1480 nm foram:

$$2 \text{ mm foi: } A = (-0,037 \pm 0,002) + (0,00486 \pm 0,00008) \times C \text{ (R =0,999)}$$

$$5 \text{ mm foi: } A = (0,014 \pm 0,017) + (0,0104 \pm 0,0007) \times C \text{ (R =0,991)}$$

$$10 \text{ mm foi } A = (0,10 \pm 0,01) + (0,0181 \pm 0,0004) \times C \text{ (R =0,999)}$$

Para a região de 2050 nm, foram obtidas as seguintes equações de reta:

$$2 \text{ mm: } A = (0,09 \pm 0,01) + (0,0083 \pm 0,0004) \times C \text{ (R =0,994)}$$

$$5 \text{ mm: } A = (0,326 \pm 0,006) + (0,0190 \pm 0,0002) \times C \text{ (R =0,999)}$$

$$10 \text{ mm: } A = (0,69 \pm 0,01) + (0,0372 \pm 0,0005) \times C \text{ (R =0,999)}$$

Onde A = Absorbância e C o teor de etanol na mistura.

Na região de 2100 nm, pode-se observar uma banda de combinação O–H do etanol. Esta região seria adequada para a escolha do filtro, pois neste comprimento de onda a sensibilidade empregando o filtro de 2050 nm é aproximadamente 2 vezes maior que utilizando o filtro de 1480 nm. Entretanto, não foi encontrado no comércio um filtro de interferência que pudesse trabalhar nessa região. Por essa razão, foi selecionado trabalhar com os filtros de 1480 e 1925 nm, disponíveis no mercado, mesmo sabendo que a região do segundo filtro não é aquela que apresenta a maior sensibilidade para a determinação de etanol na gasolina.^{6-8,48}

Baseando-se nessas duas regiões e nos espectros obtidos, foram construídas duas curvas analíticas utilizando-se o valor de absorbância nos comprimentos de onda de 1480 nm e 1925 nm. As curvas analíticas obtidas podem ser visualizadas na Figura 4.8 e Figura 4.9.

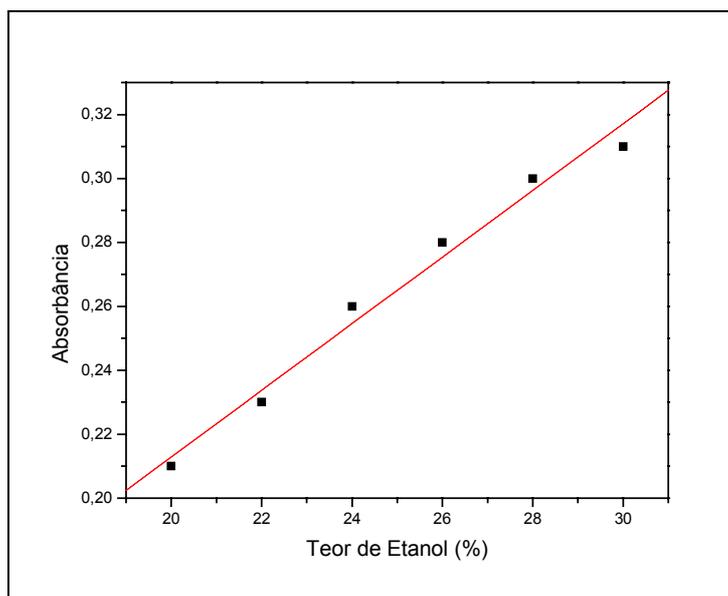


Figura 4.8: Curva analítica construída para determinação de etanol em gasolina utilizando caminho óptico de 5 mm utilizando comprimento de onda de 1480 nm.

A equação de reta obtida para esta curva analítica foi:

$$A = (0,014 \pm 0,017) + (0,0104 \pm 0,0007) \times C \quad (R = 0,991)$$

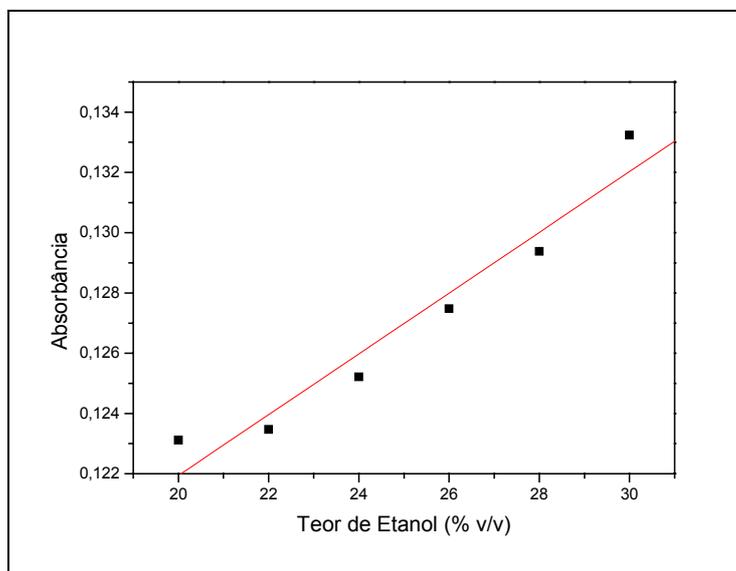


Figura 4.9: Curvas analíticas construídas para determinação de etanol em gasolina utilizando caminho óptico de 5 mm e filtro de 1925 nm.

A equação de reta obtida foi:

$$A = (0,096 \pm 0,002) + (0,00013 \pm 0,00007) \times C. (R=0,971)$$

Onde A é o valor de absorvância e C é o teor de etanol.

Comparando-se as duas curvas analíticas, observa-se que o emprego do filtro de 1480 nm mostra uma maior sensibilidade em relação ao filtro de 1925 nm. Essa menor sensibilidade do filtro de 1925 nm está relacionada com a baixa absorção da radiação pela ligação O–H do etanol nessa região do espectro. Essa observação pode ser confirmada comparando-se os coeficientes angulares das curvas analíticas da Figura 4.8 e Figura 4.9, sendo que a curva analítica correspondente ao primeiro filtro (1480 nm) apresentou um coeficiente angular aproximadamente 5 vezes maior que em relação ao segundo.

4.4 Estudo do efeito da temperatura

4.4.1 Estudo do efeito da temperatura para uma mistura de água em álcool combustível.

O perfil dos espectros reflete diretamente a interação da radiação eletromagnética e a vibração e movimento das moléculas. Como o movimento e a vibração estão diretamente relacionados com a temperatura, a absorção da radiação pelas moléculas varia em função desta em um mesmo comprimento de onda. As faixas de temperatura escolhidas para o estudo tiveram como base a temperatura ambiente, sendo a faixa de temperatura estendida até a temperaturas de aproximadamente 39 °C.

Para estudar o efeito da temperatura sobre a variação de absorção foram obtidos espectros de uma amostra de álcool 94,6% (m/m) em uma cela de 7 mm de caminho óptico.

Os espectros foram obtidos dentro do intervalo de temperatura entre 25 e 39°C. A influência da temperatura nos valores de absorvância do espectro pode ser visualizada na Figura 4.10 e também nas Figuras 4.11 e 4.12.

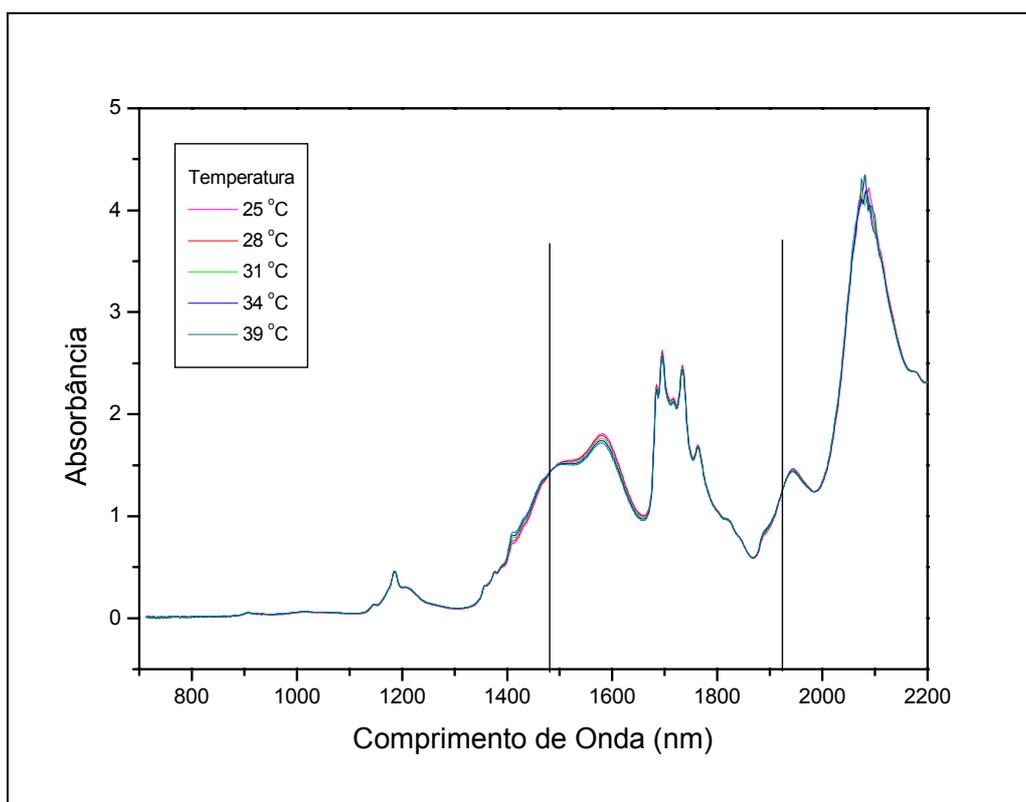


Figura 4.10: Influência da temperatura nos espectros obtidos para a solução água/álcool 94,6% destacando a região de absorção do filtro de 1480 nm e 1925 nm.

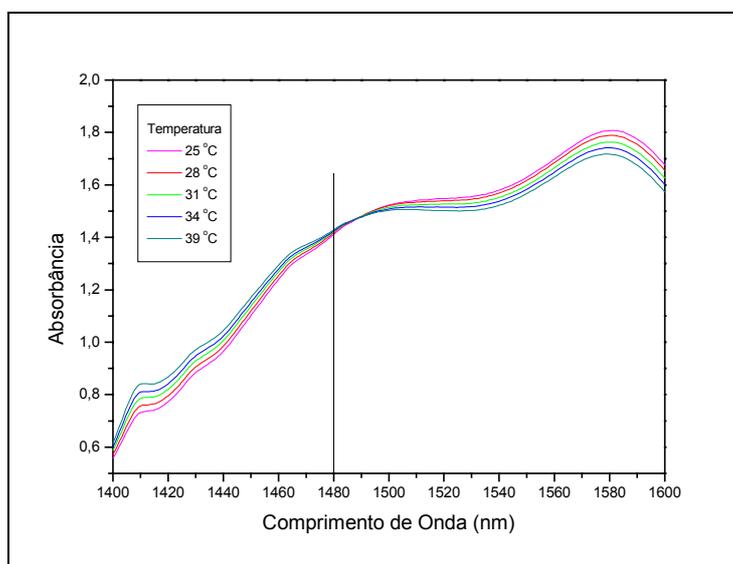


Figura 4.11: Espectro mostrando a região entre 1400 e 1600 nm destacando a região de absorção do filtro de 1480 nm para uma mistura de água/álcool 94,6%

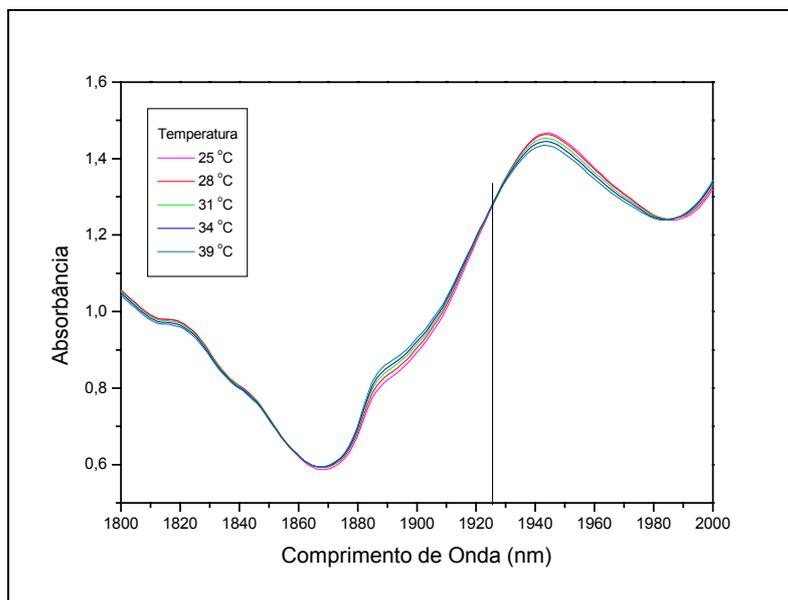


Figura 4.12: Espectro mostrando a região entre 1800 e 2000 nm destacando a região de absorção do filtro de 1925 nm para uma mistura de água/álcool 94,6%

Analisando os espectros obtidos, percebe-se que a influência da temperatura na absorção é pequena, aproximadamente 0,0005 unidades de absorbância por °C tanto na região de 1480 nm como na região de 1925 nm, ou seja, uma variação de absorbância de 1% por °C para a região de máxima transmitância dos filtros de interferência comerciais. Essa variação foi calculada pela razão da variação total de absorbância pela observada pela variação total de temperatura. A escolha dos filtros se deu em regiões que coincidem com regiões de baixa dependência de absorção com a temperatura.

4.4.2 Estudo do efeito da temperatura para uma mistura de álcool e gasolina

Estudo semelhante foi também realizado para verificar a influência da temperatura na obtenção de espectros de misturas de etanol e gasolina, com a finalidade de se averiguar se poderia existir, no comprimento de onda de 1480 e 1925 nm uma dependência direta do sinal de absorção com o aquecimento da amostra. Foi empregada para este estudo a mesma cela com caminho óptico de 7 mm.

Esse estudo foi realizado obtendo-se espectros de uma mistura de 25 % de etanol em gasolina entre as temperaturas de 27 e 47 °C. Os espectros em diferentes temperaturas podem ser visualizados nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15.

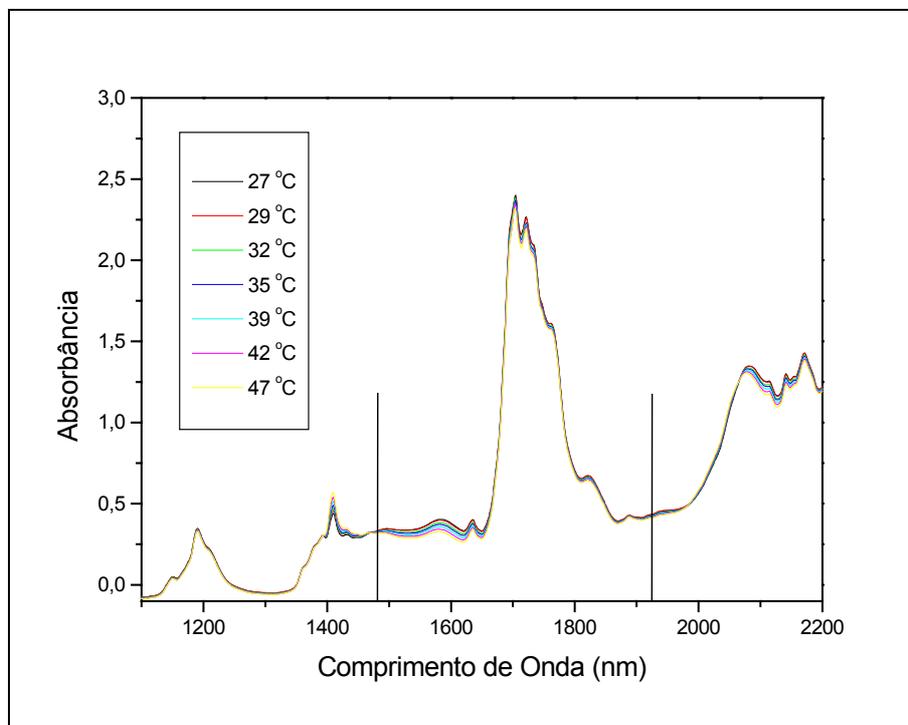


Figura 4.13: Efeito da variação da temperatura na obtenção de espectros de gasolina contendo 25% de etanol, destacando a região de absorção do filtro de 1480 e 1925 nm.

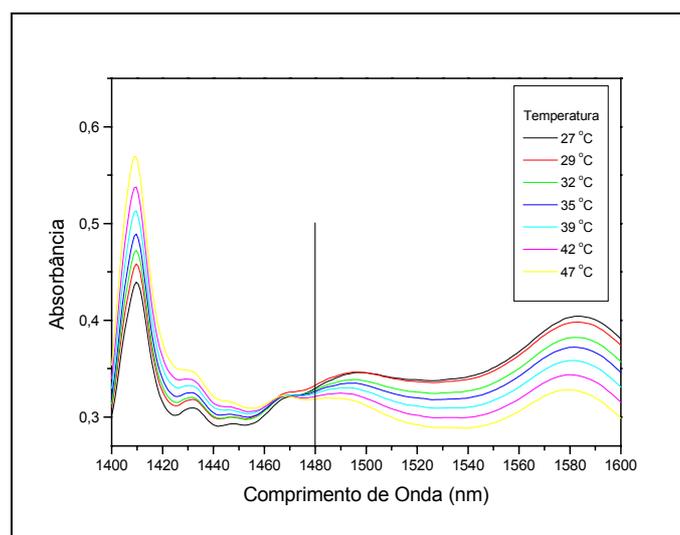


Figura 4.14: Espectro mostrando a região entre 1400 e 1600 nm destacando a região de absorção do filtro de 1480 nm.

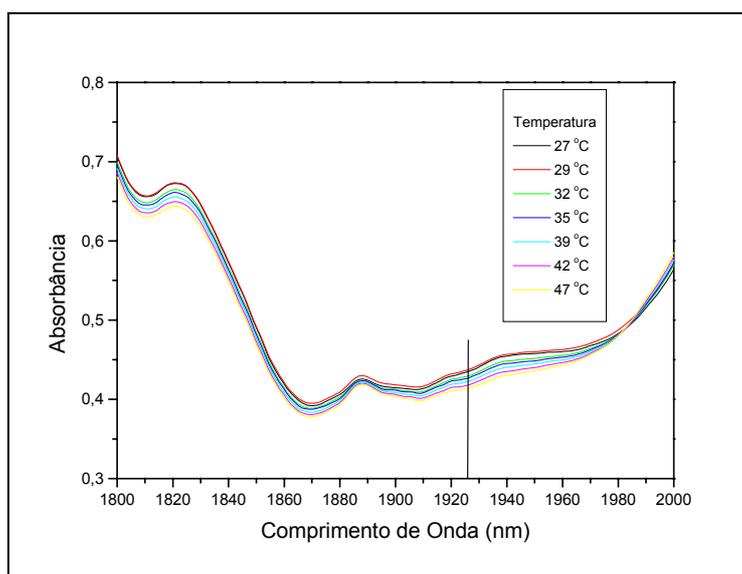


Figura 4.15: Espectro mostrando a região entre 1800 e 2000 nm destacando a região de absorção do filtro de 1925 nm.

Os espectros da Figura 4.13, 4.14 e 4.15 mostram que na região de máxima transmitância do filtro de 1480 nm existe uma pequena variação do espectro em função da temperatura de 0,005 unidades de absorbância por °C, correspondendo a um desvio de aproximadamente 3% para a região de máxima transmitância dos filtros de interferência. Já para o filtro de 1925 ocorre uma variação de 0,001 unidades de absorbância por °C correspondendo a uma variação de 0,6 % em relação a absorbância observada a temperatura ambiente.

Após a realização destes estudos, optou-se por escolher um filtro na região de 1480 nm, pois nessa região podem ser monitoradas com o mesmo instrumento a absorção da água no álcool combustível e também a absorção de etanol gasolina. Apesar da região de 1925 ter apresentado uma melhor resolução para o teor de água no álcool em relação ao comprimento de onda de 1480 nm, isto não foi observado para o teor de etanol na gasolina. Assim o filtro de 1925 nm não seria mais apropriado que o de 1480, destacando-se observar que os altos valores de absorbância poderiam provocar um desvio na Lei de Beer.

Capítulo 5
Parte Experimental
Construção do Fotômetro

5. Construção e Avaliação do Fotômetro

5.1 Construção do Fotômetro

Para a construção do fotômetro foram avaliados diversos componentes e circuitos eletrônicos. As etapas de desenvolvimento do instrumento compreendem a avaliação de diferentes dispositivos como mostra a Figura 5.1.

