



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA DA BAHIA - INSTITUTO DE MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MECATRÔNICA

VALMARA SILVEIRA PONTE

**IDENTIFICAÇÃO DA ADULTERAÇÃO DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL POR
ADIÇÃO DE ÁGUA USANDO LED INFRAVERMELHO**

Salvador
2015

VALMARA SILVEIRA PONTE

**IDENTIFICAÇÃO DA ADULTERAÇÃO DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL POR
ADIÇÃO DE ÁGUA USANDO LED INFRAVERMELHO**

Projeto de dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Mecatrônica da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em mecatrônica.

Orientador: Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe

**Salvador
2015**

Dedicado a todos os Deuses

AGRADECIMENTOS

Aos Deuses por todas as provas que colocaram em meu caminho e que estou sempre me dedicando a superá-las.

A minha família, amigos e a João por terem estado ao meu lado me apoiando e incentivando.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe por ter sido mais que um orientador ao longo de todos esses anos.

A toda a equipe do Laboratório de Propriedade Ópticas, inclusive aos que já não fazem mais parte dela, mas que de alguma forma também contribuíram para a minha formação.

A Alejandro pela sua grande amizade e por não me deixar desistir quando nada mais parecia ter sentido.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Sendo a lei de Beer-Lambert uma relação empírica entre a absorção de luz e as propriedades do material atravessado por ela, utilizou-se a característica de absorção do infravermelho na água para identificar e quantificar a adulteração do álcool etílico hidratado combustível com esta substância. No equipamento construído fez-se passar luz de LED com 1300nm (NIR) por amostras de alcoóis combustíveis que poderiam conter adulterações com água, do lado oposto ao LED colocou-se um detector de luz sintonizado nesta faixa de emissão ligado a um multímetro, assim, foi possível relacionar a intensidade de luz que chega ao detector com a porcentagem de água na amostra. Para comprovar que existe esta relação e mostrar como essas duas grandezas se relacionam, foi feita uma calibração usando Álcool Etílico PA (Puro Analítico) adulterando-o de forma controlada e fazendo medidas discretas. Dessa forma verificou-se que a relação Tensão versus Porcentagem de Adulteração apresenta um comportamento de decaimento exponencial. O mesmo comportamento pôde ser observado com amostras de Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) de dez diferentes postos, adulterados de forma contínua por meio de um deslocador linear, possibilitando uma tomada de dados simultânea à injeção de água. Com massa e volume medidos, calculou-se a densidade dessas amostras para que, com uma tabela alcoolométrica, fosse possível chegar aos valores de porcentagem volumétrica de água contida em cada uma delas e assim, definir um modelo matemático para identificar essa porcentagem utilizando o equipamento desenvolvido. Os resultados obtidos foram satisfatórios em sete de nove amostras finais, para quatro sigmas dos erros da medida pelo método do infravermelho ($E_{inf} = 1,6\%$) e pelo método da densidade ($E_{dens} = 0,5\%$). Foi possível então, considerar o método de transmissão de infravermelho como uma nova alternativa para identificar e quantificar este tipo de adulteração.

Palavras Chave: Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), Adulteração com água, LED infravermelho.

ABSTRACT

The Beer-Lambert law is an empirical relation between the absorption of light and the material properties crossed by that. It was used the characteristic of infrared absorption in water to identify and quantify the adulteration of hydrated ethanol fuel with that substance. In the built equipment, it was passed LED light with 1300 nm (NIR) through alcohols fuels samples that could contain tampering with water. On the other side of the LED, it was installed a light detector tuned in this emission range connected to a multimeter. It was possible to relate the intensity of light reaching on the detector with the percentage of water in the sample. To prove that there is a relation between these quantities and show how they relate, an adjustment was made using ethyl alcohol PA (Pure Analytical) with controllably adulterating, finding that the relation Percentage of Tampering Vs voltage has a exponential decay behavior. The same pattern can be observed with Ethanol Hydrated Fuel (AEHC) samples of ten different gas stations, tampered continuously by means of a linear displacer, enabling a simultaneous data acquisition to the water injection. With mass and volume was calculated the density of the samples to obtaining the percentage of water with a alcoholométrica table, thus set mathematical model to identify this percentage using the equipment developed. The results were satisfactory in seven of nine final samples for four sigma errors measured by the infrared method ($E_{inf} = 1.6\%$) and the density method ($E_{dens} = 0.5\%$). It is possible consider the infrared transmission as a new alternative method to identify and quantify this type of tampering.

Keywords: Hydrated ethyl alcohol fuel (AEHC), Adulteration with water, Infrared LED.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química e representação molecular do Álcool Etilico Combustível.	24
Figura 2 - Álcool anidro caracterizado pela adição de corante laranja, à esquerda, e álcool hidratado incolor à direita.	26
Figura 3 - Diagrama do espectro eletromagnético com destaque da faixa de infravermelho que vai de 780 a 10^5 nm.	27
Figura 4 - Exemplo de um espectro de absorção de amostras de AEHC na região do infravermelho próximo.	28
Figura 5 - Diagrama esquemático do equipamento que está dividido em sistema óptico (fonte detector e proveta) e sistema mecânico (deslocador linear, hidráulica e agitador magnético).	31
Figura 6 - Foto do sistema óptico do equipamento desenvolvido. (a) Foto com indicações de fonte de alimentação do detector, proveta graduada, LED e detector com circuito amplificador encapsulado. (b) Foto do circuito de alimentação com controle de frequência do LED e foto do multímetro digital RIGOL, modelo DM3062.	32
Figura 7 - Pré-amplificador do sinal do detector de radiação infravermelha, em configuração de amplificador de transimpedância.	33
Figura 8 - Fonte de alimentação do sistema de detecção, fonte simétrica ± 5 Vdc para até 4 pré-amplificadores.	33
Figura 9 - Foto do agitador magnético utilizado, marca Fisatom, modelo 752, sem aquecimento.	34
Figura 10 - (a) Foto do circuito autônomo dedicado para controle do motor de passo capaz de ligar/desligar, variar a velocidade e sentido de giro do motor e fazer a leitura dos sensores de fim de curso. (b) Foto da fonte de tensão com saída constante entre 0 e 32 V utilizada para alimentar o motor de passo.	34
Figura 11 - Fotos do atuador linear e parte do sistema hidráulico contendo indicações do motor de passo, sensores ópticos no início e no fim de curso, seringa, válvula e mangueiras.	35
Figura 12 - Foto do equipamento para identificação de adulteração de álcool combustível por adição de água usando LED infravermelho.	36
Figura 13 - Calibração da velocidade mínima do agitador magnético capaz de homogeneizar 25 mL de amostra. Utilizou-se amostra de água com partículas em suspensão.	37
Figura 14 - (a) Picnômetro Vidrolabor, capacidade de 50 mL. (b) Balança de precisão Quimis Q500L210.	45
Figura 15 - Termômetro digital Minipa, modelo MT-455-1300 e termopar Minipa modelo mtk13.	45
Figura 16 - Mapa da cidade de Salvador com indicações em vermelho dos postos combustíveis onde foram feitas as coletas das amostras de AEHC.	47

- Figura 17 - Formação de vórtice, em amostra de água, devido a alta velocidade de agitação.
.....48
- Figura 18 - Comparação entre a amostra de álcool do Posto Escola que apresenta característica translúcida após a injeção de água, foto à esquerda, e a amostra de álcool N5 que após a injeção de água apresentou-se opaca e esbranquiçada, foto à direita.....58
- Figura 19 - Montagem, com indicador e marcações dos ângulos, para a determinação da influência do ângulo entre o emissor e a proveta, na intensidade da luz transmitida.....70