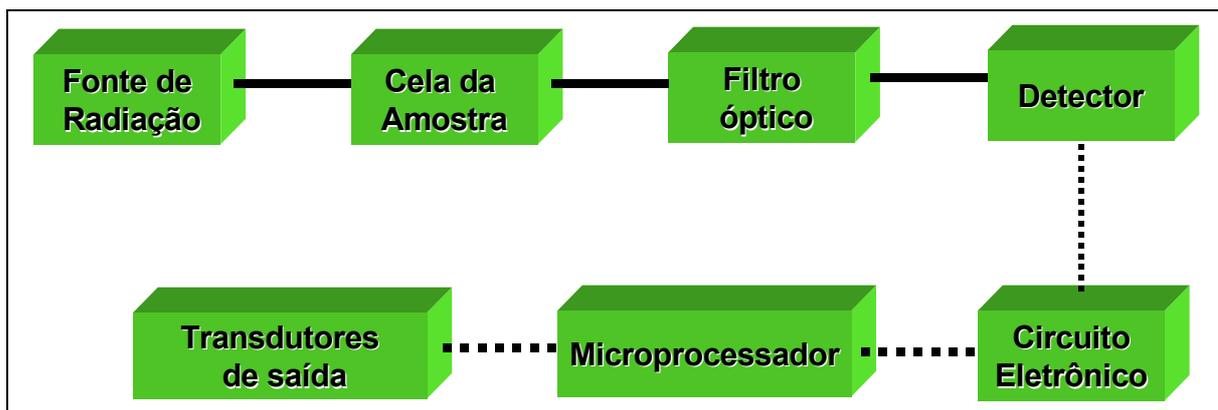


Figura 5.1: Esquema do fotômetro mostrando os diversos dispositivos que foram utilizados na sua construção

5.1.1 Fontes de alimentação

O instrumento utilizou fontes de alimentação comerciais chaveadas da LR Informática Industrial. O modelo de fonte empregada para alimentação dos circuitos foi a PQ-100D, que apresenta saídas de 5V (5A), +12V(4,5A), -12V(1A) e 24 V(2A). A fonte empregada para alimentação da fonte de radiação foi a PS-65-12, com saída de 12 V(5A). Uma fonte para avaliação dos detectores com saída de 48V(1A) também foi utilizada. Todas as fontes apresentavam um ruído máximo de 10 mV pico a pico.

5.1.2 Fonte de radiação

Como fonte de radiação foram empregadas lâmpadas de tungstênio de 6 W e 20 W. Foi avaliado o emprego do uso de radiação contínua e pulsada. Para este último caso, a lâmpada foi ligada a um circuito eletrônico baseado no CI 555. Foram testadas frequências de pulso entre 18 a 330 Hz. O circuito para geração do pulso pode ser observado na Figura

5.2, sendo que o valor da resistência R determina o valor de frequência de pulsação da lâmpada. Os valores de R utilizados foram de 56, 36, 22, 10, 5,6 e 3 k Ω

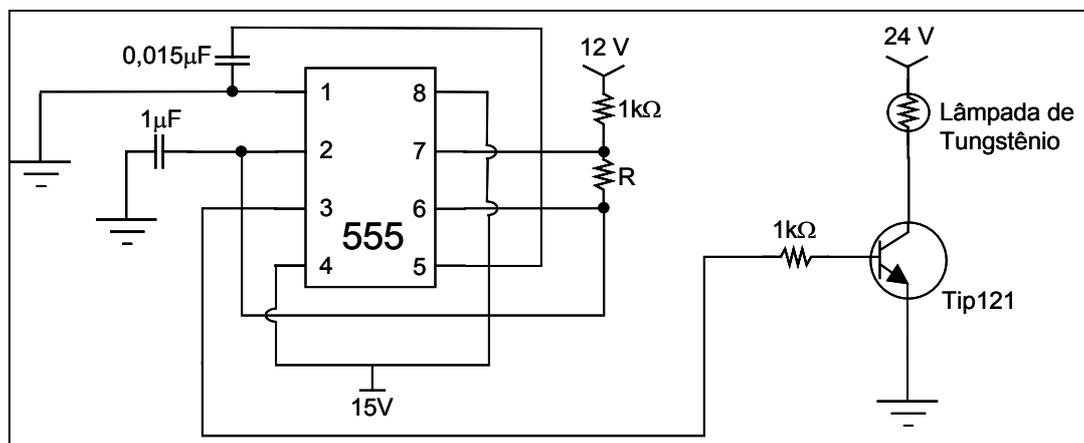


Figura 5.2: Circuito eletrônico utilizado para pulsar a fonte de radiação onde R foi substituído por resistências de 56, 36, 22, 10, 5,6 e 3 k Ω

5.1.3 Detectores

Foi avaliado o comportamento de resposta de dois diferentes tipos de detectores empregados na construção do fotômetro. O detector fotoresistivo de PbS da Cal Sensor, modelo AP-25 e o fotodiodo de GaInAs da Hamamatsu, modelo 5882-03. O circuito empregado para operação do detector de PbS no espectrofotômetro pode ser observado na Figura 5.3, sendo esse o circuito sugerido pelo fabricante do detector.⁴⁹

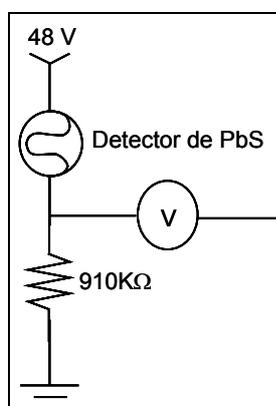


Figura 5.3: Circuito para avaliação do detector resistivo PbS modelo AP25.

No caso do fotodiodo, o circuito para avaliar a resposta do sensor é mostrado na Figura 5.4.⁵⁰

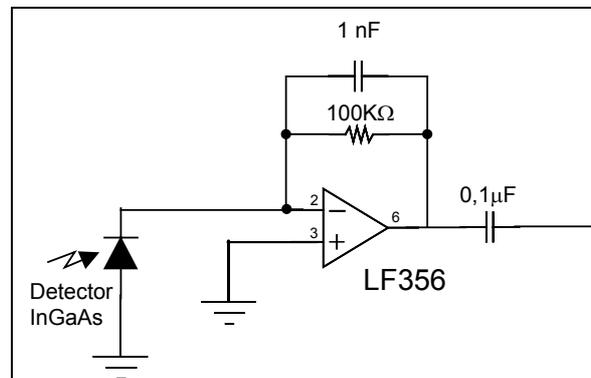


Figura 5.4: Circuito para avaliar a resposta do fotodiodo de InGaAs modelo 5882-03.

A avaliação inicial dos detectores foi realizada em um espectrofotômetro construído no próprio laboratório que utiliza como elemento monocromador um filtro óptico-acústico sintonizável. O detector original deste espectrofotômetro foi substituído pelos detectores de PbS e InGaAs e as saídas dos seus respectivos circuitos eletrônicos (Figura 5.3 e 5.4) foram ligados a um amplificador “lock in” do espectrofotômetro para aquisição do sinal de interesse com modulação do sinal a 168 Hz. O sinal característico de cada detector foi monitorado por um osciloscópio e os dados foram coletados por um microcomputador através de uma interface comercial PCL 711 S (Adlink).

5.1.4 Circuito eletrônico do fotômetro

5.1.4.1 Empregando detector de PbS

Dois detectores fotoresistivos de PbS foram associados através de uma ponte de Wheatstone (Módulo I) e, em seguida, o sinal de cada braço da ponte foi conectado a dois circuitos integrados (CI) 741 operando como “Buffers” (Módulo II). Posteriormente, o sinal segue para um amplificador de instrumentação (Módulo III), conforme mostrado na Figura 5.5. O sinal modulado dos detectores foi inicialmente filtrado para eliminar a componente contínua do sinal e retificado (Módulo IV).

Finalmente, o sinal é novamente filtrado (filtro passa-baixa) para eliminar ruídos de alta frequência alcançando o último CI (741) que, neste caso, foi colocado para ajustar a impedância do sinal proveniente do fotômetro para o transdutor de saída (Módulo V).⁵¹

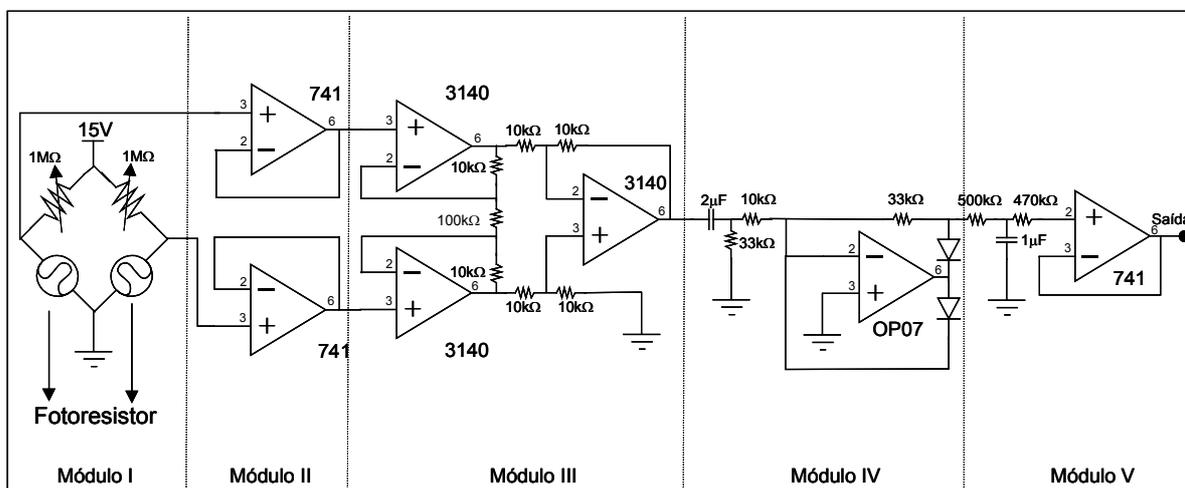


Figura 5.5 Circuito eletrônico construído para o condicionamento dos sinais provenientes dos detectores de PbS

5.1.4.2 Detector de GaInAs

O circuito eletrônico empregado para o condicionamento do sinal do fotodiodo está esquematizado na Figura 5.6. Associado ao fotodiodo de GaInAs foi construído um conversor corrente-voltagem (Módulo I) que opera também como um primeiro estágio de amplificação. Em seguida, o sinal é novamente amplificado (Módulo II) e, posteriormente, é filtrado (filtro passa-alta) eliminando a componente contínua e o ruído de baixa frequência. Assim, como no caso anterior, o sinal é finalmente retificado (Módulo III). Finalmente, os sinais são novamente filtrados para eliminar ruídos de alta frequência sendo posteriormente enviado para o transdutor de saída através de um CI-741 operando como *buffer*.

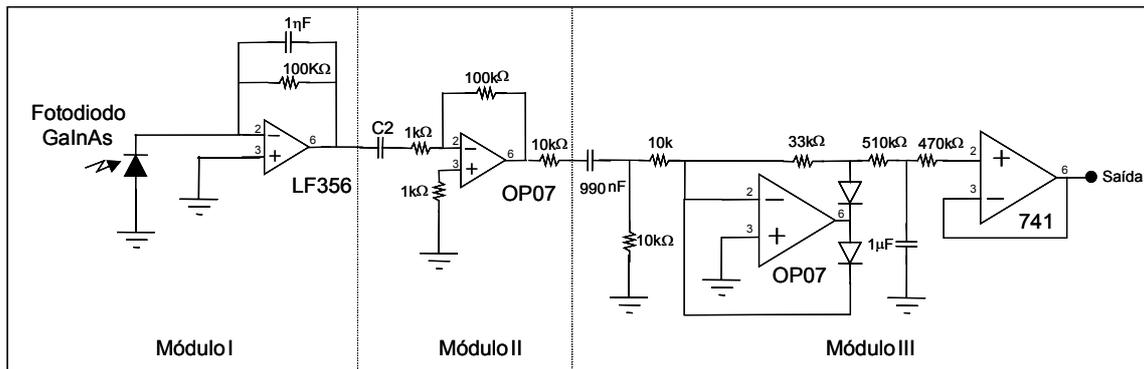


Figura 5.6: Circuito eletrônico construído para o condicionamento do sinal do detector de InGaAs.

5.1.5 Elemento monocromador – Filtro de interferência

Foram empregados filtros de interferência Shenyang HB Enterprise, na região de 1480 nm, com abertura de ± 10 nm e outro na região de 1060 nm, com abertura de ± 10 nm. Também foram avaliados filtros de interferência da Lambda Research Optics na região de 1925 ± 20 nm e na região de $1300 \text{ nm} \pm 10$ nm.

5.1.6 Configuração da cela de medida

5.1.6.1 Fotômetro baseado em cela de medida de face plana (cubeta)

Foi desenvolvido um fotômetro que permite o emprego de cela de medida de face plana (cubeta). Este instrumento foi empregado para a avaliação do caminho óptico mais apropriado para a medida de interesse e também para a realização de testes de frequências de pulsação da lâmpada. Este fotômetro foi construído de tal forma a permitir o uso de cubetas de 1, 2 e 5 mm de caminho óptico, bastando para isso a substituição do suporte de PVC de cubetas. Outra característica do fotômetro é permitir a fácil substituição da fonte de radiação, tendo sido avaliadas lâmpadas de 6 e 20 W. Os filtros de interferência empregados neste estudo foram de 1925 nm, 1480 nm, 1060 nm e 1300 nm.

O fotômetro foi construído para operar com um ou dois detectores permitindo realizar estudos com sistema mono e duplo feixe (Figura 5.7).

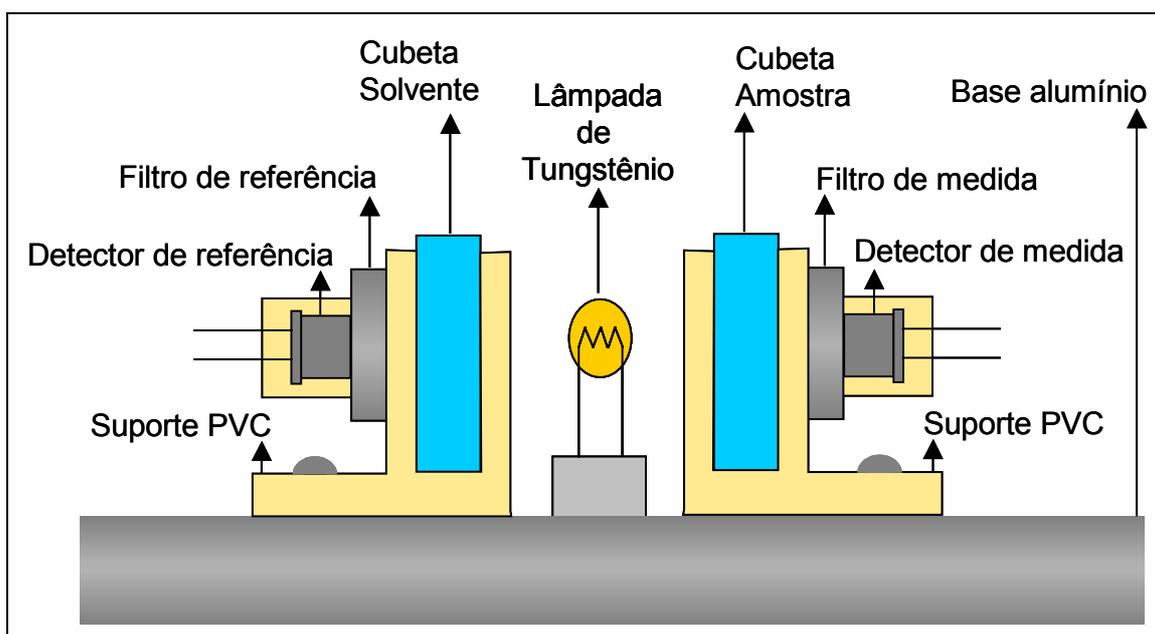


Figura 5.7: Esquema do fotômetro de duplo feixe baseado em cubetas de face plana.

5.1.6.2 *Fotômetro baseado em cela cilíndrica*

Foram construídos diversos modelos de cela cilíndrica, e em todos os casos, foram utilizados tubos de vidro com diferentes diâmetros internos, variando entre 2 e 10 mm. Neste modelo foi empregado um suporte de PVC no qual foram encaixados a cela de medida, os filtros de interferência e os detectores. Neste caso, o sistema pode operar em regime de batelada ou de fluxo. Os esquemas de dois diferentes tipos de fotômetro podem ser visualizados na Figura 5.8 e Figura 5.9, os quais operam em sistema de duplo feixe e mono feixe, respectivamente.

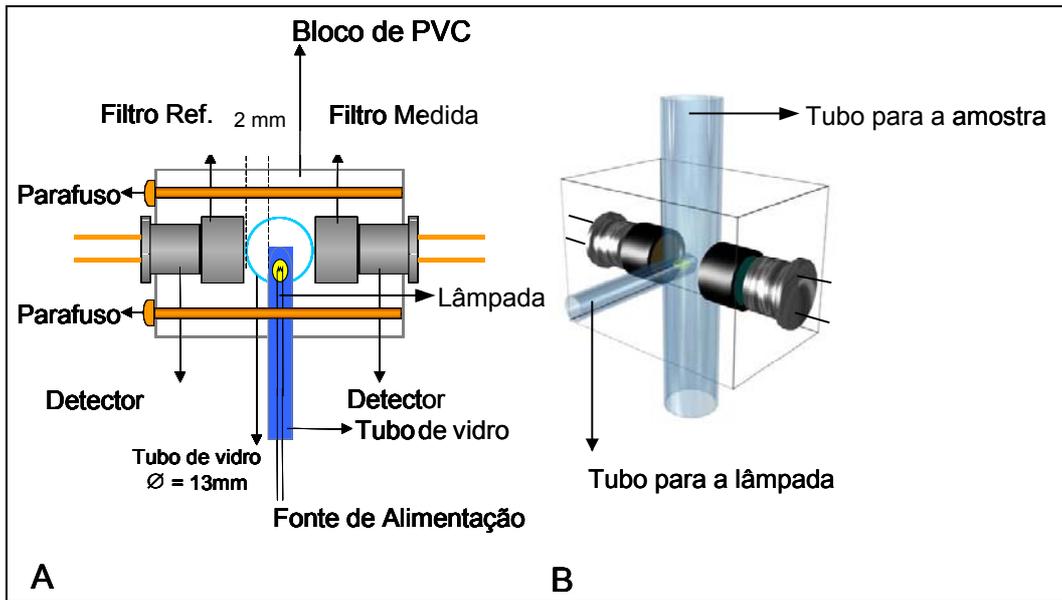


Figura 5.8: Fotômetro de duplo feixe. (A) Vista superior do fotômetro de duplo feixe baseado em cela de medida cilíndrica. (B) Vista em perspectiva da cela cilíndrica, construída em tubo de vidro de borossilicato. O suporte foi construído em PVC.

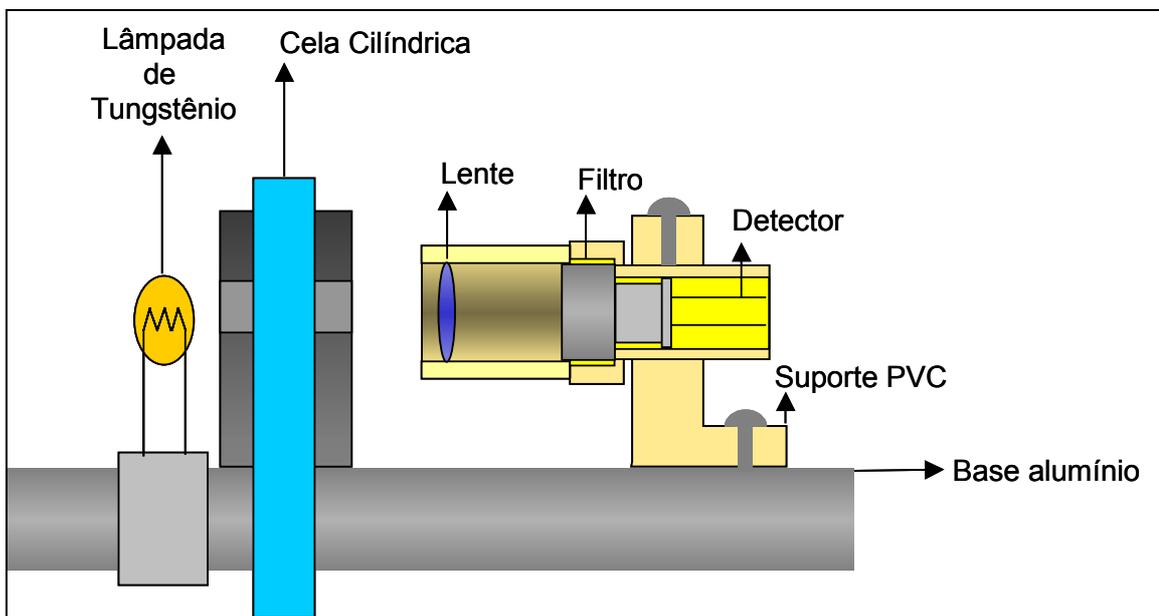


Figura 5.9: Configuração do fotômetro de feixe simples empregando cela de medida cilíndrica e lente colimadora.

5.1.7 Transdutores de saída

Foram utilizados três diferentes tipos de transdutores de saída: um microcomputador ligado ao fotômetro através de uma interface comercial DT 9800 da Data Acquisition Labs, um circuito comparador empregando LEDs e um microprocessador PIC 16F877A programável com um display de cristal líquido.

5.7.1.1 Microcomputador

O sinal gerado pelo circuito do fotômetro foi ligado diretamente a uma interface comercial DT 9800 da Data Acquisition Labs. Essa interface realizava a transferência do sinal do domínio analógico para digital através de um conversor de A/D de 12 bits. O sinal digitalizado é enviado para um microcomputador Celeron 950 MHz, com 128 Megabytes de memória e sistema operacional Windows 98 SE. A conexão da interface com o microcomputador é realizada através de uma porta USB. O software utilizado para controle e aquisição do sinal foi o Quick DataAcq 1.0.5 da Data Translation Inc.