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Pontos relevantes (c_{alc} , c_1 e c_2) que compõem o método de análise desenvolvido para a determinação da adulteração de álcool combustível por adição de água, e que dão subsidio ao tratamento dos dados experimentais.	42
Gráfico 2 - Resultado do teste de influência do processo de injeção de água nos valores de tensão coletados para uma amostra também de água.	49
Gráfico 3 - Valores de tensão pico a pico, proporcional à transmitância, de uma amostra de álcool etílico puro analítico (PA) adulterada com porcentagens específicas de água.	50
Gráfico 4 - Valores de tensão média de amostras de diferentes postos, com diferentes marcas comerciais, relativas ao álcool do posto escola (posto 0).	52
Gráfico 5 - Valores de tensão de uma amostra de álcool etílico puro analítico medidos antes da tomada de dados da amostra de álcool do posto N2 e valores de tensão de uma amostra de água medidos após a tomada de dados da amostra de álcool do posto N2, ambos medidos no equipamento automatizado de detecção de infravermelho transmitido.	53
Gráfico 6 - Valores de tensão do álcool N2, antes da injeção de água, medido no equipamento automatizado de detecção de infravermelho transmitido, correspondendo, portanto, a uma amostra com 0% de água injetada.	54
Gráfico 7 - Valores de tensão do álcool N2, depois da injeção de água, medido no equipamento automatizado de detecção de infravermelho transmitido, correspondendo, portanto, a uma amostra com 80% de água injetada.	54
Gráfico 8 - Valores de tensão do álcool N2 durante a injeção de água, acrescidos dos valores de tensão da água, medidos no equipamento automatizado de detecção de infravermelho transmitido.	55
Gráfico 9 - Valores médios de tensão, com as barras de erros, do álcool etílico PA (em vermelho), da água (em preto), e valores de tensão da água divididos pelos do álcool etílico PA (em verde), medidos em diferentes horários ao longo do dia. O valor médio de tensão no dia, para estas amostras, encontra-se em azul e também apresenta as barras de erros.	58
Gráfico 10 - Curva característica da densidade da água a partir dos valores medidos de densidade e temperatura, entre 18 e 28 °C.	60
Gráfico 11 - Comparação entre os valores de densidade da água tabelados (em preto) e valores medidos (em vermelho) usando o picnômetro e a balança de precisão.	61
Gráfico 12 - Gráfico característico da relação entre densidade e INPM de álcoois combustíveis a 23 °C. Valores extraídos da tabela Alcoolométrica que se encontra no Anexo D.	62
Gráfico 13 - Densidade do etanol em função da temperatura, valores extraídos da tabela 3.	63
Gráfico 14 - Porcentagem em volume de água contida nas amostras coletadas de AEHC obtidas pelo método da densidade (em preto) e pelo método da transmissão de infravermelho sem e com normalização (vermelho e verde, respectivamente).	65

Gráfico 15 - Contribuição dos erros relativos para o erro relativo total, no Método da Densidade, à esquerda, e no Método da Transmissão de Infravermelho, a direita.....	74
Gráfico 16 - Porcentagem em volume de água contida nas amostras coletadas de AEHC obtidas pelo método da densidade (em preto) e pelo método da transmissão de infravermelho com normalização (em vermelho), ambos com barras de erros para quatro sigmas destes.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do Álcool Etílico Anidro Combustível e o Álcool Etílico Hidratado Combustível.	25
Tabela 2 - Relação entre número da medida com volume de água injetada e desta com volume de água contida, onde se acrescentou uma incógnita y correspondente ao volume de água contida na amostra inicial. Com o volume de água contida e o volume da solução foi possível definir a porcentagem de água contida.	43
Tabela 3 - Valores de densidade do etanol, tabelados para diferentes temperaturas.	46
Tabela 4 - Valores de tensão médio gerada pelo sistema de detecção do infravermelho que atravessa uma amostra de água, para as posições do dial de velocidade do agitador magnético de 1 a 6 e para cinco diferentes volumes desta amostra.....	48
Tabela 5 - Valores da tensão pico a pico gerada pelo sistema de detecção do infravermelho que atravessa as 9 amostras coletadas em posto de abastecimento da capital baiana.	51
Tabela 6 - Valor de tensão para <i>numed</i> zero e, a partir deste, o <i>numed</i> calculado correspondente aos valores de tensão da amostra de álcool N2 antes e depois da injeção de água e do álcool etílico puro analítico.....	56
Tabela 7 - Valores de tensão média de álcool etílico PA, água e das 10 amostras antes e depois da injeção de água, medidos no equipamento automatizado de detecção de infravermelho transmitido.....	57
Tabela 8 -Valores de <i>numed</i> das 10 amostras coletadas, correspondentes aos valores de tensão antes e depois da injeção de água e de tensão do álcool etílico puro analítico medido antes de cada amostra combustível, e quantidade de água já contido em cada amostra (Y).	57
Tabela 9 - Massa e temperatura, medidas, das 10 novas amostras de álcool combustível e densidade calculada de cada uma dessas amostras.	59
Tabela 10 - Valores de densidade e massa da água nas mesmas temperaturas das amostras de álcool quando medidas as densidades destas, tais valores foram calculados usando a equação (8).	60
Tabela 11 - Valores de densidade da água já tabelados, a cada grau de temperaturas, entre 18 e 28 °C.....	61
Tabela 12 - Valores de densidades das 10 amostras coletadas de AEHC e densidade da água na mesma temperatura, ambas com correção do erro sistemático.....	62
Tabela 13 - Valores INPM de cada amostra coletada de AEHC, obtidos a partir dos valores de densidade e dos gráficos gerados com os valores da tabela alcoométrica.	63
Tabela 14 - Valores de densidade do etanol, em cada temperatura medida das amostras de AEHC, obtidos a partir da equação que melhor descreveu a curva do gráfico 13.....	64
Tabela 15 - Valores de INPM e da massa corrigida de cada amostra coletada de AEHC, massa e volume de álcool contido nessas amostras, grau alcoólico e percentual de água, em volume, também dessas amostras.....	64

Tabela 16 - Valores de densidade medidos de cada amostra coletada de AEHC e erro sistemático relativo de cada medida de densidade.	66
Tabela 17 - Valores de massa medida e densidade calculada de amostras de água destilada, fazendo uso do mesmo picnômetro e balança de precisão, e valores do desvio de cada medida de densidade.	67
Tabela 18 - Valores de massa das amostras de água destilada e valores do desvio de cada medida de massa.	68
Tabela 19 - Valores da tensão média, de uma amostra de álcool etílico PA, para diferentes ângulos de giro da proveta, percorrendo de 0 a 150°, e valores do desvio da medida de tensão para cada ângulo.	71
Tabela 20 - Valores da tensão média, de amostras de álcool etílico PA, medidos antes de cada corrida de caracterização das amostras de AEHC, e valores do desvio de cada medida de tensão.	72
Tabela 21 - Valores de massa de amostras de água injetadas, no mesmo recipiente, após sucção de um volume fixo de água pela seringa, e valores do desvio de cada medida de massa.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AEAC – Álcool Etílico Anidro Combustível
- AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, gás natural e bicombustível
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- CNP – Conselho Nacional de Petróleo
- FD – Fotodiodo de detecção
- GL – *Gay Lussac*
- IFTM – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro
- Inmetro – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
- INPM – Instituto Nacional de Pesos e Medidas
- IR – *Infrared*
- Labus – *Laboratory of Ultrasound*
- LED – *Light Emission Diode*
- MIR – *Mid-Infrared*
- NIR – *Near-Infrared*
- PA – Puro Analítico
- PE – Posto Escola
- SQP – Superintendência de Qualidade de Produtos
- UFPB – Universidade Federal da Paraíba

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2.3 JUSTIFICATIVA	22
3. REVISÃO DA LITERATURA	24
3.1 ÁLCOOL COMBUSTÍVEL	24
3.1.1 Composição do Álcool Etílico Combustível	24
3.2 ADULTERAÇÕES DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL	25
3.2.1 Consequências das Adulterações no Veículo	26
3.3 MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÕES	26
3.3.1 Densimetria	26
3.3.2 Métodos Alternativos	27
3.3.2.1 <i>Espectroscopia de infravermelho</i>	27
3.3.2.2 <i>Voltametria cíclica</i>	28
3.3.2.3 <i>Ultrassom</i>	28
3.4 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA POR TRANSMISSÃO DE IR	29
3.5 NORMAS E RESOLUÇÕES	29
3.5.1 Resolução ANP n°36/2005	30
3.5.2 Resolução ANP n°7/2011	30
3.6 TABELA ALCOOLOMÉTRICA	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	31
4.1.1 Sistema Óptico	31
4.1.2 Sistema de Mecânico	33
4.1.2.1 <i>Método de injeção</i>	35
4.2 CALIBRAÇÃO	36
4.2.1 Agitador Magnético	36
4.2.2 Sistema de Injeção e Multímetro	37
4.3 METODOLOGIA DO TRATAMENTO DOS DADOS	38
4.3.1 Análise Discreta	38
4.3.1.1 <i>Medição com osciloscópio</i>	38

4.3.1.2	<i>Medição com multímetro digital de bancada</i>	39
4.3.2	Análise Contínua	40
4.3.2.1	<i>Referências para construção dos gráficos</i>	40
4.3.2.2	<i>Relação entre número da medida e percentagem</i>	42
4.3.3	Método de Densidade	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Resultados da calibração	47
5.1.1	Obtenção da Velocidade Ideal do Agitador Magnético	47
5.1.2	Influência da Velocidade de Agitação Magnética	48
5.1.3	Influência do Processo de Injeção de Água	49
5.2	RESULTADOS DA ANÁLISE DISCRETA	49
5.3	RESULTADOS DE ANÁLISE CONTÍNUA	53
5.3.1	Análise e Tratamento dos Dados	53
5.3.2	Influência da Radiação de Fundo do Laboratório	58
5.4	RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS COLETADAS DE AEHC PELO MÉTODO DA DENSIDADE	59
5.5	COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS MÉTODOS E OBTENÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO.	65
5.6	TRATAMENTO DOS ERROS	66
5.6.1	Erro na Determinação de Adulteração pelo Método da Densidade	66
5.6.1.1	<i>Erro sistemático</i>	66
5.6.1.2	<i>Erro do picnômetro</i>	66
5.6.1.3	<i>Erro da balança</i>	68
5.6.1.4	<i>Erro da temperatura</i>	69
5.6.1.5	<i>Erro total da densidade</i>	69
5.6.2	Erro na Determinação de Adulteração por Transmissão de Infravermelho	70
5.6.2.1	<i>Erro da proveta</i>	70
5.6.2.2	<i>Erro da instrumentação óptica</i>	72
5.6.2.3	<i>Erro de injeção da bomba de seringa</i>	73
5.6.2.4	<i>Erro total do método de determinação da adulteração de álcool combustível por transmissão de infravermelho</i>	74
6.	CONCLUSÕES	76
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE A - Diagrama do circuito de amplificação do sinal do detector	81

APÊNDICE B - Diagrama do circuito da fonte simétrica de +/-5Vcc para alimentação do detector.	82
APÊNDICE C - Check-list de uso do equipamento de identificação de adulteração de álcool combustível com água.....	83
ANEXO A - Exemplo do espectro característico de um LED com emissão em 1300 nm	86
ANEXO B - Especificações técnicas do LED1300	87
ANEXO C - Especificações técnicas do fotodiodo (PD1300).....	88
ANEXO D - Tabela álcoolométrica	89
ANEXO E - Artigo Publicado no 10º Congresso Internacional de Bioenergia.....	94

1. INTRODUÇÃO

Devido a uma maior procura do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), como alternativa aos combustíveis à base de petróleo, os órgãos reguladores têm mostrado, cada vez mais, interesse em determinar a qualidade deste combustível na bomba. No Brasil este controle é feito principalmente pela Agência Nacional de Petróleo, gás natural e bicombustível (ANP). Sendo assim, diferentes estudos vêm sendo desenvolvidos em busca de novos métodos de identificação de adulteração deste combustível, ou pelo aprimoramento dos métodos já existentes. Os dois tipos de adulterações mais comuns desse combustível são a adição de água ou de álcool metílico. Outra forma de adulteração é conseguida pela mistura de álcool anidro, mas com o objetivo de impedir esta adulteração, a Resolução ANP Nº 36, de 6 de dezembro de 2005, determinou a adição de um corante cor de laranja ao álcool etílico anidro, já que este é destinado para ser adicionado exclusivamente à gasolina. (SILVA, ADENILTON C., 2013 e 2014).

Há vários métodos de identificação de adulteração de AEHC encontrados na literatura brasileira. Os métodos mais comuns usam características físicas específicas do material, como densidade, temperatura, coloração, etc. Portes, em 2013, atuando no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro (IFTM), desenvolveu um trabalho enfocando essas metodologias. Métodos mais sofisticados, como medida de ultrassom, foram estudados por Figueiredo no *Laboratory of Ultrasound (Labus)*, em 2011 e 2012. Silva na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em 2013, tem trabalhos com análises multivariáveis, espectroscopia de infravermelho e estudo mais completo utilizando espectroscopia de infravermelho (próximo e médio) e voltametria cíclica, em conjunto com técnica quimiométricas de reconhecimento de padrões.

A Lei de Beer-Lambert relaciona a absorção de luz por um dado material, com suas propriedades físico-químicas, mais especificamente com o coeficiente de absorção molar e a concentração molar da substância. O sistema de identificação de adulteração de álcool combustível por adição de água, proposto neste trabalho, se baseia no comportamento óptico dessas duas substâncias, a partir da incidência de luz infravermelha, numa faixa que vai de 1300 a 1800 nm. Já que a água absorve luz nesta faixa, enquanto o álcool permite a transmissão desta radiação. O equipamento desenvolvido neste trabalho, em lugar de analisar espectros completos, seja no visível (VIS), infravermelho próximo (NIR), ou infravermelho médio (MIR), buscou ser um equipamento simples, com uma fonte de luz, baseada em diodo emissor de luz (LED), que emite em uma faixa estreita de 1250 à 1350nm, com intensidade máxima em 1300 nm.

O equipamento desenvolvido foi capaz de identificar a adulteração do AEHC por adição de água, a partir da intensidade de luz infravermelha que atravessa as amostras coletadas em alguns postos de combustível de Salvador (BA). Este combustível, em princípio e na bomba de abastecimento, pode conter até 4,9% de água segundo a Resolução ANP Nº7.

O equipamento pode ser dividido em duas partes: (1) sistema ótico; composto pelo recipiente porta amostra, fonte de luz de excitação e sistema de detecção de NIR, (2) sistema mecânico; composto por um atuador linear motorizado, sistema hidráulico e agitador magnético.

O teste de validação do equipamento desenvolvido foi feito caracterizando amostras de álcool etílico puro analítico e amostras contendo apenas água. Os resultados das amostras usadas na validação foram utilizados na análise e interpretação dos dados obtidos para as dez amostras de álcool combustíveis coletadas em postos de abastecimento.

A validação dos resultados obtidos pelo equipamento, baseado em LED infravermelho, foi feita pela comparação entre esses resultados e resultados empregando o método da densidade, que faz uso de um picnômetro, uma balança de precisão e uma tabela alcoolométrica. A comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos possibilitou a criação de um modelo matemático capaz de conciliar dados e, conseqüentemente, validar a instrumentação e a metodologia desenvolvidas neste trabalho de dissertação.

Os capítulos seguintes abordam a análise do problema, o embasamento teórico, a descrição dos materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do equipamento, a avaliação dos resultados, conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma solução de instrumentação óptica para identificar adulterações por adição de água em álcool combustível, a partir da transmissão de radiação infravermelha neste meio composto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma bancada de instrumentação óptica, que usa como fonte de luz um LED infravermelho, centrado em 1300 nm, um detector de luz (fotodiodo (FD)) sensível na faixa de 1100 a 1700 nm e uma proveta padrão de 25 mL, que serve de porta amostra.
- Criar uma instrumentação inicial mínima e o método de tratamento dos dados de transmitância que possibilitem, a partir de uma tomada de dados discreta, caracterizar amostras de álcool etílico hidratado combustível de dois postos combustíveis distintos, adulterando-as com diferentes proporções de água, de forma a determinar o comportamento da curva de transmitância em função do percentual de adulteração.
- Desenvolver um atuador linear motorizado, para automatizar uma bomba de seringa, permitindo a injeção de água em um volume de analíto (álcool automotivo) permitindo a adulteração remota e contínua das amostras a serem analisadas.
- Dotar a proveta padrão, usada como porta analíto, de um agitador magnético para homogeneizar as amostras estudadas.
- Calibrar o conjunto mecânico: motor de passo, seringa e agitador magnético.
- Adquirir e tratar os dados de medição da transmitância obtidos com o equipamento motorizado, não mais de forma discreta, mas agora em análise contínua, para 10 amostras de álcool combustível, e assim determinar os valores percentuais de adulteração.