5.1.7.2 Transdutor de saída baseado em LEDs

Foi construído um sistema comparador que pode ser observado na Figura 5.10. O sinal proveniente do fotômetro (V_{in}) passa através de um CI OP07 (Módulo 1) que, após amplificá-lo o envia para dois diferentes CI-311 (Módulo 2) operando como Schmitt-trigger. Posteriormente, estes sinais passam por duas portas inversoras e seguem para uma porta XOR. Os sinais provenientes desta porta são enviados para a base de dois diferentes transistores TIP 121 (diretamente ou através de portas inversoras) que determinam a passagem de corrente pelo LED (vermelho ou verde). O circuito comparador é mostrado na Figura 5.10.

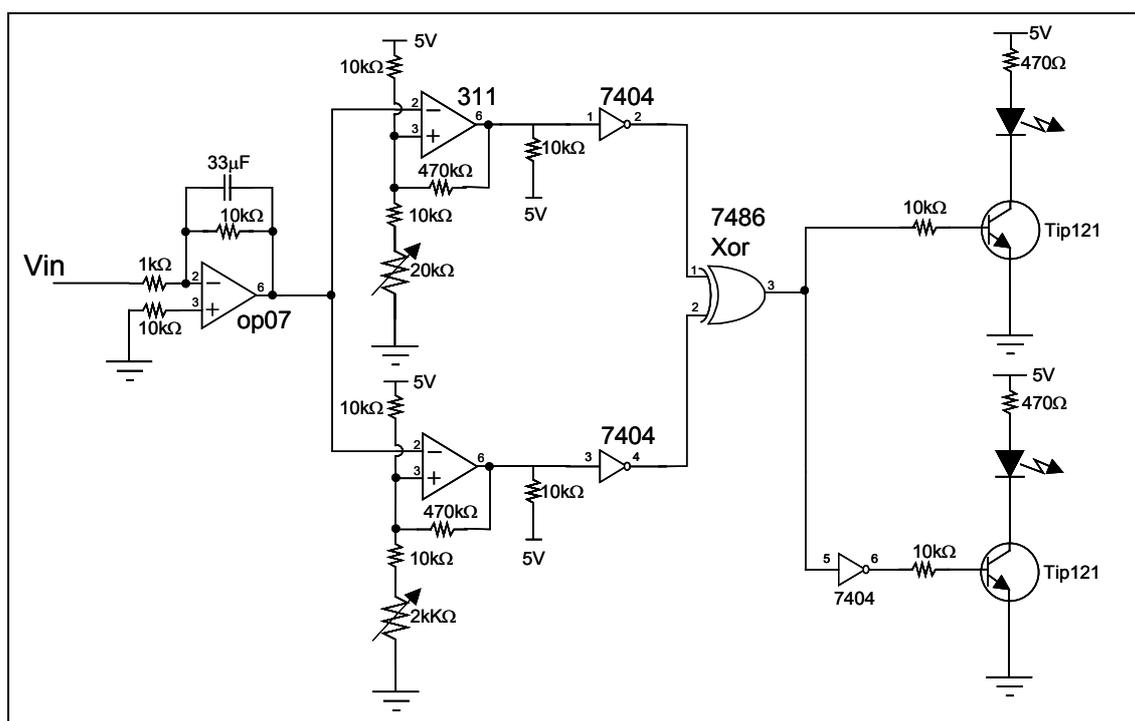


Figura 5.10: Transdutor de saída baseado em 2 LEDs (vermelho e verde).

5.1.7.3 Controlador PIC 16F877A

A saída do fotômetro foi também conectada diretamente a uma placa Modelo PIC-3 da Symphony, provido de um microprocessador PIC 16F877A e um display de cristal líquido de 16 caracteres e 2 linhas. O microcontrolador foi programado em Basic com um compilador Pic Basic Pro versão 2.46 desenvolvido especialmente para o microcontrolador.

O programa desenvolvido foi compilado gerando um programa em formato binário que foi posteriormente gravado no PIC através de um programa Epic para Windows versão 2.42 da MicroEngineering Labs Inc. Esta gravação foi realizada através da porta paralela do microcomputador que estava conectada diretamente a placa de circuito do microcontrolador. Após a gravação, o microcontrolador foi ajustado para executar o programa armazenado.

O programa desenvolvido pode ser visualizado através do fluxograma da Figura 5.11. O código fonte encontra-se no anexo 2.

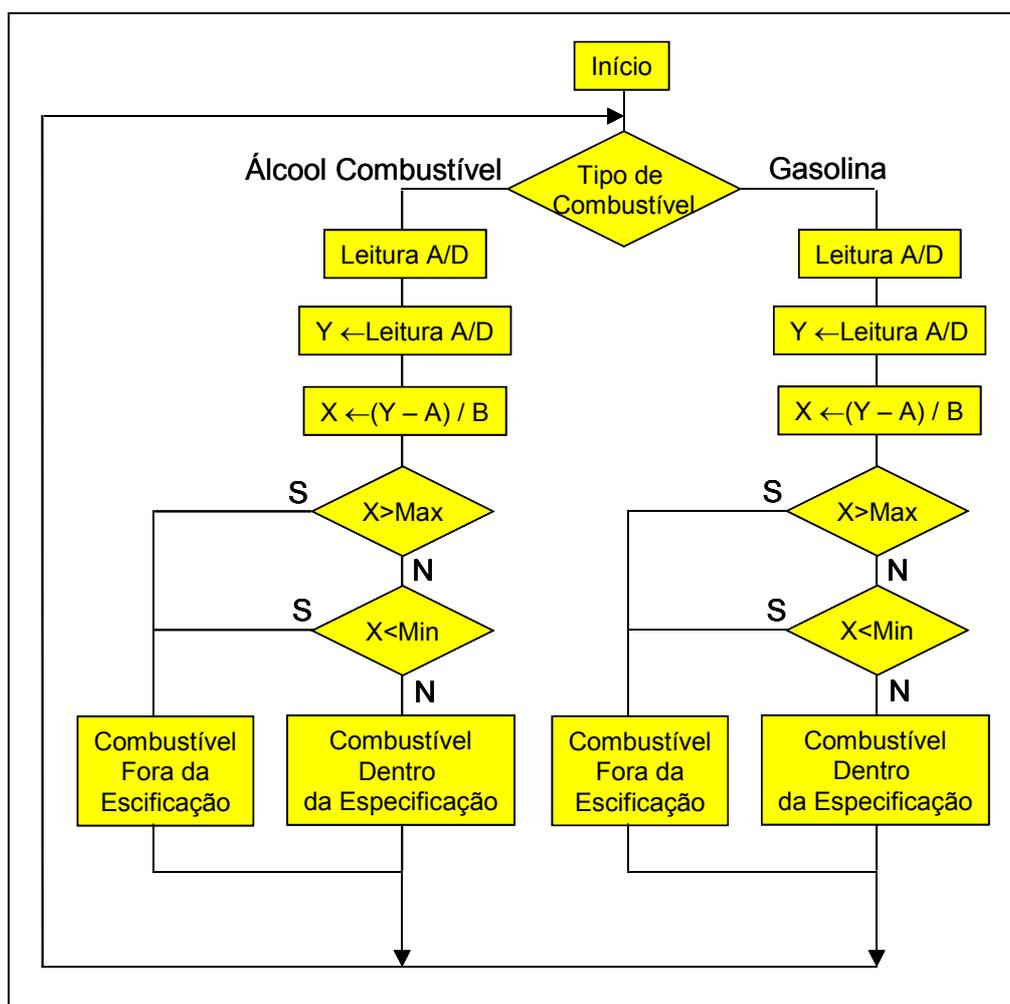


Figura 5.11: Fluxograma do programa Basic desenvolvido para o microcontrolador PIC 16F788A para aquisição e tratamento de dados do fotômetro.

5.2 Estudo das Características do Instrumento

5.2.1 Avaliação da frequência de pulsação da fonte de radiação (lâmpada de tungstênio)

Utilizando o modelo de fotômetro baseado em feixe simples foi realizado o estudo de frequência de pulsação utilizando uma lâmpada de 20 W. A luz foi modulada em frequências de 18, 25, 41, 91, 162 e 333 Hz, substituindo o resistor R mostrado na Figura

5.2, por resistências de 56, 36, 22, 10, 5,6 e 3 K Ω , respectivamente. Para cada frequência foi construída uma curva analítica correspondente utilizando filtros de 1480 nm e 1925 nm.

Essa avaliação foi realizada empregando-se o fotômetro de cubeta de face plana com 5 mm de caminho óptico e misturas de água em álcool cuja concentração do álcool variou entre 98 e 86% (m/m).

Após a escolha da frequência que garantisse a melhor sensibilidade, foi também avaliada a lâmpada de tungstênio com potência da fonte de radiação de 6W.

5.2.2. Avaliação da estabilidade da linha se base do fotômetro

5.2.2.1 Estabilidade da linha de base em função do tempo

Essa avaliação foi realizada para diferentes fotômetros empregando os dois tipos de detectores, de PbS e de InGaAs. Para cada tipo de detector foi feita uma montagem do fotômetro empregando cela cilíndrica com caminho óptico de 2 mm e sistema de duplo feixe (Figura 5.5 e Figura 5.6). Para o detector de referência foi empregado um filtro de 1300 nm e para o detector de medida foi empregado o filtro de 1480 nm. O sinal gerado pelo instrumento foi monitorado por longo período de tempo, de tal modo a obter o comportamento do sinal analítico. Neste caso, a cela foi preenchida com uma mistura álcool de 94,6 % (m/m). O sinal foi adquirido pelo microcomputador através da interface comercial DT 9800 e armazenado em um disco rígido.

5.2.2.2 Estabilidade da linha de base do sistema operando em regime de fluxo

Para se verificar a possibilidade do emprego do fotômetro operando em regime de fluxo foi montado um sistema de fluxo onde uma mistura de álcool de teor de 94,6% foi continuamente bombeada por um longo período de tempo através da cela de medida. O sinal elétrico do fotômetro foi registrado no microcomputador durante todo o período. Um esquema da montagem realizado pode ser observado na Figura 5.12.

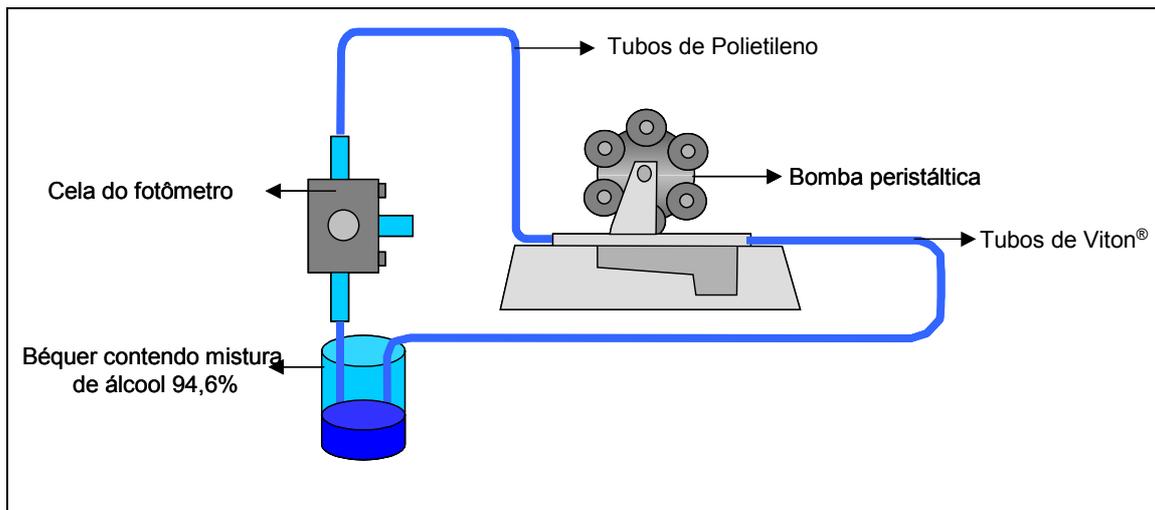


Figura 5.12: Esquema de montagem da cela em configuração de fluxo.

Durante a avaliação, o fluxo foi interrompido para verificar o comportamento de resposta do fotômetro em regime estacionário e, em seguida, o fluxo foi retomado. Durante o regime de fluxo e estacionário o sinal do fotômetro foi continuamente monitorado.

5.2.2.3 Estabilidade da linha de base em função da tensão de alimentação da fonte de radiação

Foi realizado um estudo para verificar a estabilidade da linha de base do fotômetro quando ocorressem variações de tensão na alimentação da lâmpada e conseqüentemente variações na intensidade de radiação emitida. Essa avaliação foi feita empregando o fotômetro com detector de InGaAs, para o qual foi avaliada a capacidade de correção do sinal empregando um sistema de duplo feixe. Essa variação da tensão foi realizada com um varivolt ligado entre rede elétrica e a fonte de alimentação da lâmpada e sendo registrado o sinal referente à linha base para os dois detectores utilizando os filtros de referência (1300 nm) e de medida (1480 nm). Durante esse processo a cela permaneceu preenchida com uma mistura de álcool 94,8 % m/m.

Após a obtenção do sinal dos dois detectores, foi calculada a razão entre os sinais registrados empregando o programa Microcal Origin.

5.3 Avaliação do instrumento

5.3.1. Estudo da repetibilidade e frequência analítica na determinação do teor de álcool em AEHC e gasolina de amostras comerciais.

O estudo de repetibilidade de resposta do instrumento construído foi realizado com um conjunto de amostras comerciais de álcool combustível e gasolinas fornecidas pela Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp. Cada amostra foi colocada no fotômetro (Figura 5.9) e o teor de água em álcool combustível e etanol em gasolina em cada uma delas foi determinado. Foram realizadas três leituras para cada amostra, com intervalos de 20 minutos entre as leituras para uma mesma amostra.

Para a determinação da frequência analítica em batelada, foi calculado o tempo médio necessário para a leitura de cada uma das diferentes amostras empregadas no estudo de repetibilidade.

Para a frequência analítica do fotômetro operando em fluxo, uma bomba peristáltica foi ligada ao sistema como na Figura 5.12, porém a mistura de combustível era apenas bombeada para dentro da cela a uma vazão de 10 mL/minuto, realizando-se a medida e em seguida descartando a amostra. A leitura do sinal era feita quando se estabilizava o sinal elétrico. Após isso, era bombeado ar para limpeza do tubo e então a amostra era substituída.

5.3.2. Avaliação do comportamento de resposta do fotômetro frente à alteração na matriz de Gasolina.

Para avaliar o comportamento de resposta do fotômetro em relação à composição de gasolina foram preparadas diferentes amostras de gasolina as quais foram modificadas pela adição de tolueno (Acros Organics, 99%, grau HPLC), hexano (Acros Organics, 95%, grau HPLC) e n-pentano (Grupo Química, grau HPLC) em teores de 5, 10, 15 e 20% (v/v). As misturas foram preparadas de acordo com a Tabela 5.1 abaixo. Em todos os casos o teor de etanol foi mantido sempre em 25 %.

Tabela 5.1: Volumes utilizados no preparo de misturas de gasolina com diferentes interferentes

% Composto total	Volume Gasolina (mL)	Volume Álcool (mL)	Composto Interferente*
5%	14	5	1
10%	13	5	2
15%	12	5	3
20%	11	5	4

*interferente tolueno ou hexano ou n-pentano.

Para cada uma das misturas foram obtidos espectros no espectrofotômetro comercial Bomem e também foram analisadas no fotômetro desenvolvido.

5.4 Determinação de água em álcool e etanol em gasolina em amostras comerciais de álcool combustível e gasolina

Um conjunto de amostras comerciais de álcool combustível e gasolina foram analisadas no espectrofotômetro comercial Bomem e no fotômetro construído, com os quais foram obtidos os teores de água em álcool combustível e etanol em gasolina. Para isso, foram construídas curvas analíticas para cada uma das determinações. As amostras foram previamente analisadas pela Central Analítica da Unicamp. No caso da gasolina, as amostras foram analisadas segundo a norma NBR 13992 e as amostras de álcool combustível foram analisadas segundo a norma NBR 5992.^{5,6}

Capítulo 6
Resultados e discussão
Avaliação do Fotômetro

6. Resultados e Discussão

Na etapa de construção do fotômetro procurou-se sempre empregar materiais de baixo custo, e passíveis de serem encontrados no mercado nacional. Com exceção dos filtros de interferência e dos detectores, os demais dispositivos podem ser encontrados no país, o que reduz bastante o seu custo de fabricação. Durante essa etapa de desenvolvimento do instrumento, diferentes dispositivos (Figura 5.1) foram avaliados muitos dos quais construídos com o objetivo específico de avaliar algum tipo de dispositivo do fotômetro..

6.1 Desenvolvimento do fotômetro

6.1.1 Fontes de alimentação

As fontes de alimentação empregadas na construção do fotômetro foram adquiridas no mercado nacional e são fontes chaveadas. Essas fontes empregadas neste trabalho apresentam ruído pico a pico de 10 mV com carga necessária para operar o fotômetro. No fotômetro, foram utilizadas duas fontes de modelos diferentes, sendo uma empregada na alimentação dos circuitos eletrônicos e outra para a fonte de radiação. Este procedimento foi adotado para minimizar ruído na fonte que alimenta o circuito eletrônico.

6.1.2 Avaliação da frequência de pulsação da lâmpada

Inicialmente, foi avaliada a resposta do fotômetro frente à fonte de radiação pulsada. Neste caso, foi construído um circuito eletrônico para fazer com que a lâmpada oscilasse em uma determinada frequência. A finalidade dessa pulsação é isolar o efeito da radiação ambiente que pode também alcançar o detector, além da radiação proveniente diretamente da própria fonte de radiação do instrumento sem passar pela amostra, provocando flutuações aleatórias no sinal da linha base, bem como variações nos sinais durante as medidas ocasionando uma perda de repetibilidade das medidas. Na prática, este procedimento permite que o fotômetro seja utilizado diretamente em medidas de campo, sem a necessidade de isolar perfeitamente o detector da radiação presente no meio ambiente, o que simplifica a sua construção.

As fontes de radiação empregadas foram lâmpadas de tungstênio que apresentam o perfil de emissão de radiação que pode ser observado na Figura 6.1.

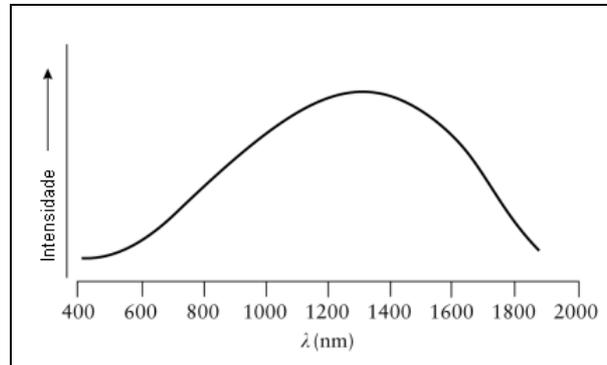


Figura 6.1: Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio

O circuito empregado para oscilação da lâmpada pode ser observado na Figura 5.2. Os testes foram realizados na montagem do fotômetro baseado em cubetas com o detector de InGaAs.

Para avaliar o comportamento de resposta do detector frente à pulsação da fonte de radiação, foram construídas curvas analíticas (Figuras 6.2 e 6.3) para o teor de água em álcool em uma faixa de 88 a 98 % (m/m) utilizando fotômetro de feixe simples e os filtros de medida de 1480 nm e 1925 nm.

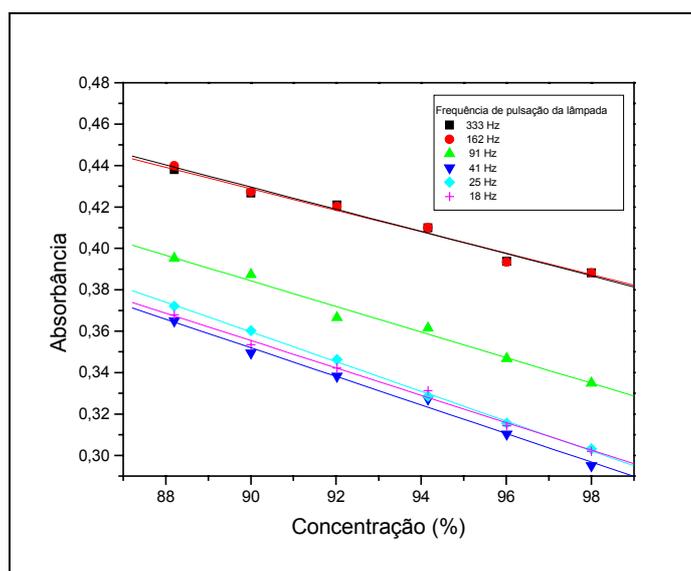


Figura 6.2: Curvas analíticas obtidas variando-se a frequência de pulsação da lâmpada de 20 W e utilizando-se filtro de 1480 nm.