- Proceder a determinação das porcentagens de adulteração, desses mesmos alcoóis, usando um picnômetro, uma balança de precisão e uma tabela alcoolométrica, ou seja, pelo método da densidade.
- Comparar os resultados obtidos pelos dois métodos, transmissão de infravermelho e densidade, e determinar uma relação de normalização, que deve ser aplicada aos resultados obtidos pelo equipamento ótico desenvolvido.
- Avaliar os possíveis erros de medição do equipamento e compará-los ao erro característico do método de medição de densidade.

2.3 JUSTIFICATIVA

Segundo a ANP, nas “Orientações ao consumidor: qualidade e adulteração de combustíveis” (acesso em 11/06/2013), adulteração de combustíveis é a adição irregular de substâncias à este, visando obter lucro de forma ilícita. A adulteração mais comum do álcool etílico hidratado combustível é a adição de água em quantidade maior que o permitido pelas normas da ANP. Segunda esta mesma fonte, o combustível em desacordo com as regulamentações causa danos ao motor e a outros componentes do veículo em longo prazo, diminuindo consideravelmente a vida útil destes. Além disso, pode acarretar o rendimento insatisfatório do veículo, perda de potência do motor, aumento do consumo e possível elevação do nível da contaminação ambiental.

Atualmente são feitas fiscalizações periódicas nos vários postos de venda de combustível e o método de identificação de adulteração mais usado é a medida da densidade. Este método é usado inclusive pelo próprio posto de abastecimento para verificar a qualidade do combustível, tanto quando entregue pela distribuidora, quanto diante do consumidor, quando solicitado.

O equipamento desenvolvido neste trabalho, por fazer uma análise óptica, se configura como instrumento de medição simples, se comparado com o método comercial de densimetria. Neste caso, não há necessidade da determinação da temperatura ambiente, nem a consulta da tabela alcoolométrica. Fica a certeza de que o desenvolvimento de um software ou aplicativo especialista, que faça a análise dos resultados de medição, criará a

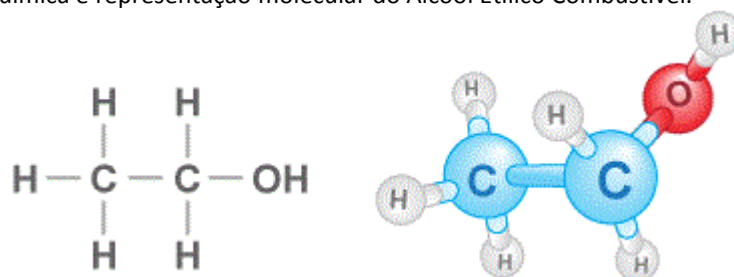
vantagem de uma resposta mais rápida, se comparado ao método usual, tornando o processo de análise mais eficiente. Este método tem o potencial de beneficiar os donos de veículos automotivos à álcool e *flex*, que são os maiores prejudicados com estas adulterações.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

Álcool combustível é do tipo etílico, também chamado de etanol, composto por dois átomos de carbono, cinco átomos de hidrogênio e uma hidroxila (C_2H_5OH), sua estrutura química e representação molecular podem ser observadas na figura 1. Há dois tipos de álcool combustível, o Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e o Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC).

Figura 1 - Estrutura química e representação molecular do Álcool Etílico Combustível.



Fonte: <http://carros.hsw.uol.com.br/programa-alcool-brasil1.htm>

O Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) é utilizado, principalmente, misturado à gasolina, atualmente seu percentual na mistura não pode passar de 25%, de acordo a Portaria nº143 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, e sua função é aumentar a octanagem (índice de resistência a detonação) do combustível, devido a sua ótima característica antidetonante.

O Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) é utilizado diretamente no motor como combustível, apresenta uma quantidade de água maior que a do anidro e possui uma pequena quantidade de gasolina principalmente para que não seja utilizado para outros fins (UDOP, 2007).

3.1.1 Composição do Álcool Etílico Combustível

A tabela 1 mostra algumas das especificações do Álcool Etílico Anidro Combustível e do Álcool Etílico Hidratado Combustível.

Tabela 1 - Especificações do Álcool Etílico Anidro Combustível e o Álcool Etílico Hidratado Combustível.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE	
		AEAC	AEHC
Massa específica a 20°C	kg/m ³	791,5 máx.	807,6 a 811,0
Teor alcoólico	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8
Teor de etanol, mín.	% volume	98,0	94,5
Teor de água, máx.	% volume	0,4	4,9
Teor de metanol, máx.	% volume	0,5*	
Teor de hidrocarbonetos, máx.	% volume	3	
Teor de cloreto, máx.	mg/kg	1	
Teor de sulfato, máx.	mg/kg	4	
Teor de ferro, máx.	mg/kg	5	
Teor de sódio, máx.	mg/kg	2	
Teor de cobre, máx.	mg/kg	0,07	-

Fonte: Resolução ANP N°7, de 9.2.2011.

*Este valor corresponde apenas ao produto importado ou em caso de dúvida de contaminação por metanol. Nestes dois casos a análise passa a ser obrigatória. (Resolução ANP N°7, 2011).

3.2 ADULTERAÇÕES DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

Adulterar combustíveis é adicionar a estes substâncias irregulares ou em proporções erradas, visando principalmente o lucro do fornecedor sobre o prejuízo do consumidor, sonhando impostos e tributos. (ANP, 2013)

A adulteração mais comum deste combustível é por adição de água ou de metanol, ou ainda, de álcool anidro. Entretanto, devido aos índices de adulteração de alcoóis anídricos, a ANP estabeleceu a obrigatoriedade, publicadas na Resolução n°36/2005, e na Resolução ANP n°7/2011, da adição de corante cor laranja a este tipo de álcool, (ver figura 2). Como o corante escolhido não é solúvel em água e o álcool hidratado se mantém incolor, a identificação de adulteração desse tipo se tornou mais fácil. Adulterações com metanol são de extrema periculosidade, por ser um álcool extremamente tóxico. No Brasil a proporção entre AEHC e água é padronizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas

(ABNT), o Conselho Nacional de Petróleo (CNP) e o Instituto Nacional de Pesos e Medidas (INPM), pois alterações neste padrão geram diferentes danos ao motor. (UDOP, 2007)

Figura 2 - Álcool anidro caracterizado pela adição de corante laranja, à esquerda, e álcool hidratado incolor à direita.



Fonte: <http://www.usinasajose.com.br/pt/comercial/produtos>

3.2.1 Consequências das Adultrações no Veículo.

Uma adultração de AEHC com água pode causar avarias ao automóvel, entre elas: a deposição de resíduos em bicos injetores e válvulas, nas velas de ignição e na câmara de combustão, a perda de potência, o aumento de consumo e a batida de pinos. Outra consequência da adultração é a elevação do nível de gases e partículas poluentes no meio ambiente. Combustíveis adultraados com metanol são extremamente tóxicos podendo causar, por exemplo, e a depender da forma de contato, náuseas, dor de cabeça, dificuldade respiratória, distúrbios visuais, cegueira, e até mesmo a morte. (NOVA CANA, 2015)

3.3 MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÕES

3.3.1 Densimetria

O método mais comum utilizado, inclusive na maioria dos postos combustíveis, para identificação da qualidade e do teor alcoólico em AEHC é executado com o uso de um densímetro. Este instrumento serve para determinar a massa específica, também chamada de densidade, de substâncias líquidas. Com este aparato é possível inferir se a composição da mistura medida é a especificada, ou não. Isto, a partir da comparação entre os valores de

densidade medidos e os valores conhecidos da proporção esperada. Densímetros destinados a medir teor alcoólico em misturas de água e álcool, são chamados de alcoolométricos.