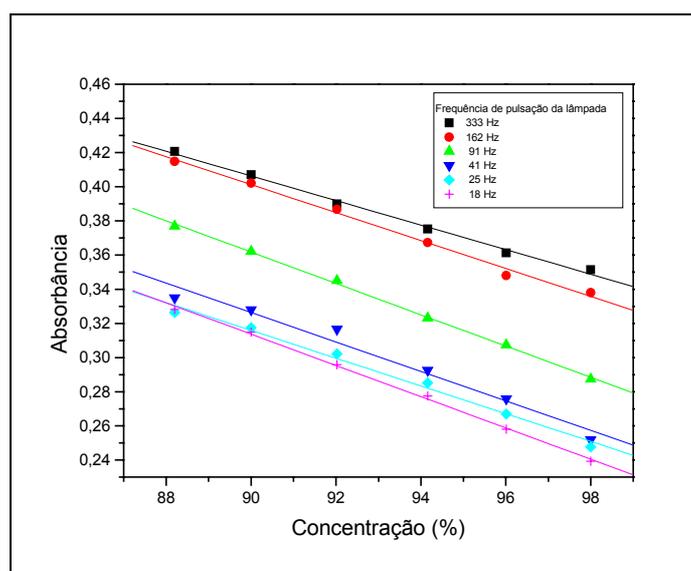


Figura 6.3: Curvas analíticas obtidas variando-se a frequência de pulsação da lâmpada de 20 W e utilizando-se filtro de 1925 nm.

As equações de reta obtidas com o filtro de 1480 nm foram:

$$333 \text{ Hz: } A = (0,89 \pm 0,03) - (0,0052 \pm 0,0003) \times C \quad (R = -0,990)$$

$$162 \text{ Hz: } A = (0,91 \pm 0,03) - (0,0054 \pm 0,0003) \times C \quad (R = -0,991)$$

$$91 \text{ Hz: } A = (0,94 \pm 0,04) - (0,0062 \pm 0,0004) \times C \quad (R = -0,991)$$

$$41 \text{ Hz: } A = (0,97 \pm 0,02) - (0,0069 \pm 0,0003) \times C \quad (R = -0,996)$$

$$25 \text{ Hz: } A = (1,00 \pm 0,01) - (0,0072 \pm 0,0004) \times C \quad (R = -0,999)$$

$$18 \text{ Hz: } A = (0,95 \pm 0,02) - (0,0066 \pm 0,0002) \times C \quad (R = -0,997)$$

As equações de reta obtidas para o estudo de frequência com o filtro de 1925 nm foram:

$$333 \text{ Hz: } A = (1,05 \pm 0,02) - (0,0072 \pm 0,0002) \times C \quad (R = -0,997)$$

$$162 \text{ Hz: } A = (1,13 \pm 0,02) - (0,0082 \pm 0,0003) \times C \quad (R = -0,997)$$

$$91 \text{ Hz: } A = (1,18 \pm 0,01) - (0,0091 \pm 0,0002) \times C \quad (R = -0,999)$$

$$41 \text{ Hz: } A = (1,10 \pm 0,07) - (0,0092 \pm 0,0007) \times C \quad (R = -0,986)$$

$$25 \text{ Hz: } A = (1,04 \pm 0,04) - (0,0090 \pm 0,0004) \times C \quad (R = -0,995)$$

$$18 \text{ Hz: } A = (1,13 \pm 0,02) - (0,0092 \pm 0,0002) \times C \quad (R = -0,999)$$

Apesar dos valores dos coeficientes angulares muito próximos observa-se que os maiores valores foram observados para as menores frequências de pulsação da lâmpada. A razão disto está associada ao fato de que em frequências menores, a lâmpada consegue ficar acesa por um período maior de tempo, emitindo uma maior quantidade de radiação sobre o detector, próxima daquela quantidade de radiação observada quando a fonte está operando com alimentação contínua. Como a lâmpada consegue chegar mais próximo a sua potência máxima de emissão para menores frequências de operação observa-se um aumento de sensibilidade melhorando os sinais analíticos. Além disso pode-se observar uma melhora na correlação entre os pontos pelo aumento do coeficiente de correlação linear. Desta forma, foi selecionada a frequência de 25 Hz para modular a fonte de radiação.

Por outro lado se a fonte de radiação é mantida acesa de maneira contínua surgem flutuações no sinal analítico que variam em função da radiação do ambiente. Esses efeitos da radiação espúria não são mais observados quando a radiação é modulada, sendo que por isso foi escolhido operar com a fonte modulada mesmo em baixas frequências. Foi evidente também a oscilação de 60 e 120 Hz que são frequências de operação da iluminação artificial de ambiente fechado (lâmpada de tungstênio e mercúrio).

6.1.3 Estudo da avaliação inicial dos detectores

Foram avaliados, no desenvolvimento do fotômetro, dois diferentes tipos de detectores. O primeiro foi um detector resistivo de PbS e o segundo foi um fotodiodo de InGaAs. Devido as diferentes características de funcionamento dos detectores, um modelo de circuito eletrônico diferente foi empregado..

Cada um dos detectores apresenta diferentes curvas de resposta em função do comprimento de onda, que podem ser observadas nos diagramas fornecidos pelos fabricantes nas Figuras 6.4A e 6.4B.

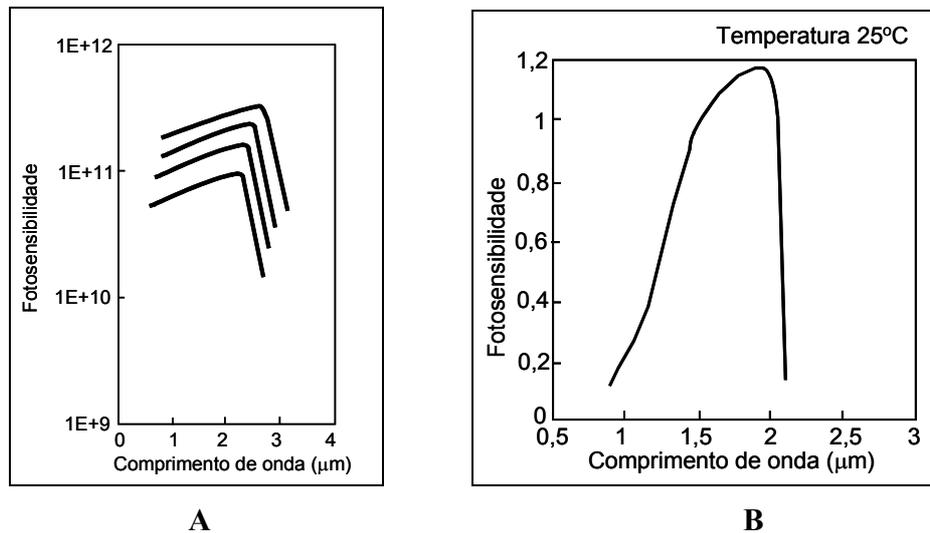


Figura 6.4: Curva de resposta do detector em função do comprimento de onda. A)PbS B) InGaAs.^{49,50}

Para a avaliação de resposta de cada um dos diferentes tipos de detectores foi inicialmente utilizado um espectrofotômetro infravermelho que emprega como elemento monocrômador um filtro óptico-acústico sintonizável. Para isso, o detector original do espectrofotômetro foi substituído pelos detectores de PbS e InGaAs. Foram obtidos espectros na região do NIR compreendida entre 900-1700 nm, permitindo avaliar as respostas dos detectores na região do espectro de interesse.

Para o caso deste detector de PbS, o sinal foi monitorado através de um osciloscópio na saída do circuito mostrado na Figura 5.3. Observou-se uma baixa relação sinal/ruído para este detector para o qual um sinal de 50 mV, pico a pico, apresentava um ruído de 20 mV (pico a pico), praticamente para toda a região do espectro avaliada, ou seja, a magnitude do ruído avaliada na leitura do osciloscópio representava 40% do sinal de interesse. Assim, para empregar o detector de PbS no fotômetro, foi necessário desenvolver um circuito eletrônico diferente daquele indicado pelo fabricante mostrado, na Figura 5.5.

Assim como no caso do detector de PbS, o detector de GaInAs foi acoplado ao mesmo espectrofotômetro e os mesmos testes realizados foram feitos empregando o circuito da Figura 5.4. (configuração sugerida pelo fabricante).

Com o detector de InGaAs acoplado ao espectrofotômetro, foram obtidos espectros de algumas misturas de álcool/água (Figura 6.5) para a construção de uma curva analítica apresentada na Figura 6.6 utilizando uma cela com caminho óptico de 2 mm. A curva analítica foi construída nos valores máximos de absorbância no comprimento de onda de 1480 nm (região de 1^o sobretom do estiramento do O-H da água) em função do teor de água.

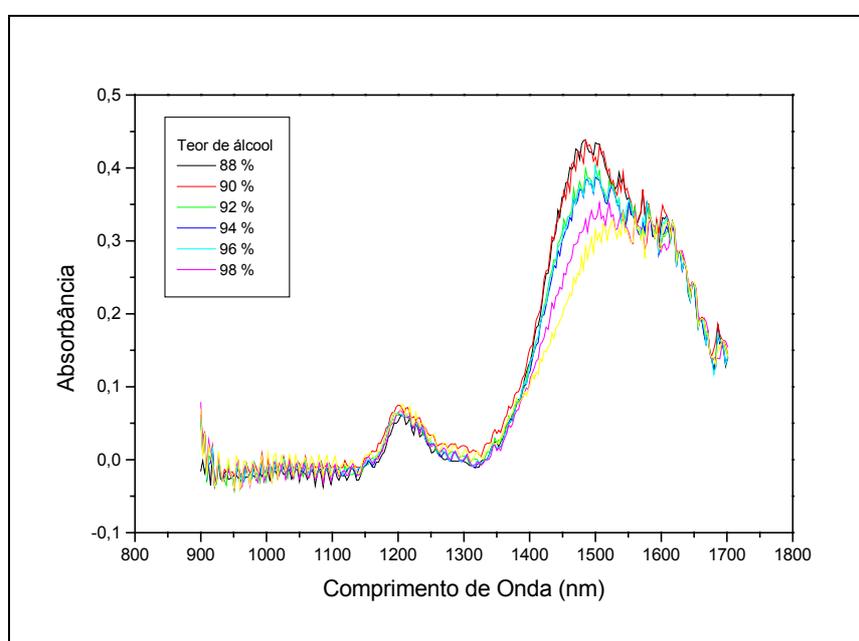


Figura 6.5: Espectro obtido em um espectrofotômetro montado no próprio laboratório empregando cubeta de vidro de 2 mm de caminho óptico e usando como detector um fotodiodo de InGaAs

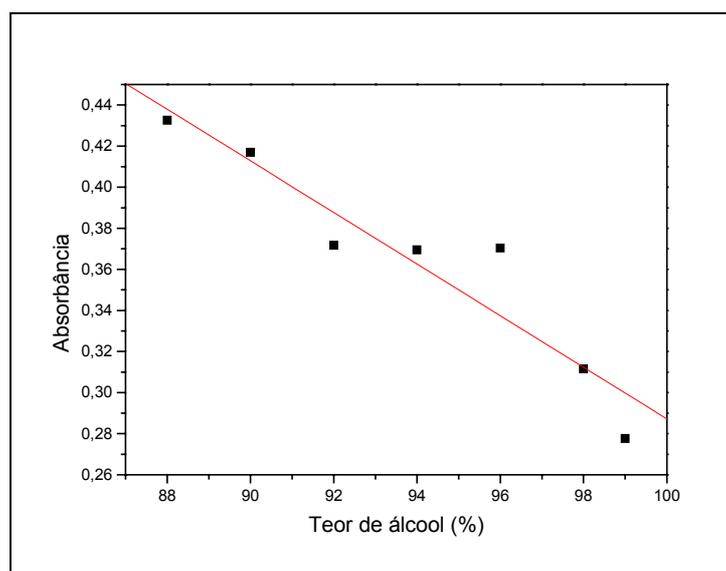


Figura 6.6: Curva analítica construída utilizando absorvâncias em 1480 nm e o detector de InGaAs

A equação de reta obtida para a Figura 6.6 foi:

$$A = (1,5 \pm 0,2) - (0,016 \pm 0,002) \times C \quad (R=-0,944).$$

Onde A =absorbância e C =concentração de etanol em % (m/m).

Deve-se considerar que o alto nível de ruído obtido nos espectros anteriores (Figura 6.5) é, em parte, conseqüência do tipo do circuito eletrônico utilizado (Figura 5.4). Além disso, toda a montagem foi feita em uma placa protótipo (Proto-Board) sem nenhum tipo de blindagem. O detector de PbS, por sua vez, foi avaliado utilizando o mesmo padrão de montagem do circuito eletrônico (Figura 5.3). Este apresenta um valor de ruído que é 100 vezes maior que aquele ruído observado para o fotodiodo, impossibilitando a obtenção de espectros.

Após as avaliações iniciais dos detectores, constatou-se a necessidade da construção de circuitos eletrônicos mais sofisticados para o condicionamento dos sinais de interesse de ambos os detectores.

Assim, para avaliar o detector de PbS, foi necessário montar o circuito eletrônico mostrado na Figura 5.5. Neste caso, após vários testes, optou-se por associar dois detectores a uma ponte de Wheastone (Módulo I) semelhante a um fotômetro de duplo feixe (Figura 5.5). O uso do sistema de duplo feixe foi necessário para compensar as flutuações observadas para os sinais deste tipo de detector que, por ser fotoresistivo, apresenta uma

dependência muito grande em relação à variação de temperatura tornando impossível a montagem de um fotômetro de mono feixe.

Mesmo utilizando circuito FET (3140) no amplificador de instrumentação foram colocados em cada braço da ponte de Wheatstone dois CI 741 (Módulo II) montados como *buffer*. Experimentalmente, foi observado que o uso deste *buffer* melhora a repetibilidade dos sinais e tal fato foi justificado devido ao ajuste da impedância, uma vez que os valores das resistências desses detectores são elevados (acima de 800 k Ω).

Devido à baixa resposta fornecida pelo detector de PbS, como discutido anteriormente, no módulo III, foi montado um amplificador de instrumentação com ganho de 1000 vezes.

O módulo IV é formado por um filtro passa-baixa cuja finalidade é eliminar todo o sinal abaixo de 15 Hz mas, principalmente, o sinal contínuo. Ainda no módulo IV, o sinal modulado é retificado e, posteriormente, passa por um filtro passa-baixa (na entrada do módulo V) com ponto de corte de 2 Hz, cuja função é eliminar ruídos de frequência superiores e enviar o sinal de interesse para o último estágio montado a partir de um CI 741 que opera como *buffer* para ajustar a impedância de saída para conectar-se ao transdutor de saída. Este transdutor pode ser um computador, empregando uma interface, um circuito comparador utilizando LEDs ou ainda um display de cristal líquido ligado a um microcontrolador.

O outro detector avaliado (InGaAs) é um fotodiodo, no qual a radiação eletromagnética gera uma corrente elétrica. Assim, no primeiro módulo (Módulo I da Figura 5.6) foi montado um circuito de conversão de corrente-voltagem empregando um circuito integrado LF356. Neste mesmo circuito o sinal analítico é amplificado com um ganho definido pelo resistor R1. O capacitor C1 associado ao resistor R1 atua como um filtro analógico minimizando o ruído do sinal de interesse. No módulo II, a componente contínua do sinal de interesse é eliminada através do capacitor C2, sendo posteriormente amplificado no circuito contendo o CI OP 07. Os módulos III e IV possuem a mesma função discutida anteriormente, ou seja, de filtrar e retificar o sinal de interesse e enviá-lo para um filtro passa-baixa e um *buffer* e finalmente para o transdutor de saída.

6.1.4 Transdutores de saída

No instrumento construído, foram avaliados alguns transdutores de saída para converter o sinal elétrico gerado no circuito em algum sinal que possa ser facilmente interpretado pelo usuário. Foram utilizados no instrumento três tipos de transdutores de saída, sendo o primeiro deles um circuito comparador que transforma o sinal elétrico proveniente dos detectores em níveis lógicos, cujos valores eram previamente ajustados. Conforme o nível lógico do sinal, um LED vermelho se acende indicando que o combustível está fora da especificação ou, então, um LED verde acende, indicando que o combustível está dentro das especificações de qualidade. Os LEDs serão acessos em função dos níveis lógicos que podem ser definidos através da tabela verdade da porta XOR utilizada no circuito (Anexo 3).

O propósito de se utilizar LEDs coloridos como indicadores da qualidade do combustível está na redução do custo do instrumento.

O circuito comparador está baseado em dois Schmitt-trigger, como mostrado na Figura 5.10. Assim, o sinal proveniente do fotômetro é inicialmente enviado para um CI OP 07 montado como um amplificador cujo ganho foi ajustado conforme o sinal gerado pelos detectores.

Posteriormente, em cada circuito comparador (Schmitt-Trigger), são ajustados dois níveis de sinal, possibilitando discriminar as misturas de água/álcool ou etanol/gasolina que apresentam concentrações dentro da faixa permitida daquelas cujas concentrações estejam fora da especificação. Para o caso das misturas água/álcool, é ajustado um nível de sinal para o teor máximo de água que o combustível pode apresentar (7,4 %) e um nível de sinal para o teor mínimo de água que o combustível pode apresentar (5,3 %). No caso da gasolina, é ajustado um nível de sinal para o teor máximo de etanol (26%) e um outro nível de sinal para o teor mínimo de etanol (24 %) que o combustível pode apresentar. Para ambos os casos, se o nível de sinal estiver dentro dos valores estabelecidos, o combustível está dentro das especificações da ANP, e o circuito comparador gera um nível lógico que acende o LED verde. Se o nível do sinal elétrico estiver fora dos níveis ajustados, tanto para o álcool combustível como para a gasolina, o LED vermelho ficará aceso. Se o nível elétrico estiver dentro dos níveis ajustados, o LED verde é que ficará aceso.

É interessante também comentar o fato de que o uso do circuito Schmitter-trigger foi necessário para eliminar transientes no sinal de interesse quando a cela opera em regime de fluxo.

Foi também empregado como transdutor de saída um microcomputador interfaceado com uma placa para aquisição de dados USB. O sinal dos detectores, após o estágio de retificação, era diretamente ligado à placa de aquisição, onde o sinal digitalizado era enviado para o microcomputador e, posteriormente, realizado o tratamento dos dados. Para essa aquisição dos dados, foi utilizado o programa Quick Data ACQ. A Figura 6.7 ilustra uma tela do programa utilizado.

Com o uso desta interface, o instrumento pode ser utilizado em campo sendo diretamente acoplado a um *notebook*, sendo que a própria alimentação e controle da interface é realizada pelo computador, evitando o uso de fonte externa para alimentação da interface.

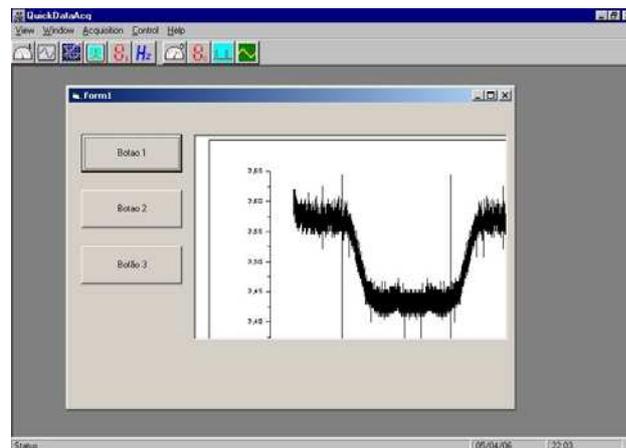
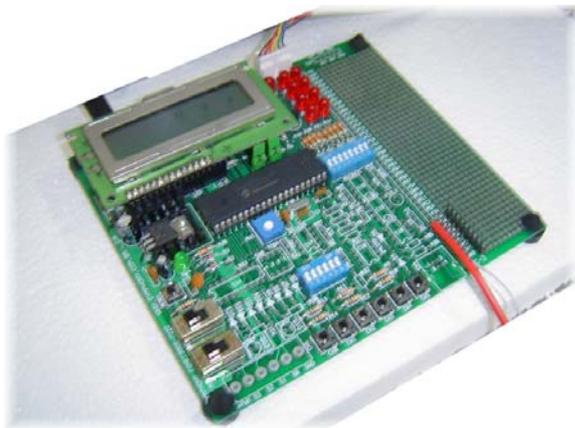


Figura 6.7: Tela do programa para Aquisição de Dados em Visual Basic

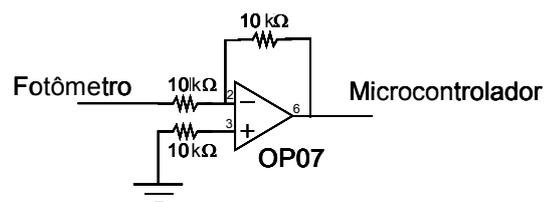
Este transdutor de saída não foi empregado na versão final do fotômetro, pois se pretendia desenvolver um instrumento portátil e, para isso utilizou-se um microcomputador para controle e aquisição de dados do equipamento durante a realização da maioria dos estudos. Assim, os dados poderiam ser mais facilmente interpretados e também obtidos por aquisição contínua dos dados. Desta forma, o uso da placa de aquisição ligada ao microcomputador foi utilizada apenas durante os estágios de desenvolvimento do fotômetro

para estudo da estabilidade do sinal da linha base, avaliação da repetibilidade e otimização das características do instrumento.

E por último, foi também empregado um microcontrolador acoplado a um display de cristal líquido (Figura 6.8A). Este apresenta um conversor analógico-digital que permite a conversão do sinal elétrico do detector em sinal digital. Conforme o valor do sinal elétrico, que pode ser previamente programado e gravado dentro do microcontrolador, uma mensagem de conformidade ou não conformidade do combustível será mostrado no display para o usuário do instrumento. Foi necessário um circuito amplificador (Figura 6.8B) para conectar o circuito do fotômetro ao conversor analógico-digital de 12 bits de forma a ajustar o sinal deste para a faixa dinâmica do conversor (0 a 5 V).