Portes (2013), do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, analisou em laboratório o álcool combustível distribuído ao consumidor, bem como sua qualidade, seguindo os procedimentos adotados pela ANP. Esta pesquisadora explorou entre os vários métodos, aquele que faz uso do densímetro.

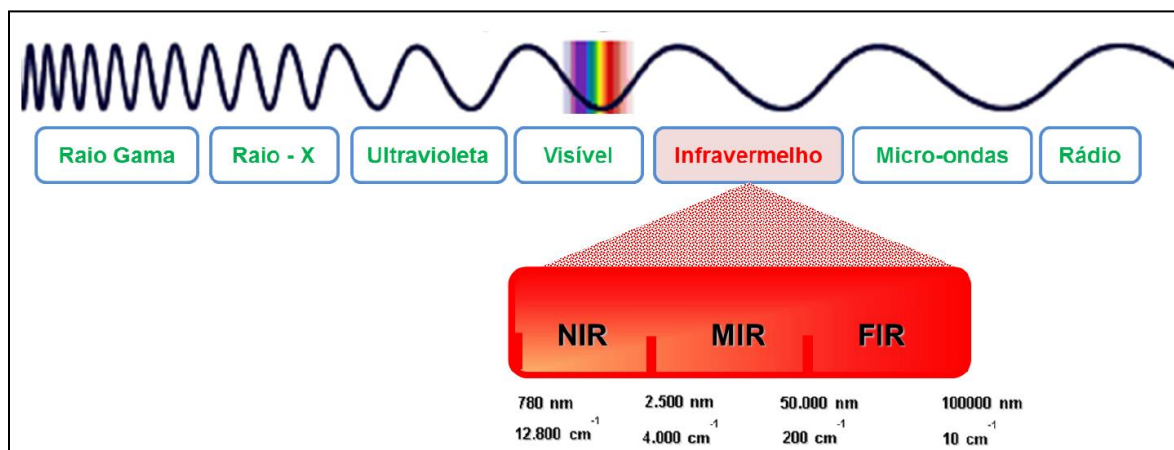
3.3.2 Métodos Alternativos

Na literatura encontram-se alguns métodos alternativos de identificação de adulteração, dentre eles, espectroscopia de infravermelho e voltametria cíclica em conjunto com técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões (SILVA, 2013) e medida por ultrassom (FIGUEIREDO, 2011 e 2012).

3.3.2.1 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é o estudo da resposta óptica de uma amostra nesta faixa do espectro eletromagnético, de forma simplificada, quais comprimentos de onda coincidem com a frequência vibracional das moléculas e quais não coincidem. A espectroscopia pode ser usada para caracterizar uma amostra pura, identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra heterogênea. O infravermelho corresponde a faixa do espectro eletromagnético que vai de 780 a 10^5 nm, como pode ser visto na figura 3.

Figura 3 - Diagrama do espectro eletromagnético com destaque da faixa de infravermelho que vai de 780 a 10^5 nm.

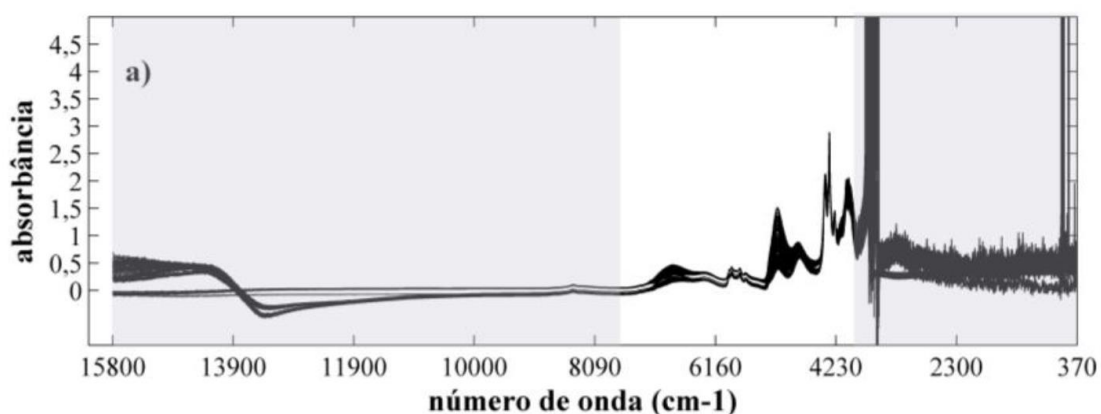


Fonte: (SILVA, 2013)

A espectroscopia no infravermelho próximo, associada aos métodos de análise multivariada, é bastante usada para substituir os métodos convencionais de análise de qualidade de combustíveis, mas poucos são os trabalhos com o propósito de investigação da adulteração do AEHC por adição de água e/ou metanol. (SILVA, 2013)

Um exemplo de espectro no infravermelho pode ser visto na figura 4, que mostra o espectro de absorção das amostras de AEHC obtidas por Silva (2013) na região do infravermelho próximo (15800 a 370 cm^{-1} , ou seja, 632 a 27027 nm).

Figura 4 - Exemplo de um espectro de absorção de amostras de AEHC na região do infravermelho próximo.



Fonte: (SILVA, 2013)

3.3.2.2 Voltametria cíclica

Esta técnica fornece informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos, onde a espécie a ser analisada é posta em solução e aplica-se um potencial forçando a transferência elétrica, o que resulta em uma corrente que pode ser medida. Usando esta técnica, há trabalhos de determinação, tanto de metanol em etanol, quanto de água em AEHC. (SILVA, 2013)

3.3.2.3 Ultrassom

O objetivo do estudo de Figueiredo (2012), no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), foi identificar as possíveis mudanças no etanol hidratado combustível utilizando a atenuação do ultrassom e a velocidade de propagação. Para tanto, fez-se uso de misturas de etanol e água em diferentes concentrações de etanol. Para validar

a metodologia, um etanol hidratado combustível comercial foi testado utilizando o método proposto e o método analítico de cromatografia gasosa.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA POR TRANSMISSÃO DE IR

A lei de Beer-Lambert é uma relação empírica que relaciona a absorção de luz com as propriedades da amostra que está sendo caracterizada. Esta lei determina que a absorbância de um material é dada pela equação (1).

$$A = \frac{4\pi k}{\lambda} * L * c \quad (1)$$

Em que k é o coeficiente de extinção, próprio de cada substância, λ é o comprimento de onda do feixe de luz, L é o caminho óptico ou distância percorrida pela radiação através da solução e c é a concentração molar da substância absorvente no meio.

Na equação (1) observa-se que a absorbância é diretamente proporcional a concentração do soluto na amostra. Em amostra de AEHC adulterada, água é o soluto indesejável, portanto a absorbância dessa amostra terá um valor diferente se comparada a uma amostra não adulterada.

A água possui a característica de absorver bem a radiação infravermelha, enquanto o álcool possui um comportamento contrário nesta faixa de luz, transmitindo-a. Como a absorbância se relaciona com a transmitância de forma inversa (equação 2) é possível identificar diferentes proporções dessas duas substâncias numa mistura, se conhecida a transmitância de cada uma delas separadamente.

$$A = -\log T \quad (2)$$

3.5 NORMAS E RESOLUÇÕES

As normas e resoluções padronizam os métodos de identificação, medição e limitam os resultados a uma faixa de valores que não prejudique o bom funcionamento e desempenho do motor do veículo. Não trazendo assim prejuízo ao consumidor por avarias advindas das adulterações no combustível. Neste trabalho, as normas utilizadas foram da ABNT e as resoluções da ANP.

As Normas ABNT 5992 e 15639 trazem informações sobre o método de determinação da massa específica e do teor alcoólico do AEHC. A primeira normatiza o método empregando o densímetro de vidro e a segunda trata da densimetria eletrônica. Em ambos os procedimentos é necessário usar o Programa de Tabelas Alcoolométricas para a determinação do grau alcoólico.

3.5.1 Resolução ANP nº36/2005

Esta resolução estabelece as especificações do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) comercializados no Brasil. Dentre estas especificações encontra-se o prazo mínimo de armazenamento e como devem ser tratadas as amostras a serem analisadas, como devem ser apresentados os resultados das análises, a regularidade com que os produtores devem enviar à ANP/SQP os resultados de acidez, condutividade elétrica, massa específica, teor alcoólico, potencial hidrogeniônico, sulfato, ferro, cobre e sódio, entre outras obrigatoriedades.