A



B

Figura 6.8: **A)** Controlador PIC acoplado ao display de cristal líquido. **B)** Circuito inversor de sinal para conexão da saída do sinal do circuito da Figura 5.6 no microcontrolador PIC.

Desenvolveu-se um programa de controle em PIC BASIC Pro 2.46, através do qual se pode selecionar que tipo de combustível será analisado (gasolina ou álcool) e então é mostrado no display de cristal líquido a informação sobre o teor de água no álcool e de etanol em gasolina, indicando se o combustível está dentro ou fora da especificação. A seleção do combustível pode ser feita acionando-se uma chave diretamente ligada ao microcontrolador. Quando a chave é acionada, o nível de tensão em uma entrada digital do microcontrolador é alterado. Quando essa mudança acontece, o programa em execução dentro do microcontrolador muda seu fluxo, determinando o outro tipo de combustível.

A vantagem do uso deste microcontrolador é que ele possui todas as funcionalidades básicas que uma placa de aquisição de dados acoplada a um microcomputador. Ele permite que o programa desenvolvido possa ser gravado dentro de uma memória interna de 256 *Kbytes*, realizando todo o controle e aquisição de dados do instrumento e disponibilizando a informação sobre a qualidade do combustível de uma maneira que possa ser facilmente compreendida pelo usuário. Além disso, ele pode informar no display o teor de água no álcool combustível ou o teor de etanol na gasolina. Devido a todas essas funcionalidades, além do fato de ser um dispositivo pequeno, ele foi o transdutor de saída escolhido para ser utilizado na versão final do instrumento, pois permite trabalhos de campo sem a necessidade de um computador dedicado, diminuindo bastante o custo do fotômetro.

6.1.5 Montagem do fotômetro utilizando detector foto-resistivo de PbS.

Após a escolha dos circuitos dos detectores e dos transdutores de saída, iniciou-se a montagem do instrumento, encontrando a melhor configuração de cela e a melhor configuração ótica para o fotômetro.

Para o caso do detector foto-resistivo de PbS, foi empregada uma lâmpada de tungstênio de 6 Watts. Inicialmente, foi utilizada uma lâmpada sem modulação da luz. Entretanto, o sinal proveniente do detector apresentou um elevado ruído e uma linha de base muito instável, assim foi necessário modular a fonte de radiação sendo avaliadas frequências de 18 a 330 Hz. Mesmo assim, um ruído na linha base dificultou a estabilização do sinal. Quando uma frequência de 125 Hz foi empregada, os detectores de PbS começaram a responder com uma melhor relação sinal/ruído. Em geral, detectores de PbS apresentam um menor valor de ruído quando frequências superiores a 600 Hz são utilizadas. Entretanto, o uso de uma lâmpada de tungstênio impede o uso de frequências muito elevadas devido à inércia de resposta da lâmpada no processo de acender e apagar. Quando a corrente flui pelo filamento da lâmpada existe um tempo para que este alcance a temperatura de trabalho emitindo a radiação correspondente. Quando a corrente elétrica é removida existe um tempo para que o filamento esfrie e pare de emitir radiação, sendo que quando frequências elevadas são empregadas, o filamento não se apaga totalmente

impedindo que frequências elevadas possam ser utilizadas para modular a fonte de radiação. Assim, para o detector de PbS, foi escolhida uma frequência de modulação de radiação de 125 Hz.

Várias configurações de celas foram avaliadas durante a construção do instrumento. Foram estudados principalmente os modelos de cela que pudessem ser utilizadas tanto em batelada como em fluxo. Foram empregados caminhos ópticos de 2, 5 e 8 mm, confeccionando-se, para cada um deles, os suportes para os filtros e para a lâmpada. A principal finalidade de se aumentar o caminho óptico era conseguir melhorar a relação sinal/ruído, porém, verificou-se que o ganho de sinal não era proporcional ao aumento do caminho óptico. Além disso, à medida que se aumentava o tamanho da cela, o sinal se tornava mais instável, dificultando as medidas e impossibilitando a calibração do instrumento. Portanto, a cela que apresentou o melhor desempenho foi aquela de caminho óptico de 2 mm, cuja configuração está apresentada na Figura 5.8. Esta configuração mostrou uma melhor relação sinal/ruído permitindo a determinação da concentração das soluções de água em álcool, tanto em batelada como em fluxo.

Uma fotografia do modelo da cela da Figura 5.8 pode ser observada na Figura 6.9 e uma fotografia de todo o instrumento utilizando, neste caso, LEDs como transdutor de saída e pode ser observando na Figura 6.10.



Figura 6.9: Imagem do modelo de cela construído de acordo com a Figura 5.8.



Figura 6.10: Imagem geral do fotômetro construído baseado no modelo de cela da Figura 5.8.

Após a construção do fotômetro, a cela de vidro foi preenchida com uma mistura de água/álcool com teor de álcool de 94% semelhante ao observado no álcool combustível. Em seguida, o sistema foi ligado e o sinal gerado pelo fotômetro foi monitorado utilizando um microcomputador através de uma interface USB. Na Figura 6.11 pode-se observar a variação do sinal da linha de base quando a mesma solução de álcool é mantida dentro da cela, durante um período de 3000 segundos (50 min). Observa-se que a linha base apresenta uma variação significativa neste período ($\cong 150$ mV). Acredita-se que este comportamento é provocado pelo aquecimento dos detectores através da lâmpada. A lâmpada aquece a mistura de água-álcool e a cela que por sua vez aquece o bloco onde estão afixados os detectores. Como os detectores são foto-resistivos, o aquecimento altera sua resistência alterando o sinal. É importante mencionar que um aumento da temperatura das soluções de água/álcool não afeta de forma significativa sua absorbância (Figura 4.10) na região do espectro do filtro de 1480 nm

Para comprovar este fato, foi montado um sistema de fluxo onde álcool 94% foi constantemente bombeado passando através da cela. (Figura 5.12). A temperatura de mistura de álcool/água foi mantida a uma temperatura constante de 25°C empregando-se um banho termostático. Durante o tempo de passagem pela cela, era realizado o registro da linha base do detector e também o registro da temperatura. Após um determinado intervalo

de tempo, o fluxo foi interrompido por um determinado período e depois novamente restabelecido.

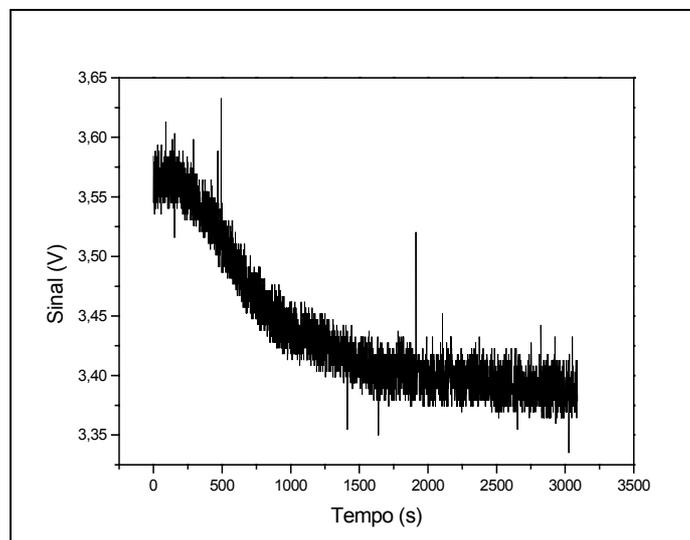


Figura 6.11: Sinal do fotômetro empregando detector de PbS para uma mistura de água e álcool 94%.

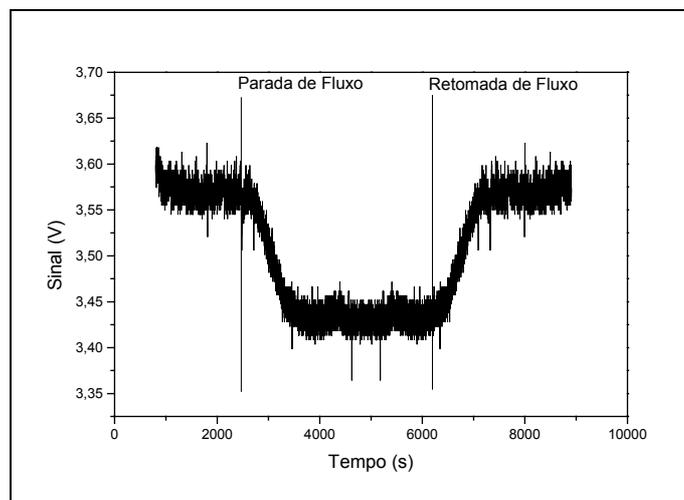


Figura 6.12: Sinal obtido pelo fotômetro quando uma mistura de álcool 94% é colocada em regime fluxo na cela.

A Figura 6.12 mostra que, durante o bombeamento da solução, não existe variação significativa da linha base (período entre 0 e 2000 segundos). No momento em que ocorre a parada do fluxo, observa-se um aumento da temperatura de aproximadamente 15 °C (20 para 45°C) da solução contida no interior da cela medindo-se com auxílio de um

termômetro digital. Simultaneamente, ocorre uma variação do sinal analítico na ordem de 120 mV, conforme pode ser observado na Figura 6.12 (no intervalo de tempo entre 2500 e 4500 segundos). Se essa solução for novamente bombeada, ocorre o retorno da linha base para o valor inicial, mas isto ocorre após um longo período de tempo (~20 minutos).

Mesmo quando a temperatura da solução interna da cela retornou a 25°C, devido ao bombeamento da solução, observa-se o retorno lento da linha de base para o valor inicial. Isto mostra que é a temperatura do bloco, cela de vidro e detectores que causa a mudança no sinal do fotômetro.

Utilizando uma ventoinha para troca de calor houve uma melhora no sinal, mas não foi possível eliminar completamente este problema. O uso de um sistema de duplo feixe também minimizou a variação da linha base, mas não conseguiu corrigir totalmente a variação causada pelo aumento da temperatura.

6.2 Avaliação do fotômetro baseado no detector fotoresistivo

Mesmo com os problemas relatados anteriormente o fotômetro baseado no detector foto-resistivo de PbS construído de acordo com a Figura 5.8 foi avaliado. Assim, foram construídas curvas analíticas das soluções de água em álcool em diversas concentrações. A Figura 6.13 apresenta a curva analítica obtida.

As medidas foram feitas em batelada e empregando o fotômetro de duplo feixe para tentar minimizar o efeito causado pela temperatura. Além disso, uma ventoinha foi mantida ligada durante toda a análise para resfriar o bloco onde estavam localizados a cela de medida, filtros e detectores.

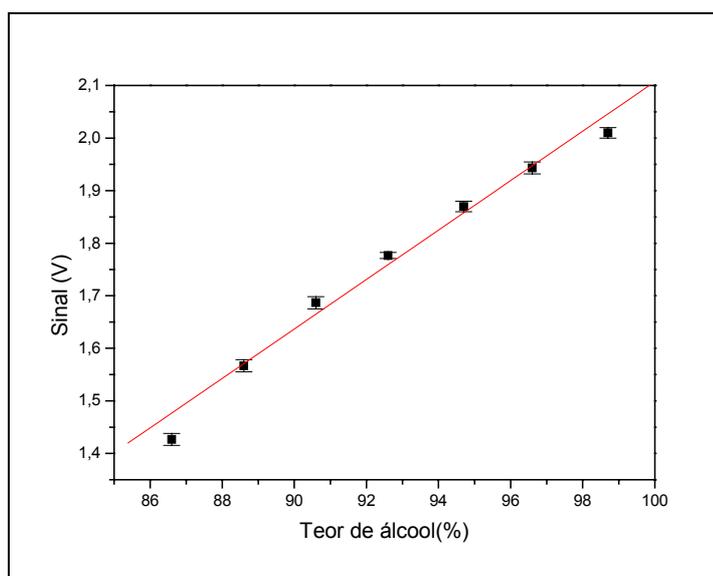


Figura 6.13: Curva analítica obtida durante a calibração do fotômetro construído com o detector de PbS, relacionando o valor em volts do sinal elétrico do detector medido em função do teor de água na mistura de água/álcool.

A equação de reta obtida foi:

$$S = (-2,6 \pm 0,3) - (0,047 \pm 0,003) \times C. (R=0,989) n=3.$$

Onde S é o sinal em volts, e C é teor de água no álcool (m/m).

A partir dos valores médios calculados e utilizados na Figura 6.13, uma segunda curva analítica foi construída empregando-se valores de absorbância em função da concentração do etanol (Figura 6.14). O cálculo foi feito a partir das seguintes equações:

$$A = -\log T$$

onde: T é a transmitância, calculada a partir da equação:

$$T = S - D / S_0 - D$$

onde: S é o valor médio do sinal obtido para as diferentes concentrações

S_0 é o valor do sinal obtido para a linha base

D é o valor do sinal elétrico gerado pelo detector quando a lâmpada está desligada, denominado “dark”.

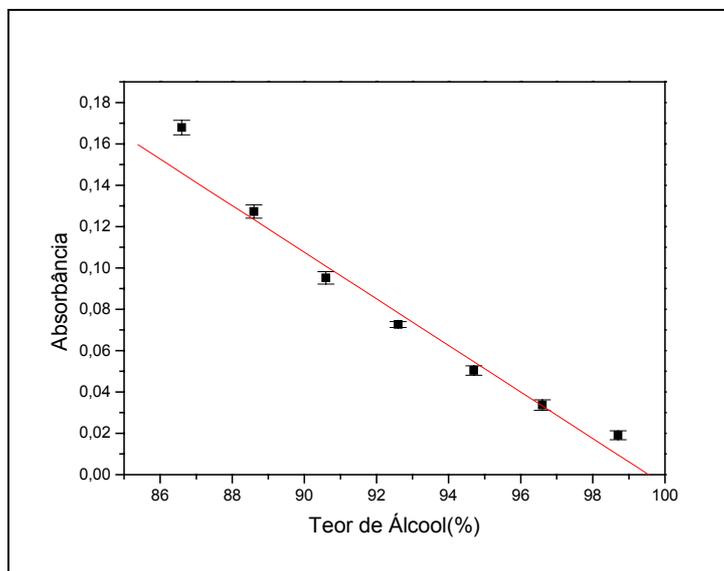


Figura 6.14: Curva analítica obtida de valores de absorvância em função do teor de álcool para o fotômetro construído com o detector de PbS.

A equação de reta obtida para esta curva analítica foi:

$$A = (1,12 \pm 0,09) - (0,011 \pm 0,001) \times C. R = () - 0,979).$$

Onde A é absorvância e C é concentração de álcool (m/m).

Embora se tenha observado uma variação significativa na linha base durante as medidas, ainda foi possível obter curvas analíticas com desvio padrão relativo de aproximadamente 5 %. Isso foi possível porque as leituras eram sempre feitas em intervalos de tempo inferiores a 1 minuto e, neste caso, a variação do sinal da linha base era desprezível. Quando o intervalo de tempo entre a obtenção do sinal analítico e a troca da amostra era superior a 5 minutos, o desvio médio aumentava para aproximadamente 10%. Foi observado um aumento do desvio entre as replicatas sempre que ocorria um aumento de tempo entre a aquisição dos sinais e a troca de amostra. Assim, o fotômetro baseado no detector de PbS apresentou uma elevada dependência de resposta em função da temperatura tornando o seu uso na obtenção de dados analíticos por longo período de tempo não recomendado.

6.3 Montagem do fotômetro utilizando o fotodiodo

Devido aos problemas de estabilidade do detector de PbS, foi avaliado o uso de um fotodiodo de InGaAs utilizando a mesma configuração de cela da Figura 5.8 e a mesma lâmpada de 6 W. O filtro de interferência utilizado foi o de 1480 nm. Foram avaliadas frequências entre 15 e 333 Hz sendo a frequência de 25 Hz se mostrou mais adequada para o funcionamento do detector. Após a montagem do instrumento, realizaram-se testes para se verificar a estabilidade da linha base do aparelho e a necessidade do emprego de um segundo detector utilizado como referência.

6.3.1 Verificação da estabilidade da linha de base em função do tempo

Para verificar a estabilidade do sinal da linha de base em função do tempo, o fotômetro ficou ligado por um período de tempo de aproximadamente 3 horas com uma mistura de 94 % de álcool em água dentro da cela. Os sinais da linha base para os três diferentes estudos podem ser visualizados na Figura 6.15

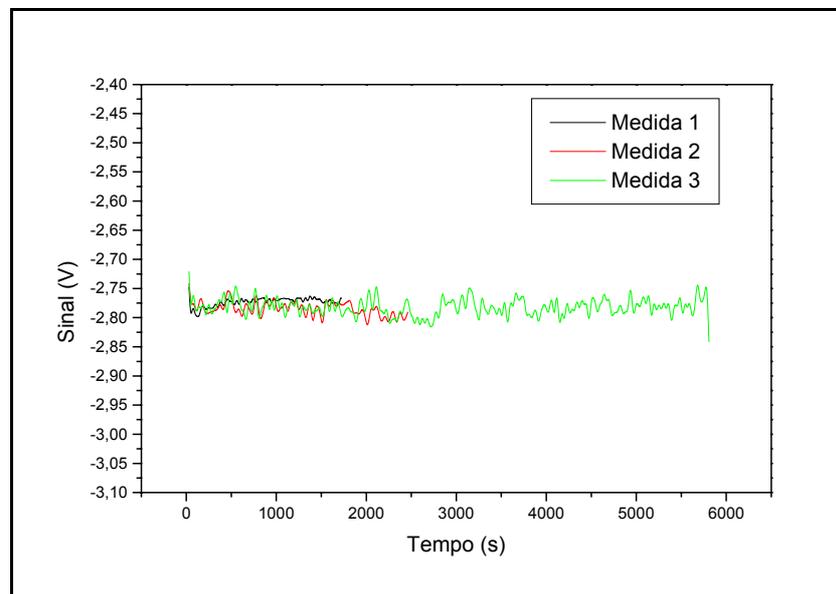


Figura 6.15: Estudo da estabilidade do sinal em função do tempo.

Com o fotômetro operando em batelada, a linha base apresentou, em aproximadamente 3 horas, uma variação de 3 mV (deriva da linha base), o que representa

aproximadamente a uma variação de sinal correspondendo a mudança de 1% no teor de água no álcool. Esta variação ainda é significativa, mas muito melhor que a estabilidade obtida com o detector de PbS que, para este mesmo período, apresentou uma variação da linha de base que representava 10 % no teor de água em etanol.

Com o emprego de um sistema de ventilação para diminuir o aquecimento do detector, a linha base apresentou uma variação um pouco menor, de aproximadamente 2 mV em 3 horas.

Foi avaliado o uso de alumínio no lugar de PVC na construção do bloco onde estão fixados os dispositivos do fotômetro. Diretamente neste bloco de alumínio foram construídas aletas para melhorar a troca de calor. No entanto, mesmo com trocadores de calor não foi observada uma maior estabilidade da linha de base. Assim, para os testes seguintes, foi utilizada apenas uma ventoinha para troca de calor entre a cela e o ambiente.

6.3.2 Avaliação do emprego de um detector de referência

A utilização de dois detectores de InGaAs teve como finalidade proporcionar a montagem de um sistema de duplo feixe, permitindo realizar a correção da deriva do sinal provocada por possíveis variações da quantidade de radiação emitida pela lâmpada em virtude do desgaste do filamento e também oscilações na rede elétrica. Essa correção é feita através da razão entre o sinal de leitura do detector indicador pelo sinal do detector de referência.

Um exemplo dessa correção pode ser visualizado na Figura 6.16. Pode ser observado que a razão do sinal do detector de leitura pelo sinal do detector de referência apresenta ainda uma variação que é, no entanto, pouco significativa, mesmo quando grandes oscilações na intensidade de luz emitida são observadas. Essas oscilações foram propositalmente provocadas pela mudança de tensão entre 24 e 10 V na fonte de alimentação da lâmpada, que provocaram uma mudança no sinal do detector de leitura de aproximadamente 150 mV. Quando esta variação foi compensada pelo sinal de referência, a variação do sinal foi de aproximadamente 30 mV, ou seja, 20% da variação total observada no sinal do detector de leitura.

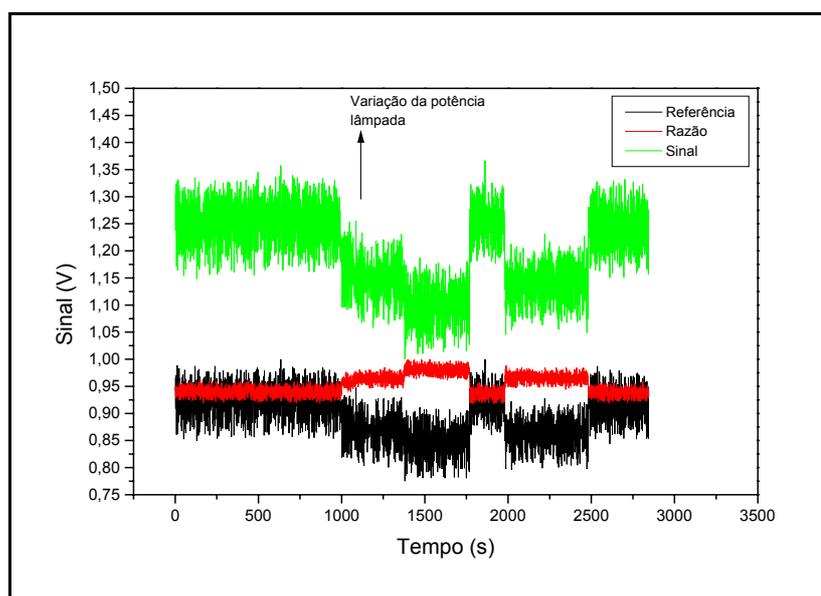


Figura 6.16: Sinal registrado para os detectores de leitura e de referência e a razão entre os sinais para uma mistura de álcool 94%.