3.5.2 Resolução ANP nº7/2011

Este regulamento técnico determina as características do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), nacional ou importado, para uso como combustível. Nesta resolução também são encontrados os limites característicos desses alcoóis. A determinação das características do combustível é feita mediante o emprego das Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou das Normas da American Society for Testing and Materials (ASTM).

3.6 TABELA ALCOOLOMÉTRICA

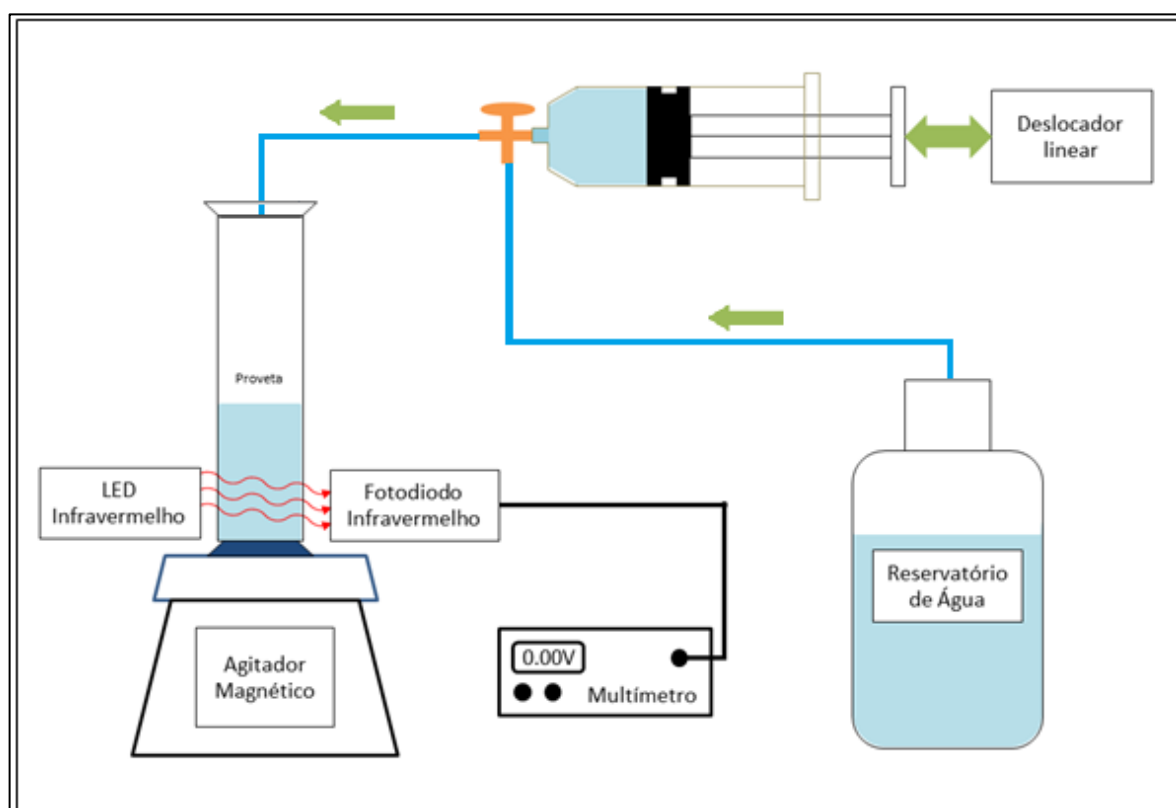
A tabela alcoolométrica é estabelecida pela ABNT e serve para identificar o grau alcoólico de uma amostra de AEHC a partir da massa específica e temperatura. Diferentes unidades de medida e faixas de temperatura podem ser encontradas para as diferentes tabelas. No Anexo D, pode ser vista uma parte da tabela que abrange temperaturas de 10 a 40°C, os valores de densidade em g/mL, grau alcoólico em °INPM (percentagem mássica) e massa específica a 20°C.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

O equipamento está dividido em sistema óptico e sistema mecânico. O sistema óptico é composto por fonte de luz de excitação, detecção da luz transmitida e recipiente porta amostra. O sistema mecânico é composto por um deslocador linear, sistema hidráulico e agitador magnético. Na figura 5 é apresentado o diagrama esquemático da montagem final do equipamento.

Figura 5 - Diagrama esquemático do equipamento que está dividido em sistema óptico (fonte detector e proveta) e sistema mecânico (deslocador linear, hidráulica e agitador magnético).



4.1.1 Sistema Óptico

A fonte de luz usada no equipamento desenvolvido é um LED de 3 mm, manufaturado a partir de InGaAsP, pela Marubeni America Corp., encapsulado em epóxi, emitindo em 1300 nm, com largura de banda de 50 nm. A polarização do LED é feita por uma fonte pulsada de corrente constante, ajustável entre 3 e 40 mA. Esta polarização é assegurada por um circuito dedicado de alimentação desenvolvido pelo Laboratório de Propriedades Ópticas (LaPO), onde este trabalho de pesquisa foi desenvolvido. Essa fonte de

corrente é, também, capaz de controlar a frequência dos pulsos que polarizam o LED, entre 16 e 1,6 kHz.

Uma proveta graduada de vidro, fabricada pela Uniglas, com capacidade de $25 \pm 0,5$ mL, montada entre o emissor e o detector, é empregada como recipiente porta amostra do álcool a ser analisado.

O sistema de detecção é composto por um fotodiodo infravermelho, fabricado em InGaAs, também pela Marubeni, o circuito de pré-amplificação do sinal do detector foi montado na configuração de amplificador de transimpedância, sendo alimentado por uma fonte de $\pm 5V$.

A tensão de saída do pré-amplificador é medida com um Multímetro RIGOL, modelo DM3062, com capacidade para coletar automaticamente até 1000 pontos. Os circuitos de pré-amplificação e alimentação também foram feitos no próprio laboratório.

O sistema óptico pode ser visto nas figuras 6 a 8. Nos Apêndices A e B encontram-se detalhes dos circuitos, o Anexo A traz um exemplo do espectro característico de um LED com emissão em 1300 nm e os Anexos B e C trazem as especificações técnicas do LED e do fotodiodo utilizados.

Figura 6 - Foto do sistema óptico do equipamento desenvolvido. (a) Foto com indicações de fonte de alimentação do detector, proveta graduada, LED e detector com circuito amplificador encapsulado. (b) Foto do circuito de alimentação com controle de frequência do LED e foto do multímetro digital RIGOL, modelo DM3062.

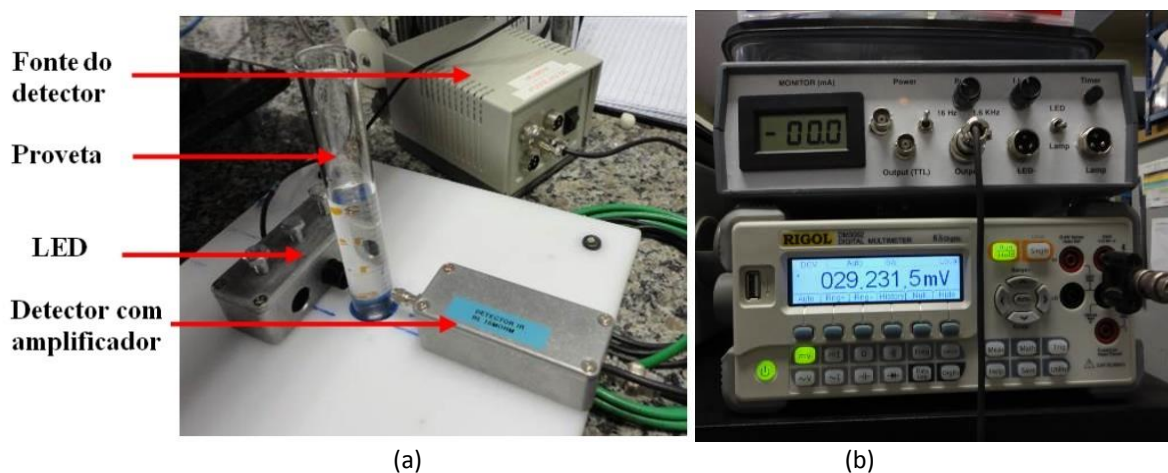


Figura 7 - Pré-amplificador do sinal do detector de radiação infravermelha, em configuração de amplificador de transimpedância.