Apesar do detector de referência conseguir compensar grandes variações de sinal, não se obteve, na prática, nenhum ganho adicional na estabilidade do sinal do fotômetro empregando o detector de referência, pois ainda observava-se uma variação da linha base (deriva) de aproximadamente 2 mV ou 1% na variação do teor de água de uma mistura água / álcool. Essa deriva do sinal possivelmente seja pelo aquecimento dos detectores e da amostra. Porém, devido ao fato desta variação não ser significativa, optou-se para os estudos posteriores, o emprego de um único detector, ou seja, um fotômetro de feixe simples.

6.3.3 Avaliação do fotômetro de feixe simples e da cela de detecção empregando como detector o fotodiodo de InGaAs

Empregando o modelo de cela mostrado na Figura 5.8 com 2 mm de caminho óptico e empregando o detector de InGaAs, foram obtidas algumas curvas analíticas para as misturas de água / álcool utilizando os filtros de 1480 nm e 1925 nm. Nesse protótipo do instrumento, ele foi montado sem um detector de referência trabalhando em um sistema de de duplo feixe, pois como comentado anteriormente, não se observou nenhuma melhoria

significativa na estabilidade do sinal quando se utilizou esta referência. As curvas analíticas obtidas para este fotômetro empregando o fotodiodo podem ser visualizadas nas Figuras 6.17 e 6.18, medidas em triplicata. Para o filtro de 1480 nm foi obtida a seguinte equação de reta:

$$A = (0,081 \pm 0,002) - (0,00067 \pm 0,00002) \times C, (R = -0,998)$$

Para o filtro de 1925 nm foi obtida a equação:

$$A = (1,26 \pm 0,04) - (0,0099 \pm 0,0004) \times C, (R = -0,996)$$

Onde A = absorvância e C = teor de álcool em % (m/m).

As medidas apresentaram um desvio médio relativo inferior a 6,2 %.

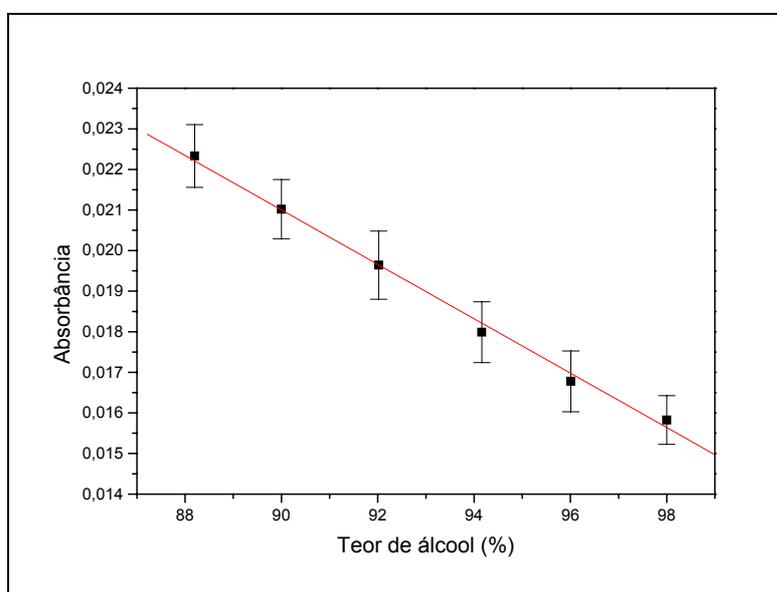


Figura 6.17: Curva analítica obtida para determinar o teor de água em álcool combustível para o fotômetro com cela de vidro cilíndrica de caminho óptico de 2 mm e filtro de 1480 nm.

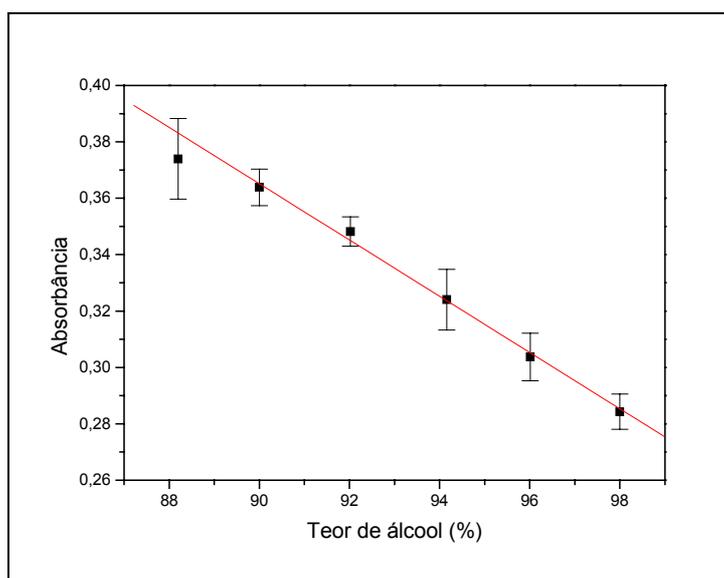


Figura 6.18: Curva analítica obtida para determinar o teor de água em álcool combustível para o fotômetro com cela de vidro de caminho óptico de 2 mm e filtro de 1925 nm.

É importante considerar que as leituras das replicatas empregando o fotômetro baseado no detector de GaInAs foram realizadas em regime de batelada sem que fosse definido um período de tempo de leitura após a troca da amostra, como ocorreu com o detector de PbS. Este fato revela que é possível realizar medidas a qualquer momento por um longo período de tempo com o uso do fotodiodo.

Para as curvas analíticas descritas anteriormente cada replicata foi obtida após um período de 1 hora sem que a lâmpada fosse desligada durante esse período.

Nesse modelo de cela, foram avaliados dois filtros, sendo um deles na região de 1925 nm que apresentou uma sensibilidade maior que o segundo filtro, trabalhando na região de 1480. Essa observação se baseia nos coeficientes angulares das curvas analíticas da Figura 6.17 e 6.18. Este fato já era esperado, pois os espectros de misturas de água em álcool (Figura 4.1) mostram que na região de 1920 nm existe uma intensa banda de absorção de OH da água.

Visando uma melhoria na sensibilidade, um outro protótipo do instrumento foi construído com um caminho óptico de 5 mm e realizada uma série de outras modificações. Entre elas, foi utilizada uma lente côncava de 12,7 mm de diâmetro marca Ealing 34-6700 com distância focal de 4 cm e a troca da fonte de radiação de 6 W para uma lâmpada de tungstênio de 20 watts. A lente foi empregada para colimar a radiação proveniente da

lâmpada. A troca da lâmpada foi realizada para aumentar a quantidade de radiação que atinge o detector. O desenho deste modelo de fotômetro é apresentado na Figura 5.9. Uma fotografia da cela do fotômetro pode ser visualizada na Figura 6.19 e uma fotografia do instrumento construído pode ser observado na Figura 6.20.

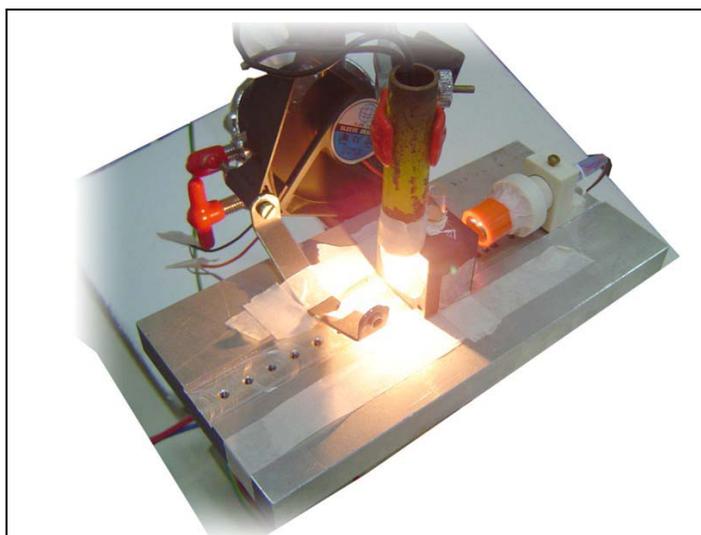


Figura 6.19: Fotografia do modelo de cela baseado no detector de InGaAs.

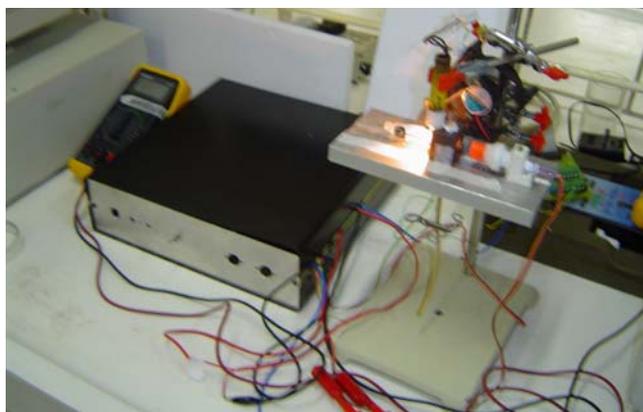


Figura 6.20: Fotografia do fotômetro de feixe simples operando com detector de InGaAs.

A curva analítica construída utilizando essa nova configuração de cela, para a determinação de água em álcool combustível, pode ser visualizada na Figura 6.21. As medidas foram feitas em triplicata.

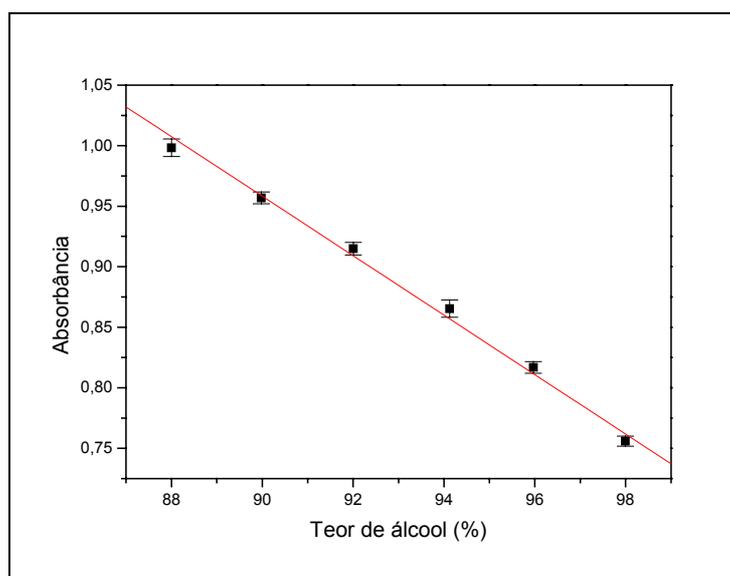


Figura 6.21 : Curva analítica obtida para a determinação de água em álcool combustível empregando a configuração de cela da Figura 5.9 com cela cilíndrica de 5 mm de caminho óptico e empregando o filtro de 1480 nm.

A equação de reta obtida para a Figura 6.21 foi:

$$A = (3,17 \pm 0,08) - (0,0246 \pm 0,0008) \times C \quad R = -0,997$$

Onde A é absorbância e C é o teor de álcool. Essa montagem do fotômetro foi a que apresentou os melhores resultados de estabilidade e sensibilidade com desvio padrão entre as medidas de triplicatas de 3%.

Frente aos resultados obtidos, este fotômetro foi avaliado para se determinar o teor de etanol em gasolina, utilizando o filtro de 1480 e 1925 nm.

Medidas realizadas empregando o filtro de 1925 nm apresentaram uma baixa resolução e, portanto, um pequeno coeficiente angular, tornando impossível o seu uso na determinação de álcool na gasolina.

É importante salientar que, nessa determinação, a absorbância neste caso (comprimento de onda de 1480 nm) é devida aos grupos O–H do etanol, enquanto que, na determinação de água em álcool, a absorção se deve ao estiramento do O–H da água e do estiramento do grupo O–H do etanol.

A curva analítica de etanol em gasolina que pode ser visualizada na Figura 6.22, sendo que essa determinação apresentou um desvio padrão relativo inferior a 3%. As medidas foram feitas em triplicata.

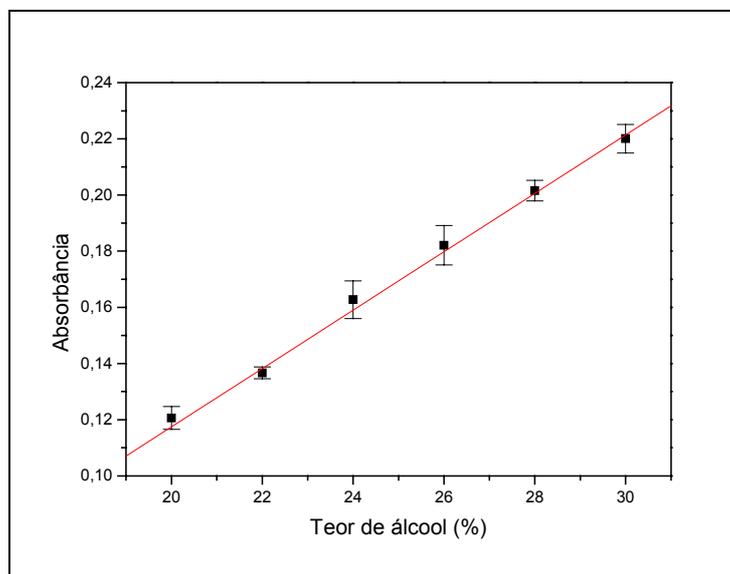


Figura 6.22: Curva analítica para o teor de etanol em gasolina empregando a configuração de cela da Figura 5.9 com cela cilíndrica de 5 mm de caminho óptico e empregando filtro de 1480 nm.

A equação de reta obtida foi:

$$A = (-0,094 \pm 0,007) + (0,0104 \pm 0,0003) \times C \quad R = 0,998$$

Onde A é absorbância e C é o teor de álcool.

Os fotômetros avaliados com amostras comerciais de álcool combustível e gasolina foram os modelos que utilizavam como detector o fotodiodo de InGaAs, sendo um deles montado de acordo com a Figura 5.8, utilizando uma lâmpada de tungstênio de 6 W, um cela cilíndrica com 2 mm de caminho óptico e o filtro de interferência de 1480. O outro modelo de fotômetro avaliado foi o construído de acordo com a Figura 5.9, empregando uma lâmpada de 20 W, um cela cilíndrica com caminho óptico de 5 mm e o filtro de 1480 nm.

6.4 Avaliação do instrumento

6.4.1 Estudo da repetibilidade e de freqüência analítica na determinação do teor de álcool em AEHC e gasolina de amostras comerciais.

Os estudos da repetibilidade nas medidas realizadas pelo instrumento foram realizadas com o modelo de cela da Figura 5.9. Para se verificar a repetibilidade na reposta obtida pelo instrumento um conjunto de misturas de água em álcool e de etanol em gasolina foram analisadas. Cada amostra foi analisada em triplicata, com um intervalo de 20 minutos cada uma das leituras para uma mesma amostra. Os resultados obtidos podem ser observados nas Tabelas 6.1 e 6.2.

Tabela 6.1: Estudo de repetibilidade de misturas de água em álcool analisadas em triplicata com intervalo de medida entre cada leitura para uma mesma amostra de 20 minutos.

Amostra	Sinal (V)	Sinal2 (V)	Sinal3 (V)	Média	Desvio
1	-0,541	-0,541	-0,540	-0,5407	0,0006
2	-0,450	-0,548	-0,548	-0,51	0,06
3	-0,53	-0,535	-0,536	-0,534	0,003
4	-0,540	-0,537	-0,535	-0,537	0,002
5	-0,546	-0,550	-0,550	-0,549	0,002
6	-0,545	-0,553	-0,551	-0,550	0,004
7	-0,548	-0,551	-0,551	-0,550	0,002
8	-0,533	-0,533	-0,534	-0,5333	0,0006
9	-0,550	-0,551	-0,550	-0,5503	0,0006
10	-0,551	-0,551	-0,551	-0,551	0

Tabela 6.2: Estudo de repetibilidade de misturas de etanol em gasolina analisadas em triplicata com intervalo de medida entre cada leitura para uma mesma amostra de 20 minutos.

Amostra	Sinal (V)	Sinal2 (V)	Sinal3 (V)	Média	Desvio
1	-1,342	-1,318	-1,322	-1,33	0,01
2	-1,215	-1,200	-1,185	-1,20	0,01
3	-1,750	-1,735	-1,720	-1,75	0,01
4	-1,761	-1,751	-1,730	-1,75	0,02
5	-1,756	-1,739	-1,726	-1,74	0,01
6	-1,769	-1,751	-1,734	-1,75	0,02
7	-1,760	-1,744	-1,725	-1,74	0,02
8	-1,746	-1,722	-1,706	-1,73	0,02
9	-1,750	-1,730	-1,715	-1,73	0,02
10	-1,755	-1,736	-1,726	-1,74	0,01

Pode-se observar pelos resultados obtidos que o erro relativo médio foi inferior a 1% tanto para as medidas das misturas de água em álcool como também de etanol em gasolina, demonstrando estabilidade nas medidas e também no sinal da linha base do detector. O tempo de medidas de 20 minutos foi escolhido aleatoriamente, e durante o período, foram intercaladas as leituras de outras amostras.

A frequência analítica obtida para o instrumento, operando o sistema em batelada foi de aproximadamente de 90 a 100 amostras por hora. Caso o sistema opere em fluxo, a frequência analítica vai depender do tempo necessário para o preenchimento ou troca do combustível na cela, e neste caso a frequência analítica foi de 60 amostras por hora.

6.4.2 Estudo da mudança de matriz na determinação de água em álcool combustível e determinação de etanol em gasolina

Conforme a origem do petróleo, a gasolina pode apresentar composições diferentes devido a mudanças nas proporções de seus constituintes. Nesse estudo, foram preparadas algumas misturas de gasolina e etanol contendo diferentes teores de tolueno, n-pentano e hexano.

Com a finalidade de verificar se a mudança na composição de gasolina afeta a determinação do teor de etanol foram preparadas diferentes amostras no laboratório, nas quais foram adicionados n-pentano, hexano e tolueno na gasolina conforme mostra a Tabela 5.1.

Foram determinados os teores de etanol para cada uma das amostras, e os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 6.1.

Tabela 6.3: Teores de etanol encontrados em misturas de gasolina, cuja matriz foi modificada com alguns compostos comumente encontrado no combustível.

Teor	Teor de etanol						Teor de etanol esperado
	tolueno		n-pentano		hexano		
%	Teor	Erro %	Teor	Erro %	Teor	Erro %	
5	24,5	0,4	23,9	2,9	25,3	3,0	24,6
10	24,0	3,7	25,4	2,2	25,3	1,8	24,9
15	24,5	0,8	24,4	-1,2	25,3	2,6	24,7
20	24,5	0,8	25,4	3,0	24,3	1,6	24,7

Para cada uma das amostras, o teor esperado de etanol era de aproximadamente 25%, sendo que os valores obtidos com auxílio do fotômetro apresentam erros inferiores a 3,7%. Observando esses resultados, pode-se concluir que a mudança na composição da gasolina não afeta a determinação do teor de etanol no combustível quando se utiliza o fotômetro proposto neste trabalho.

6.5 Avaliação do fotômetro em amostras comerciais de álcool combustível e gasolina

6.5.1 Determinação do teor alcoólico em Álcool Combustível Hidratado Carburante(AEHC)

6.5.1.1 Fotômetro operando com lâmpada de tungstênio de 6 W

A Tabela 6.2 mostra os resultados obtidos para um conjunto de amostras reais de álcool combustível empregando o fotômetro construído de acordo com a Figura 5.8, empregando detector de InGaAs, lâmpada de 6 W, cela cilíndrica de 2 mm de caminho óptico e filtro de 1480 nm. A curva analítica empregada para a determinação do teor de álcool nestas amostras pode ser observada na Figura 6.17. O teor alcoólico das amostras foi determinado por densidade na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp segundo a norma NBR 5992.

Tabela 6.4: Comparação entre os teores de álcool em AEHC em amostras comerciais obtidas pelo método ABNT/NBR 4178 e 14065 e pelo fotômetro NIR com a configuração de cela mostrada na Figura 5.8 empregando o fotodiodo de InGaAs como detector, lâmpada de tungstênio de 6 W, cela com 2 mm de caminho óptico e filtro de 1480 nm.

Amostra	Teor Alcoólico (°INPM)	Teor Alcoólico Encontrado	Erro Relativo %
1	93,0	92,8	-0,22
2	93,1	93,3	0,21
3	92,7	92,8	0,11
4	92,9	93,8	0,97
5	93,0	92,9	-0,11
6	93,1	92,8	-0,32
7	93,0	93,3	0,32
8	92,6	91,9	-0,76
9	93,0	93,7	0,75
10	92,8	93,7	0,97
11	93,0	93,8	0,86
12	92,9	91,9	-1,08
13	93,2	93,7	0,54
14	94,4	94,6	0,21
15	93,0	93,7	0,75
16	92,9	93,7	0,86
17	92,9	94,6	1,83
18	93,1	93,7	0,64

Realizando um teste t comparando os teores alcoólicos encontrados pelo instrumento com os valores obtidos pelo densímetro (método padrão), existe diferença significativa para um intervalo de confiança de 95% e não existe uma diferença significativa para um intervalo de confiança de 99%

A Figura 6.23 ilustra uma comparação entre os valores obtidos com o instrumento e os valores encontrados pelo método padrão. (Tabela 6.2)

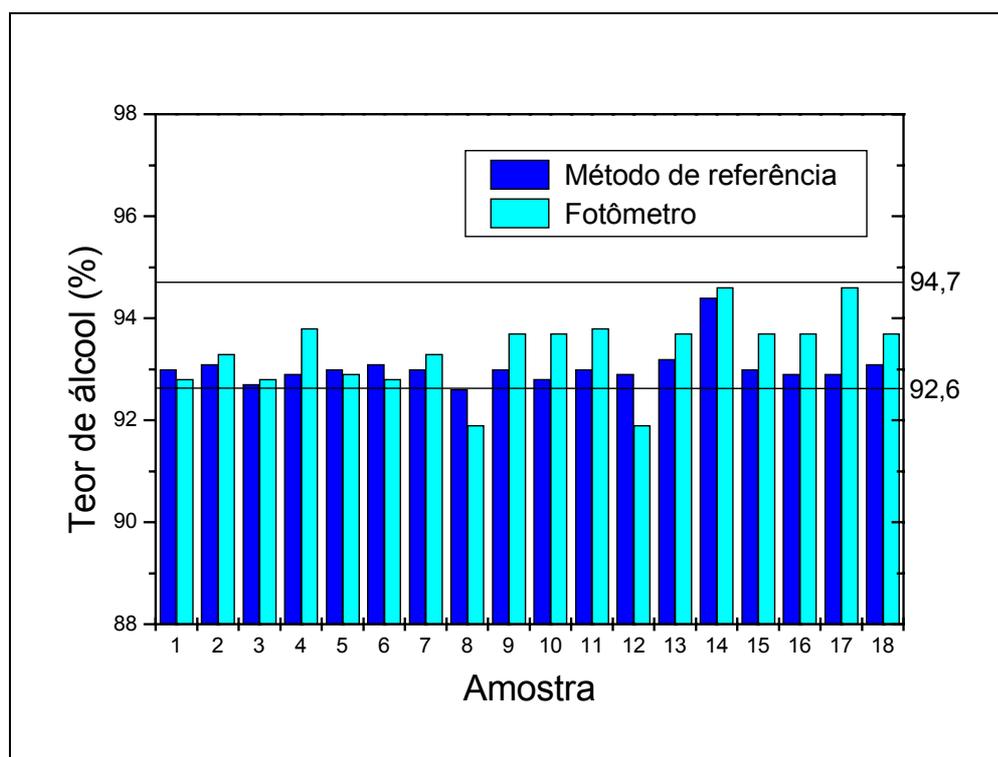


Figura 6.23: Comparação entre os teores alcoólicos de amostras comerciais de álcool combustível obtidas pelo método ABNT/NBR 4178 e 14065 e pelo fotômetro NIR com a configuração de cela mostrada na Figura 5.8, lâmpada de 6 W, cela cilíndrica de 2 mm e filtro de 1480 nm.

A faixa aceitável para o teor de álcool etílico no álcool combustível estabelecido pela ANP é de 92,6 e 94,7 %. Pela determinação realizada no Laboratório da Central Analítica da Unicamp, nenhuma amostra está fora da especificação. De acordo com as amostras analisadas pelo fotômetro, duas amostras foram classificadas como não conforme, mostrando uma porcentagem de acerto de 89 % para o instrumento proposto (17 acertos em 19 amostras).

6.5.1.2 Fotômetro operando com lâmpada de tungstênio de 20 W

Empregando a curva analítica da Figura 6.21 e a configuração do fotômetro mostrado na Figura 5.9 com detector de InGaAs, cela cilíndrica de 5 mm de caminho óptico, lente colimadora e filtro de 1480 nm., foi analisado um novo conjunto de amostras comerciais de álcool combustível. O dados obtidos com o fotômetro foram comparados

com os dados fornecidos pela Central Analítica da Unicamp empregando o método de referência. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 6.3.

Tabela 6.5 Comparação entre os teores alcoólicos em amostras comerciais de álcool combustível empregando o modelo de cela da Figura 5.9, com lâmpada de tungstênio de 20 W, cela cilíndrica de 5 mm de caminho óptico, lente colimadora e filtro de 1480 nm

Amostra	Teor Alcoólico (°INPM)	Teor Alcoólico Fotômetro	Erro Relativo %
1	92,8	93,1	0,32
2	92,5	92,8	0,32
3	92,1	92,4	0,33
4	90,0	90,4	0,44
5	92,5	92,8	0,32
6	92,1	92,3	0,22
7	92,1	92,4	0,33
8	92,9	93,3	0,43
9	92,3	92,4	0,11
10	92,3	92,4	0,11
11	93,0	92,9	-0,11
12	92,7	92,5	-0,22
13	92,6	92,9	0,32
14	93,1	93,2	0,11
15	92,7	93,0	0,32
16	92,8	93,2	0,43
17	92,7	93,0	0,32
18	92,9	93,2	0,32
19	92,9	93,4	0,54
20	92,7	93,4	0,76
21	92,7	93,2	0,54
22	92,7	93,1	0,43
23	92,8	93,3	0,54
24	92,9	93,5	0,65
25	93,0	93,6	0,65
26	93,6	93,9	0,32
27	92,9	93,0	0,11
28	92,8	92,7	-0,11
29	93,0	93,1	0,11
30	92,9	93,0	0,11

Segundo o resultado da Central Analítica do Instituto de Química, 7 amostras encontram-se fora da especificação. Dentre essas, o fotômetro classificou como não conforme 5 destas amostras sendo que as outras duas (amostras 2 e 5) o fotômetro classificou como dentro da especificação. Das demais amostras que estavam dentro da especificação, o fotômetro classificou 2 amostras como não conforme (amostras 4 e 12) e

as demais classificou como conforme. Com isso, o fotômetro conseguiu classificar corretamente 26 das 30 amostras avaliadas, o que representa 89% de acerto. Porém, para as amostras em não conformidade, as diferenças encontradas pelos valores obtidos pela Central Analítica e os obtidos pelo fotômetro foram inferiores a 1 %, e no caso, para as amostras 2 e 5, a ANP iria aprovar esses teores nas amostras. O mesmo aconteceria para as amostras que o fotômetro não classificou corretamente (amostras 4 e 12). Neste caso, como as diferenças também são menores que 1 %, as amostras também seriam aprovadas pela ANP. Desta forma, o instrumento classificou corretamente 100 % das amostras.

Realizando um teste t num intervalo de confiança de 95% entre os resultados obtidos pelo fotômetro e os fornecidos pela Central Analítica, existe uma diferença significativa entre os resultados obtidos. Quando um intervalo de confiança de 99% é utilizado, não existe uma diferença significativa entre os resultados. A Figura 6.24 mostra uma comparação entre os teores encontrados pelo método padrão e o instrumento proposto.

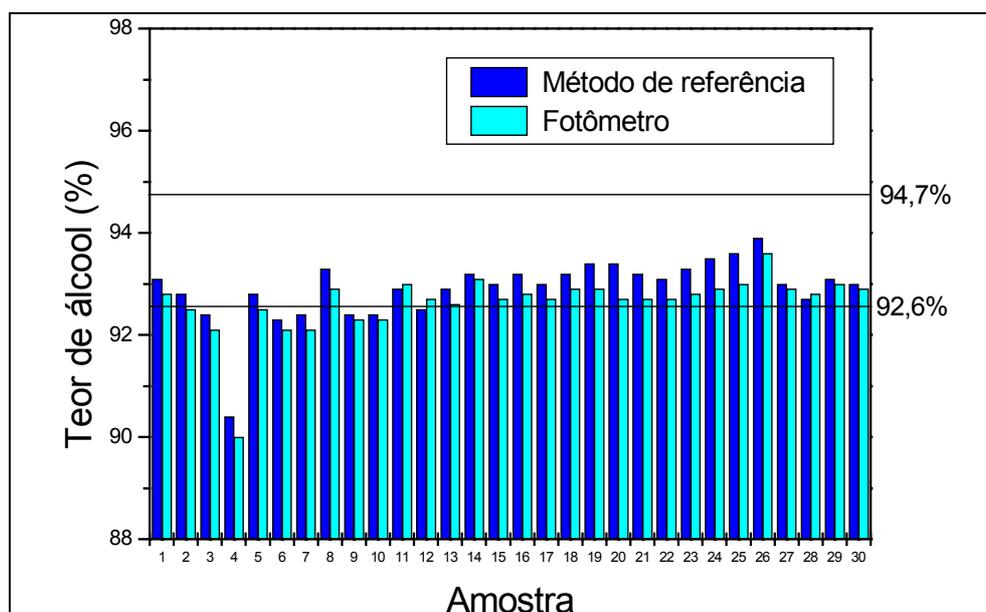


Figura 6.24: Comparação entre os teores alcoólicos de amostras comerciais obtidas pelo método ABNT/NBR 5992 e pelo fotômetro NIR com a configuração de cela mostrada na Figura 5.9.

O outro modelo de fotômetro construído de acordo com a Figura 5.8, sem a lente, empregando uma lâmpada de 6 W e caminho óptico de 2 mm apresentou um erro médio de 0,36 %.

O fotômetro construído de acordo com a Figura 5.9, utilizando uma lâmpada de 20 W, lente colimadora e uma cela cilíndrica de caminho óptico de 5 mm apresentou um erro médio de 0,31% nos resultados obtidos.

Além disso, a sensibilidade do instrumento empregando a lente colimadora e a lâmpada de 20 W foi bem maior, pois comparando-se os coeficientes angulares das curvas analíticas obtidos para estes dois modelos de instrumento, a configuração da Figura 5.8 (sem lente colimadora) apresentou um coeficiente angular de $-6,7 \cdot 10^{-4}$ enquanto que para o modelo de cela da Figura 5.9 (com lente colimadora), o coeficiente angular encontrado para a curva analítica foi de $-2,4 \times 10^{-2}$.

6.6 Determinação de etanol em gasolina

Para o fotômetro baseado na Figura 5.9 e empregando a curva analítica de calibração obtida na Figura 6.22, foram analisadas 40 amostras de gasolina comerciais fornecidas pela Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP. Os resultados obtidos para essa análise de gasolina podem ser observados na Tabela 6.4. Nessa tabela, são mostrados os valores do teor de etanol encontrados nas amostras através do fotômetro desenvolvido e aqueles fornecidos pela Central Analítica empregando o método padrão (Norma ABNT/NBR 139920). A Tabela também mostra os teores de etanol encontrados na gasolina, empregado os valores de absorvância dos espectros das amostras de gasolina obtidos pelo espectrofotômetro Bomem no comprimento de onda de 1480 nm.

Tabela 6.6: Comparação dos resultados obtidos pelos métodos de referência, pelo espectrofotômetro NIR Bomem e pelo fotômetro construído no laboratório na determinação do teor de AEAC em amostras de gasolina comercial.

Amostra	Teor de etanol * - Referência	Teor Etanol – (Fotômetro)	Erro %	Teor Etanol Bomem	Erro %
1	45	42	-6,6	45	0,0
2	33	31	-6,1	33	0,0
3	27	27	0,0	29	7,4
4	26	26	0,0	27	3,8
5	25	24	-4,0	26	4,0
6	25	26	4,0	25	0,0
7	24	24	0,0	25	4,2
8	26	27	3,8	26	0,0
9	26	27	3,8	26	0,0
10	26	27	3,8	25	-3,8
11	26	25	-3,8	26	0,0
12	30	29	-3,3	31	3,3
13	26	26	0,0	26	0,0
14	25	26	4,0	26	4,0
15	25	25	0,0	26	4,0
16	25	24	-4,0	25	0,0
17	25	24	-4,0	26	4,0
18	24	23	-4,2	25	4,2
19	25	25	0,0	26	4,0
20	26	25	-3,8	26	0,0
21	61	53	-13,1	61	0,0
22	25	26	4,0	26	4,0
23	60	65	8,3	72	20,0
24	25	25	0,0	26	4,0
25	26	25	-3,8	26	0,0
26	25	24	-4,0	25	0,0
27	26	25	-3,8	25	-3,8
28	24	24	0,0	26	8,3
29	25	23	-8,0	25	0,0
30	26	23	-11,5	25	-3,8
31	38	38	0,0	41	7,9
32	69	65	-6,1	69	0,0
33	25	26	4,0	25	0,0
34	25	25	0,0	25	0,0
35	25	25	0,0	26	4,0
36	26	25	-3,8	26	0,0
37	58	54	-6,9	59	1,7
38	26	24	-7,7	27	3,8
39	25	23	-8,0	26	4,0
40	25	25	0,0	26	4,0

*Teor de álcool etílico anidro combustível obtido pelo método de referência

Realizando um teste t com 95% de confiança entre os valores de etanol obtidos pelo fotômetro desenvolvido no laboratório e os valores obtidos pelo método padrão, também existe diferença significativa entre as medidas, mas utilizando um intervalo de confiança de 99%, não existe uma diferença significativa entre os resultados.

A Figura 6.25 mostra uma comparação entre os resultados obtidos pelo método padrão, pelo fotômetro e pelo espectrofotômetro comercial Bomem.

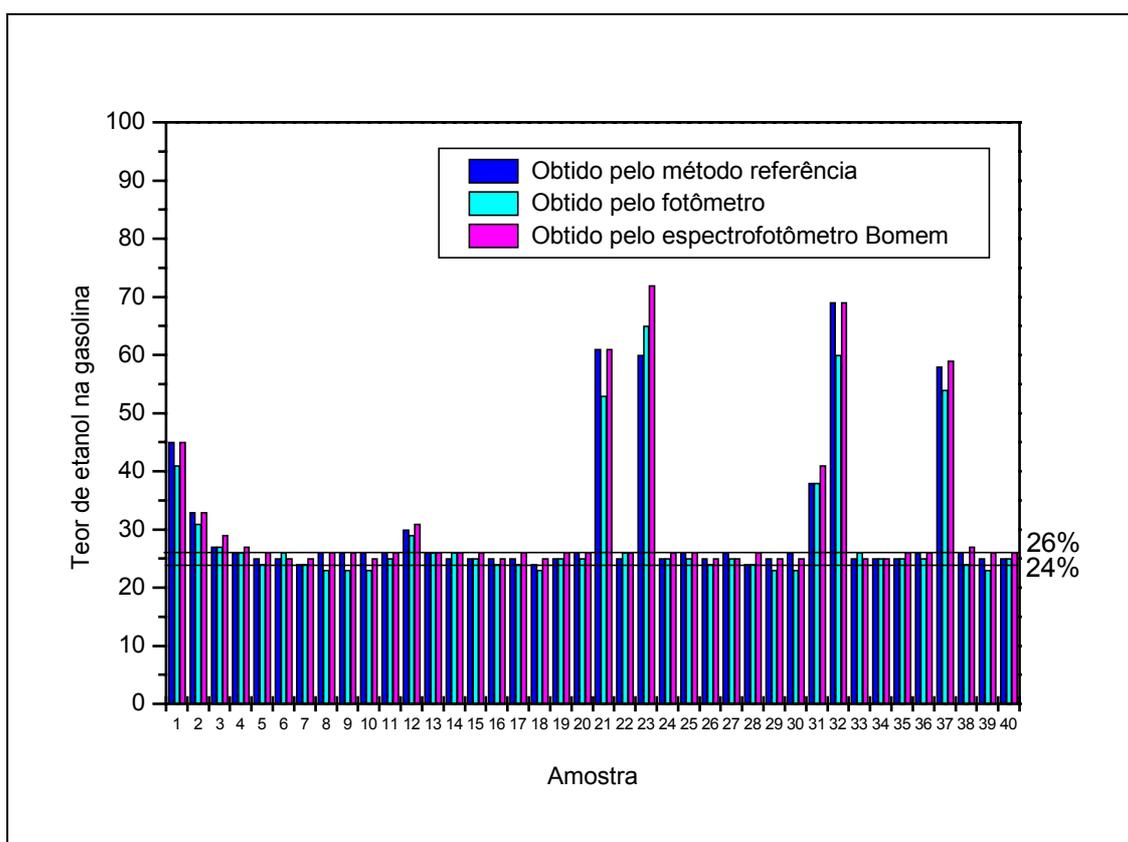


Figura 6.25: Comparação entre os teores de etanol encontrados pelo método padrão (ABNT/NBR 4178/14065 e ABNT/NBR 5992) e pelo fotômetro e pelo espectrofotômetro comercial Bomem.

Para um total de 40 amostras, 9 amostras foram classificadas como não conforme segundo as normas estabelecidas pela ANP, de acordo com o resultado fornecido pela Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, totalizando 25% de amostras adulteradas ou preparadas de forma inadequada. O fotômetro desenvolvido em nosso

laboratório classificou como inadequada um total de 38%, ou seja, 15 amostras fora de especificação. Desta forma, seis amostras que foram classificadas como dentro da especificação pelos resultados da Central Analítica foram consideradas em não conformidade pelos resultados fornecidos pelo fotômetro desenvolvido no laboratório. Destaca-se que a diferença dessas amostras era em média de 4% entre o valor esperado (Central Analítica) e o valor encontrado utilizando o fotômetro, sendo que esses valores seriam aceitos pela ANP que considera até 4% de erro. Desta forma, podemos considerar que 85% das amostras foram devidamente classificadas pelo fotômetro, entretanto 100% seriam aceitos pela ANP. Comparando os resultados entre os teores encontrados pelo espectrofotômetro comercial Bomem e os valores da central analítica, 98,5 % das amostras foram classificadas corretamente, mas novamente, 100 % dos resultados seriam aceitos pela ANP.

O erro médio entre o teor de etanol encontrado pelo fotômetro desenvolvido no laboratório e os valores do método padrão foi de aproximadamente 2,5%. O erro médio entre os valores de absorbância a 1480 nm dos espectros obtidos pelo espectrofotômetro Bomem e os valores do método padrão foram de 2,3%. Embora os erros relativos médios das medidas realizadas pelo Bomem sejam menores, esses valores fornecidos pelo nosso instrumento se mostraram adequados para uma determinação em campo estando dentro do propósito do instrumento.

Capítulo 7

Conclusões

7. Conclusões

Foram desenvolvidos e avaliados vários modelos de fotômetro, um deles, baseado em um detector foto-resistivo e o outro baseado em um fotodiodo. Devido a problemas de estabilidade, o fotômetro baseado no foto-resistor não apresentou bons resultados. Utilizando o fotodiodo como detector, foram construídos dois modelos de fotômetro. Um deles empregando uma lâmpada de 6W, um caminho óptico de 2 mm e outro utilizando uma lâmpada de 20 W, caminho óptico de 5 mm e uma lente colimadora. A frequência de pulsação da lâmpada foi avaliada sendo que a frequência de 25 Hz foi a utilizada na montagem final do instrumento. Filtros de interferência de 1480 nm e 1925 nm foram avaliados e o filtro de 1480 nm foi o mais adequado tanto para a determinação de água em álcool combustível como na determinação do teor de etanol na gasolina. Como transdutores de saída foram avaliados: um microcomputador acoplado ao instrumento através de uma placa de aquisição de dados, LEDs vermelho e verde que acendiam conforme o teor de água ou etanol encontrado na mistura e por último um microcontrolador PIC acoplado a um display de cristal líquido. A versão final do instrumento foi construída utilizando como transdutor o microcontrolador por tornar o instrumento portátil e mais prático.

Entre os dois modelos baseados no fotodiodo, a versão do instrumento que apresentou melhores resultados foi o fotômetro empregando a lâmpada de 20 W, caminho óptico de 5 mm, lente colimadora e filtro de interferência de 1480 nm.

O fotômetro baseado em fotodiodo apresenta uma montagem simples e de baixo custo, sendo também versátil e podendo ser empregado na determinação do teor de água em álcool combustível e na determinação do teor de etanol em gasolina, utilizando para isso apenas um filtro na região de 1480 nm. Tanto as amostras comerciais de álcool combustível como as de gasolina tiveram seus teores de etanol determinados pelo instrumento com um erro médio de 3%, sendo que o índice de acerto na classificação foi de 85% das amostras de gasolina e 100% das amostras de álcool combustível. Como a ANP considera um erro médio de até 4%, o instrumento classificaria corretamente 100% das amostras de combustível analisadas.

O instrumento é portátil e adequado para ser usado em campo para fiscalização da qualidade do combustível, bem como no emprego em refinarias, distribuidoras de combustível e postos de gasolina. Além disso, o fotômetro permite que novas modificações e aprimoramentos possam ser realizados de tal forma que ele possa determinar outros parâmetros de qualidade dos combustíveis.