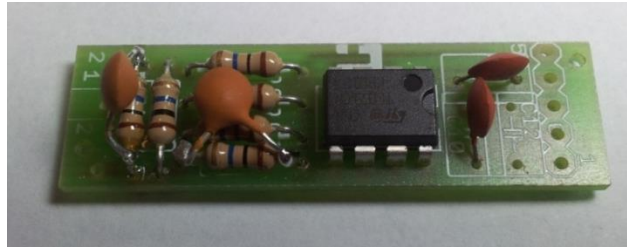


Figura 8 - Fonte de alimentação do sistema de detecção, fonte simétrica ± 5 Vdc para até 4 pré-amplificadores.



4.1.2 Sistema de Mecânica

O sistema mecânico é responsável pela adulteração automática e controlada das amostras de álcool e faz isso de forma simultânea à aquisição de dados de transmitância, mantendo a mistura homogênea em toda a sua extensão e durante a tomada de dados. Este sistema é composto por um atuador linear, um circuito hidráulico e um agitador magnético. O atuador linear é composto por um motor de passo Astrosyn Miniangle Stepper 23LM-C004-04, 6V, 1,8 grau/passos, duas guias de aço prata fixadas à espaçadores, sensores ópticos de fim de curso e um circuito autônomo dedicado para controle do motor de passo. Este circuito permite ligar, desligar, alterar a velocidade e o sentido de giro do motor (sucção ou injeção de água) de forma manual e sem requerer um computador. O sistema hidráulico é constituído por um reservatório de água de torneira com capacidade de 500 mL, uma seringa de 60 mL conectada a uma válvula de 3 saídas e duas mangueiras conectadas à esta válvula; uma ligada ao reservatório d'água e a outra à proveta.

Como este equipamento possibilita uma tomada de dados simultânea à injeção de água, foi preciso usar um agitador magnético para manter a mistura adulterada homogênea durante as medições. O agitador magnético utilizado foi da marca Fisatom, modelo 752, sem aquecimento, 140 mm de diâmetro, capacidade de agitar até 6 L, tensão nominal de trabalho 127 Vac, com ajuste de velocidade entre 0 (sem agitação) e 10 (velocidade máxima). É importante frisar que a velocidade é dada em unidade arbitrária, correspondendo a marcas em um dial. Juntamente com este agitador utilizou-se uma barra magnética lisa de 3 x 10 mm da mesma marca. Uma foto do agitador magnético é apresentada na figura 9.

Figura 9 - Foto do agitador magnético utilizado, marca Fisatom, modelo 752, sem aquecimento.



Pode ser visto na figura 10 (a) o circuito autônomo dedicado para controle do motor de passo e na (b) a fonte de tensão com saída constante entre 0 e 32 V, marca Minipa, modelo MPL 1305M, utilizada para alimentar o motor de passo.

Figura 10 - (a) Foto do circuito autônomo dedicado para controle do motor de passo capaz de ligar/desligar, variar a velocidade e sentido de giro do motor e fazer a leitura dos sensores de fim de curso. (b) Foto da fonte de tensão com saída constante entre 0 e 32 V utilizada para alimentar o motor de passo.



(a)

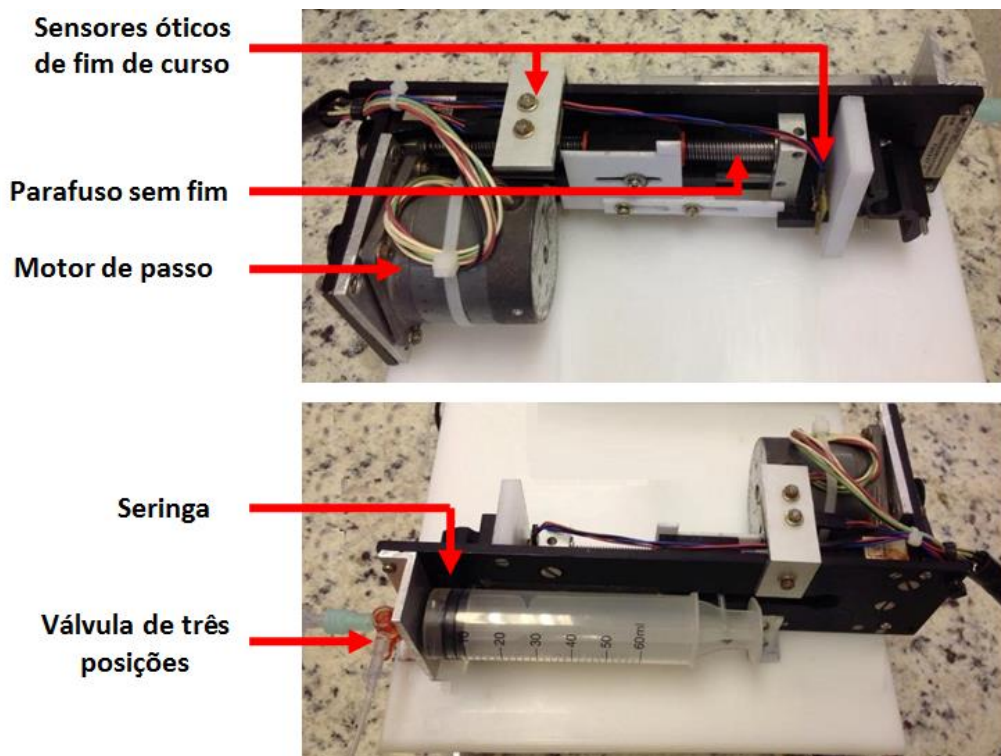


(b)

4.1.2.1 Método de injeção

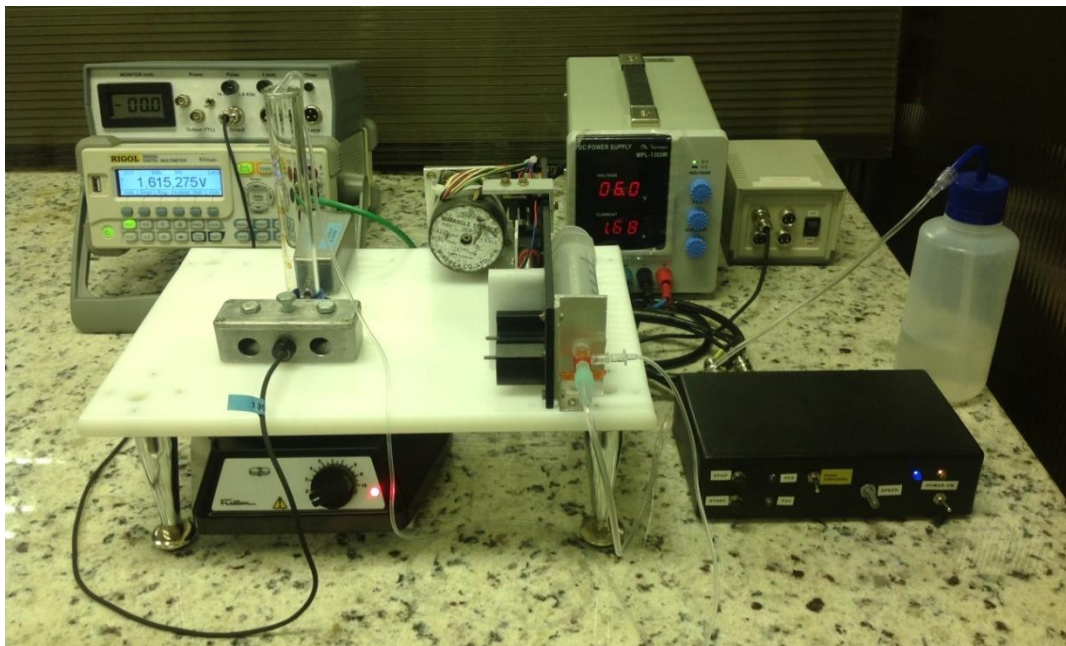
O processo de injeção de água é iniciado colocando-se a válvula na posição em que a mangueira, que desemboca na proveta, esteja fechada. Em seguida coloca-se a chave de sentido do motor no modo “*sucção*” e liga-se o motor para que a água vá do reservatório para a seringa, apertando o botão “*start*”. O atuador linear tem uma chave de proteção óptica que determina o limite mecânico deste dispositivo, isso permite uma capacidade máxima do sistema de sucção de água de aproximadamente 32 mL, entretanto, deve-se parar de encher a seringa ao atingir-se 20 mL, pressionando o botão “*stop*”, este volume corresponde ao limite da proveta. Em seguida, antes de se injetar a água na proveta, deve-se regular a velocidade do motor (velocidade de sucção/injeção de água) para ser a menor possível, então, é fechada a válvula de entrada da água vinda do reservatório, e a saída para a proveta é aberta. Neste momento a chave de inversão de sentido do motor deve ser acionada, passando para o modo “*injeção*”. A figura 11 ilustra parte do atuador linear e do sistema hidráulico.