Capítulo 8
Referências Bibliográficas

8. Referências Bibliográficas

1. PASQUINI, C. (2003). Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *J. Braz. Chem. Soc.* 14, 2, 198-219.
2. McCLURE, W. F. (2003) 204 Year of Near Infrared Technology: 1800-2003. *J. Near Infrared Spectroscopy* 11, 487-518.
3. WORKMAN Jr, J. J.(1999); "Review of Process and Non-invasive Near-Infrared and Infrared Spectroscopy: 1993–1999"; *Applied Spectroscopy Reviews*. 34 (1 & 2), 1-89.
4. GUCHARDI, R., PASQUINI, C. (2001) ; Espectroscopia no Infravermelho Próximo com o Uso de Filtro Óptico-Acústico Sintonizável: Instrumentação e Aplicações; Tese de Doutorado. Instituto de Química – Unicamp.
5. WORKMAN JR, J. J. (1996). Interpretative Spectroscopy for Near Infrared. *Applied Spectroscopy Reviews*, 31(3), 251-320.
6. BOKOBZA, L.(1998). Near Infrared Spectroscopy. *J. Near Infrared Spectroscopy*. 6, 3-17.
7. GODDU, F. R.; DELKER, D. A. (1960). Spectra-Structure Correlations for the Near-Infrared Region. *Anal. Chem.* 32, 1, 140-141.
8. WEYER, L. G. (1985). Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances. *Applied Spectroscopy Reviews*, 21 (1 & 2) , 1-43.
9. BLANCO. M.; VILLAROYA, I.; (2002). NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 4, 240-250.
10. SKOOG, D. A.; LEARY, J. J.(1992); "Principles of Instrumental Analysis"; Saunders College Publishing
11. Saito, M.; Furukawa, H.; *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 4283.
12. . MORIMOTO, S. , McCLURE, W. F. , STANFIELD, D. L.; "Hand-Held NIR Spectrometry: Part I: An Instrument Based upon Gap-Second Derivative Theory (2001). *Applied Spectroscopy*, 55 (2),182-189.
13. McCLURE, W. F. (2002). Hand-held Near Infrared Spectrometry: Status, Trends and Futuristic Concepts. *Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 10th International Conference* 131-135.
14. MALINEN, J.; KÄNSÄKOSKI, M.; RIKOLA, R.; EDDISON, C. G.(1998); "LED-

- based NIR spectrometer module for hand-held and process analyser applications"; *Sensor and Actuators B*, 51, 220-224
15. GUCHARDI, R., PASQUINI, C. (2001). Evaluation of a Dual-Beam Near-Infrared Spectrometer Based on Acousto-optic Tunable Filters. *Applied Spectroscopy* 55,4,454-457.
 16. ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY
 17. www.anp.gov.br <Último acesso em 04/04/2006>
 18. Portaria No 2 de Janeiro de 2002. Agência Nacional de Petróleo.
 19. Portaria No 309 , de 27 de Dezembro de 2001. Agência Nacional de Petróleo.
 20. MOREIRA, L. S.; D'ÁVILA, L. A.; AZEVEDO, D. A. (2003). Automotive Gasoline Quality Analysis by Gas Chromatography: Study of Adulteration. *Chromatographia* , .58, 7/8, 501-505.
 21. MYERS Jr, M. E.; STOLLSTEIMER, J.; WIMS, A. M. (1975). Determination of Gasoline Octane Number from Chemical Composition. *Anal. Chem.*, 47, 13, 2301-2304.
 22. FODOR, G. E.; KOHL, K. B; MASON, R. L.(1996); Analysis of gasolines by FT-IR spectroscopy, *Anal. Chem.* 68, (1),23-30.
 23. FRANKE, G.; (1961) Mass-spectrometer hydrocarbon-group analysis of gasoline. *Erdöl Kohle*, 14, 816-820 .
 24. ALEKSANDROV, A. N.; TYSOVSKII, G. I.; (1967). The use of microwave spectrometry for the determinatio of ethyl and propyl alcohols as impurities in gasoline. *Zh. Anal. Khim.* 22, 1532-1535.
 25. ALARY, J. ; COUER, M. A.; Gas Liquid chromatographic examination of some additives introduced into fuels: ethanol, methanol, diethyl ether, nitromethane. *Bul. Trav. Soc. Pharm. Lyon* 15, 13-22.
 26. IOB, A.; ALI, M. A.; TAWABINI, B. S.; ABBAS, N. M. (1996). HYdrocarbon Group (PONA) Analysis of Reformate by FT-ir Spectroscopy. *Fuel* , 75, 9, 1060-1064.
 27. IOB, A.; BUENAFE, R.; ABBAS, N. M. (1998). Determination of Oxygenates in Gasoline by FTIR. *Fuel* 77, 15, 1861-1864.
 28. WORKMAN, J. J. (1996). A brief review of near infrared in petroleum product analysis. *J. Near Infrared Spectrosc.* 4. 69-74.

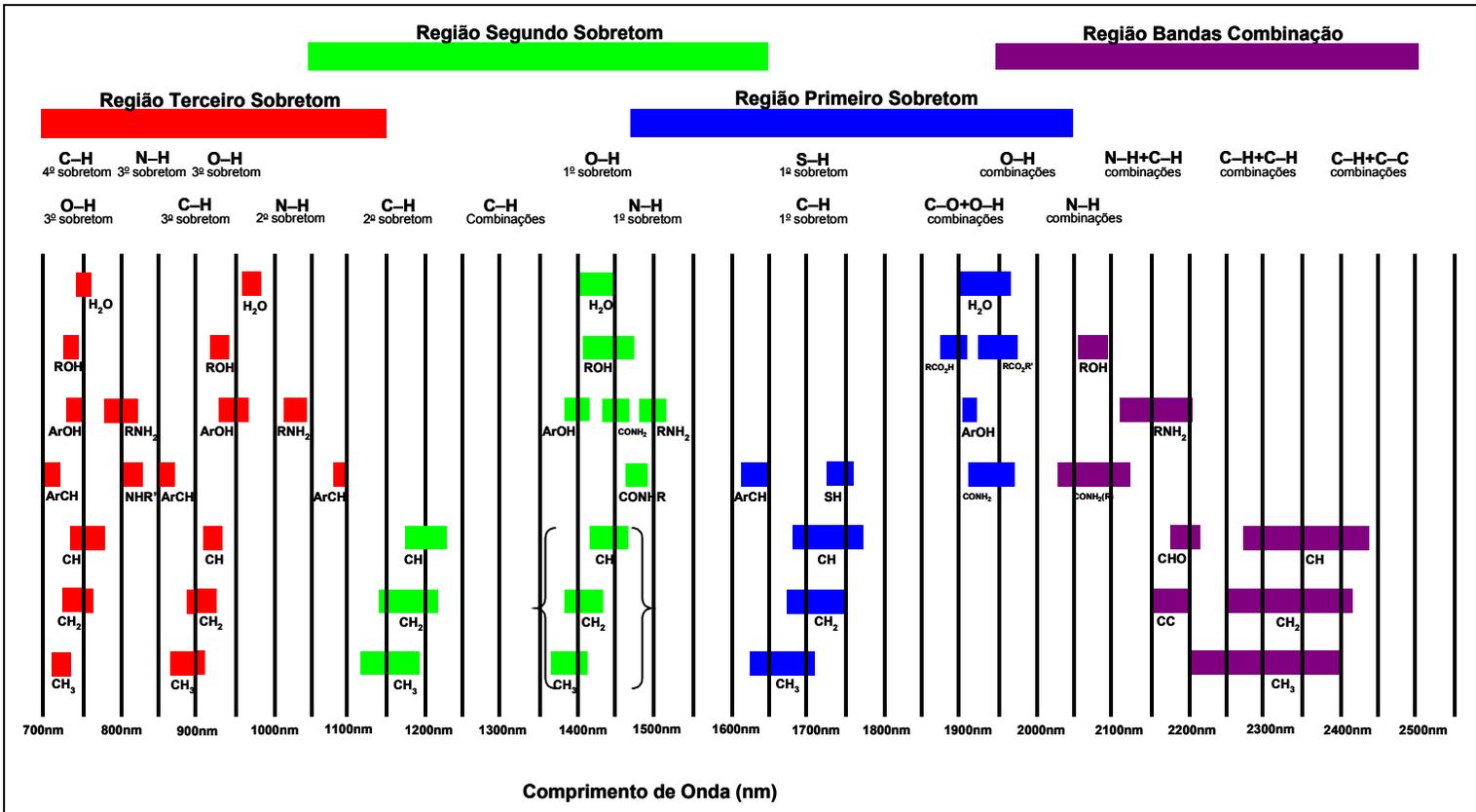
- analysis. *J. Near Infrared Spectrosc.* 4, 69-74.
29. ESPINOSA, A.; SANCHEZ, M.; OSTA, S.; BONIFACE, C.(1994).On-line NIR Analysis and Advanced Control Improve Gasoline Blending. *Oil & Gas Journal*, 92, 42, 49-56.
 30. KELLY, J. J.; BARLOW, C. H.; JINGUJI, T. M.; CALLIS, J. B. (1989). Prediction of Gasoline Octane Numbers from Near-infrared Spectral Features in the Range 660-1215 nm. *Anal. Chem.* 61, 313-320.
 31. BOHÁCS, G.; OVÁDI, Z.(1998);"Prediction of gasoline properties with near infrared spectroscopy"; *J. Near Infrared Spectrosc.*, 6,341-348.
 32. WELCH, W. T.; BAIN, M. L.; MAGGARD, S. M.; MAY, J. M. (1994). Experience Leads to Accurate design of NIR Gasoline Analysis Systems. *Oil & Gas Journal*, 92, 26, 48-54.
 33. BUCHANAN, B. R., HONIGS, D. E. (1987). Detection of Methanol in Gasolines Using Near-Infrared Spectroscopy and an Optical Filter. *Applied Spectroscopy* 41, 8, 1388-1393.
 34. BÜTTNER, G. (1997). The use of NIR analysis for refineries. *Process Control and Quality* 9,197-203.
 35. LITANI-BARZILAI, I., SELA, I., BULATOV, V., ZILBERMAN, I., SCHECHTER, I. (1997). On-line remote prediction of gasoline properties by combined optical methods. *Analytica Chimica Acta* 339, 193-199.
 36. BESSLER, E. (1977). Determinação Quantitativa de Álcool Etílico em Gasolina por Espectrometria de Infravermelho. *Ciência e Cultura*, 29(8), 928-930.
 37. BATTISTE, D. R.; FRY, S. E.; WHITE, F. T.; SCOGGINS, M. W.; McWILLIAMS, T. B. (1981). Determination of Ethanol in Gasohol by Infrared Spectrometry. *Anal. Chem.*, 53, 1096-1099.
 38. WONG, J. L.; JASELSKIS, B. (1982). Determination of Ethanol in Gasoline Mixtures by a Near-infrared Method. *Analyst*, 107, 1282-1285.
 39. GARRIGUES, S.; GALLIGNANI M., de la GUARDIA, M. (1993). Flow-injection Determination of Water in Organic solvents by Near-infrared Spectrometry; *Analytica Chimica Acta*, 281, 259-264.

-
40. BAPTISTA, M. S.; TRAN, C. D.; GAO, G. (1996). Near-Infrared Detection of Flow Injection Analysis by Acoustooptic Tunable Filter-Based Spectrophotometry. *Anal. Chem.* 68, 971-976.
 41. PASQUINI, C.; DA SILVA, H. E. B.; GUCHARDI, G. (2000). Determination of Water in Ethanol by Near Infrared Spectrometry. Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 9th International Conference, ed. Davis A.M.C. and Giangiacomo R., NIR Publications, Chichester-UK, 109.
 42. CHO, S.; CHUNG, H.; WOO, Y.; KIM, H. (2005). Determination of Water Content in Ethanol by Miniaturized Near-Infrared (NIR) System; *Bull. Korean Chem. Soc.* 26, 1, 115-118.
 43. LESLIE, T. M. (1993); "Infrared Analyzer for Determining the Concentration of Multiple Chemical Components in a Gas or Liquid"; Altamont Tech Inc, WO9320429.
 44. CARDUNER, K. R.; COLVIN, A. D.; MARANO R.; RENNY, D. G.; (1992) "Near Infrared Optical Absorbance Detector". Ford Motor Canada . CA19912058128.
 45. LAMBERT, D. K.; HARRIS, S. J.; SWARIN, S. J. (1993). "Sensor for Measuring Alcohol Content of Alcohol Gasoline Fuel Mixtures"; General Motors Corp. US19910754475.
 46. HILLIARD, L. A.; THEOCHAROUS, E. (1989). "Optical Measurement Method"; British Petroleum Co. EP19880307458.
 47. OLIVEIRA, F. C. C.; de SOUZA, A. T. P. C.; DIAS, J. A.; RUBIM, J. C. (2004); "A Escolha da Faixa Espectral no Uso Combinado de Métodos Espectroscópicos e Quimiométricos"; *Química Nova*, 27, 2, 218-225.
 48. SACORAGUE, L. A. (2004) ; "Avaliação de diferentes regiões do espectro do infravermelho próximo na determinação de parâmetros de qualidade de combustíveis empregando ferramentas quimiométricas"; Tese de Doutorado. Instituto de Química – Unicamp.
 49. <http://www.calsensors.com/> <Último acesso em 04/04/2006>
 50. <http://www.hamamatsu.com/> <Último acesso em 04/04/2006>
 51. ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C. (1991). Differential Conductimetry in Flow Injection. Determination of Ammonia in Kjeldahl Digests. *Analyst* 116, 841-845.

Anexos

ANEXO I

Diagrama de frequências de grupos funcionais no infravermelho próximo



ANEXO 2

```

' PicBasic Pro
' PROGRAMA PARA CONTROLE DA VERSAO FINAL DO FOTOMETRO
' REALIZA A CONVERSAO DO A/D E COMPARA DENTRO DE LIMITES,
' TANTO PARA O ALCOOL COMO GASOLINA
' 8-bit A/D conversion on LCD
'
' Conecta entradas analogicas nos canais 0, 1, 3 (RA0, 1, 3)

Include "bsldefs.bas"           'Incluir variaveis BS1
'Include "modedefs.bas"       'Incluir modo serial

' LOADER_USED para permitir carga do programa no inicio
' Nao afeta execucao programa
Define  LOADER_USED  1
DEFINE  LCD_LINES  2

' Definicao dos registradores do LCD e dos bits
Define  LCD_DREG      PORTD
Define  LCD_DBIT      4
Define  LCD_RSREG     PORTE
Define  LCD_RSBIT     0
Define  LCD_EREG      PORTE
Define  LCD_EBIT      1

' Definicao ADCI (parametros entrada conversor AD)
Define  ADC_BITS      8           'Numero de bits na conversao
Define  ADC_CLOCK     3           'Fonte do Clock (3=rc)
Define  ADC_SAMPLEUS  50         'Taxa de amostragem em uS

adval  var  byte           ' Endereco adval para
armazenar resultado

'Definicao do auto falante
SND    con  0              'Pino de som

'Definindo valor para algumas variáveis
'temp  VAR  WORD
nivel  VAR  WORD
i      VAR  BYTE
teste  VAR  BYTE
darth  VAR  BYTE

```

```

level  var    word
' Variavel para conversao da entrada do AD em volts
convert var    word

gas    var    byte
alc    var    byte

'Variavel para botao

Botao   var    byte

' Valor para comparações
nivel = %11111 'Setando o valor de 10 para variavel

Level = 200
nivel = 100  'Setando o valor de 15 para teste

'setando variáveis
alc = 1
gas = 0

'' Setando todas as portas
Pause 100
TRISB = %11111111
Pause 100
TRISC = %11111111
Pause 100
TRISD = %11111111
Pause 100

                TRISA = %11111111      ' Set PORTA to all input
                ADCON1 = %00000100    ' Set PORTA analog

Pause 500                ' Wait .5 second
Lcdout    $fe, 1        ' Clear the LCD
Pause 500                ' Wait .5 second
Lcdout    "B o m D i a "
Pause 2000
Lcdout    $fe, 1        ' Limpa o display
Pause 2000
Lcdout    "M A S T E R"
Pause 2000
Lcdout    $fe, 1        ' Limpa o display

```

```
Pause 2000
Lcdout      $fe, 1          ' Limpa o display

mainloop:
  Pause 100
  Lcdout     $fe, 2          ' Retorna cursor para começo
  Pause 100
  Adcin 0, adval            ' Le canal 1 do conversor AD
  Pause 100
  Lcdout     $Fe, $80+10    ' Mostra valor no LCD

  Pause 100
  convert = adval * 20
  Lcdout     "0=", #convert  ' Mostra valor convertido LCD
Pause 200

  i = adval 'Igualando variáveis
  Pause 200

  Lcdout $fe, $c0
  Lcdout ". . . ."
  Pause 100

  'Configurando para gasolina
  If PORTA.5 = 0 && gas == 0 Then
    Pause 20
    gas = 1
    Pause 20
    alc = 0
    Pause 10
  End If

  'Configurando para alcool

  If PORTA.4 = 0 && alc == 0 THEN
    Pause 20
    gas = 0
    Pause 20
    alc = 1
    Pause 10
  End If

  'Curva da gasolina ( compara entre 1 intervalo)
  if gas == 1 then
```

```
    Pause 20
    Lcdout    $fe, 2          ' Retorna cursor para começo
    Pause 20
    Lcdout "G A S O L I N A"
    Pause 20

If adval >= Level Then
    Pause 100
    Lcdout $fe, $c0+10
    Pause 100
    Lcdout "G A S C O N F O R M E"
    Pause 100

End If

Pause 100
If adval <= nivel Then
    Pause 100
    Lcdout $fe, $c0+10
    Pause 100
    Lcdout "G A S - N A O O K"
    Pause 100

    End If
Pause 10
End If 'Fechando gasolina

Pause 10
'Curva da gasolina

'Curva da alcool (Compara dentro de 1 intervalo)
if alc == 1 then

    Pause 20
    Lcdout    $fe, 2          ' Retorna cursor para começo
    Pause 20
    Lcdout "A L C O O L  "
    Pause 20

If adval >= Level Then
```

```
        Pause 100
        Lcdout $fe, $c0+10
        Pause 100
        Lcdout "A L C + 2 0"
        Pause 100

    End If
    Pause 100
    If adval <= nivel Then
        Pause 100
        Lcdout $fe, $c0+10
        Pause 100
        Lcdout "A L C - 1 0"
        Pause 100

    End If
    Pause 10
End If 'fechando alcool

Pause 100

Lcdout          $fe, 2          ' Retorna cursor para começo

Pause 100

High 0          ' Aciona LED conectado em PORTB.0
Pause 10        ' Delay de.5 segundos

Low 0           ' Desliga LED conectado em PORTB.0
Pause 10        ' Delay de.5 segundos

High 1          ' Aciona LED conectado em PORTB.0
Pause 10        ' Delay de.5 segundos

Low 1           ' 'Desliga LED conectado em PORTB.0
Pause 10        ' Delay de.5 segundos

Pause 20

        Pause 1000          ' Delay para exibicao no LCD

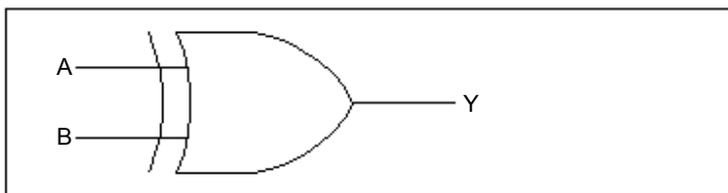
        GoTo mainloop      ' Do it forever

    End
```

ANEXO 3

Tabela Verdade OU Exclusivo ou XOR

Entrada		Saída
A	B	Y
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	0



Símbolo para uma porta OU Exclusivo ou XOR.

ANEXO 4

Álcool Eílico Combustível

Tabela 1: Parâmetros de qualidade do AEHC (Portaria Nº 126)

Característica	Unidade	Especificações	Método	
			ABNT/NBR	ASTM (1)
Aspecto	-	(2)	Visual	
Cor	-	(3)	Visual	
Acidez Total	mg/L	30	9866	D 1613
Condutividade elétrica (máx)	S/m	500	10547	D 115
Massa específica (20°C)	Kg/m ³	807,6 a 811,0 (4)	5992	D 4052
Teor alcoólico	°INPN	92,6 a 93,8 (4)	5992	-
Massa específica (20°C) com até 3 % em volume de hidrocarbonetos	Kg/m ³	805,0 a 811,0	5992	D 4052
Teor alcoólico com até 3% em volume de hidrocarbonetos	°INPN	92,6 a 94,7	5992	-
PH	-	6,0 a 8,0	10891	-
Resíduo por evaporação máx.	mg/100mL	5	8644	-
Teor de hidrocarbonetos máx.	%vol.	3	13993	-
Teor de etanol, mín. (5)	%vol.	92,6	-	D 5501
Íon Cloreto, máx.	mg/Kg	1	10894/10895	D 512
Íon Sulfato, máx	mg/Kg	4	10894/12120	-
Ferro, máx	mg/Kg	25	11331	-
Sódio, máx	mg/Kg	2	10422	-
Cobre, máx	mg/Kg	2-	10893	-

1) Poderão ser utilizados como métodos alternativos para a avaliação das características nos casos de importação do álcool, com exceção do métodos ASTM D4052, que poderá ser sempre utilizado como método alternativo para a determinação da massa específica

2) Límpido e isento de impurezas

3) Incolor e levemente amarelada, se isento de corante. Roxa, se aditivado.

4) Quando isento de hidrocarbonetos

5) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana-de-açúcar.

ANEXO 5

Tabela 2: Especificações técnicas dos parâmetros de qualidade de Gasolina tipo A e do tipo C. (Portaria ANP Nº 309 de 27/12/2001)

Característica	Unidade	Especificação				Método	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor		(1)	(2)	(1)	(2)	Visual	
Aspecto		(4)	(4)	(4)	(4)	Visual	
Alcool Etilico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx. (5).	(6)	1 máx. (5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON,mín.	-	(8) (9)	82,0 (9)	-	-	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante – IAD,mín.(10)	-	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.min	mg/100 mL	5	5	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C,mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5		D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005		D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (14) 1(6)	%vol	-	-			MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefinicos, máx. (17)		38	30	38	30		

- (1) De incolor a amarelada, isenta de corante.
 (2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm 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 a 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.

(8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.

(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. (12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.

(13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.

(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.