Figura 11 - Fotos do atuador linear e parte do sistema hidráulico contendo indicações do motor de passo, sensores ópticos no início e no fim de curso, seringa, válvula e mangueiras.



O equipamento final de detecção de adulteração, pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 - Foto do equipamento para identificação de adulteração de álcool combustível por adição de água usando LED infravermelho.



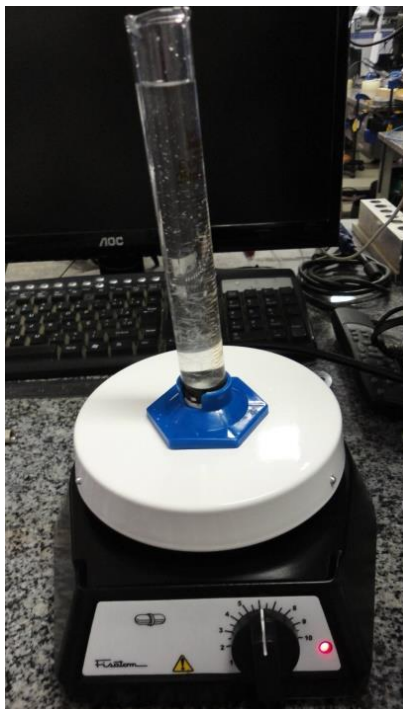
4.2 CALIBRAÇÃO

4.2.1 Agitador Magnético

Foram feitos teste para calibrar a velocidade ideal do agitador magnético utilizando apenas água de torneira. Primeiro verificou-se que quando a proveta encontrava-se com o menor volume de amostra (5 mL), a probabilidade de formar um vórtice por agitação era grande, o agitador não podia ser operado em qualquer velocidade. Assim, era indispensável determinar qual a máxima velocidade de agitação para que não houvesse formação de um vórtice acentuado, capaz de causar distúrbio à linha reta entre o LED de emissão e o fotodiodo de detecção (FD), deixando livre o campo de visada do par LED-FD.

Um segundo teste serviu para determinar a velocidade mínima capaz de homogeneizar toda a amostra, o mais rápido possível, quando a proveta estivesse com o volume máximo de amostra (25 mL). Para este teste foram postas em suspensão partículas na amostra para melhor visualização da agitação do líquido em toda a sua extensão, dessa forma verificou-se a melhor velocidade para a operação. A figura 13 é uma foto do agitador magnético sendo testado com partículas em suspensão na amostra.

Figura 13 - Calibração da velocidade mínima do agitador magnético capaz de homogeneizar 25 mL de amostra. Utilizou-se amostra de água com partículas em suspensão.



Outro teste realizado foi para verificar se a velocidade de agitação influencia no valor de tensão lido pelo detector. Para tanto, também com amostra de água, mediu-se o valor de tensão médio a cada 5 mL, variando a velocidade do agitador magnético de 1 até 6 intensidades do cursor. É importante lembrar que a velocidade do agitador não foi determinada em uma unidade do SI, por exemplo, mais foi estimada nas unidades arbitrárias que figuram no dial do agitador.

4.2.2 Sistema de Injeção e Multímetro

Foram realizados testes com as diferentes velocidades do sistema de injeção, de forma a obter uma compatibilidade entre a taxa de injeção de água na amostra e a taxa de coleta de dados do multímetro digital. Este instrumento de medida coloca a disposição do usuário três diferentes taxas de aquisição de dados, que valem aproximadamente 20, 5 e 2,5 aquisições/s.

Como resultado desses testes, optou-se pela menor velocidade do sistema de injeção, que corresponde a uma vazão de 0,274 mL/s ou 20 mL de água em 73 s. Já o multímetro foi configurado para coletar 1000 pontos em 210 s, o que corresponde à velocidade intermediária de coleta deste equipamento. Dessa forma seriam adquiridos 347

pontos durante o período de injeção, o que equivale, em média, a um ponto a cada 0,0576 mL de água injetada. Entretanto, como protocolo de medida, adotou-se parar a coleta de dados sempre que, pelo menos, 400 pontos tivessem sido coletados. Isto para compensar um atraso Δt sistemático, entre a injeção de água e a mistura da amostra pelo agitador magnético. Este atraso (Δt) cresce a medida que o volume de água injetado aumenta. Acima de 400 pontos, com a velocidade de injeção adotada, verificou-se que não há grandes alterações nos valores de tensão do detector, ou seja, variação da transmitância.

Para verificar se havia influência do processo de injeção de água nos valores de transmitância medidos, foram coletados os valores da tensão de detecção para uma amostra de água, enquanto injetava-se mais água utilizando a velocidade mínima do motor de passo e o tempo intermediário de aquisição de aquisição do RIGOL DM3062. Foi obtida uma curva desses valores experimentais (ver ítem **5.1.3. Influência do Processo de Injeção de Água**).

4.3 METODOLOGIA DO TRATAMENTO DOS DADOS

Neste trabalho as determinações do conteúdo de água em álcool combustível, pela adulteração forçada das amostras, foram divididas em duas etapas: as análises da adulteração discreta e da adulteração contínuas. Para montagem e análises dos gráficos, utilizou-se o programa Microcal Origin, versão 7.0.

4.3.1 Análise Discreta

4.3.1.1 Medição com osciloscópio

Nesta etapa o equipamento consistia apenas do sistema óptico. A amostra de álcool era colocada na proveta, neste momento o LED de 1300 nm era polarizado e a luz gerada incidia sobre ela. O que chegava ao detector, montado do lado oposto ao LED, era a luz transmitida pela amostra. Inicialmente coletava-se um único valor de tensão para cada amostra colocada na proveta, esta tensão era o valor pico a pico (V_{pp}) do sinal retangular detectado pelo fotodiodo, este sinal era lido por um osciloscópio marca Agilent Technologies modelo DSO3102A. Como o osciloscópio ligado ao detector fazia a medição em unidades de tensão, esta foi a unidade arbitrariamente escolhida para os dados coletados e tratados

neste trabalho, pois esta grandeza é proporcional a intensidade de luz transmitida, não havendo necessidade de convertê-la em outra unidade.

Inicialmente mediu-se o valor da tensão V_{pp} de 9 amostras de álcool combustível coletados em postos de Salvador. Além disso, eram preparadas várias amostras de álcool etílico puro analítico, adulterado com percentuais de volume de água conhecidos: 0% a 10%; por passos de 1%; e em seguida de 10% a 50%; por passos de 5%; e de 50% a 100%; por passos de 10% de água. Lembrando que o volume de água referido é apenas a quantidade adicionada a cada amostra em laboratório, não considerando a água já contida no álcool combustível coletado na bomba.

Como a sensibilidade da medida de tensão (V_{pp}) no osciloscópio é de somente duas casas decimais, as oscilações de valores neste equipamento variam de $\pm 0,04V$ e a diferença entre os valores de tensão das diferentes amostras, também se encontravam nesta faixa de variação, o erro nas medidas foi considerado muito alto.

4.3.1.2 Medição com multímetro digital de bancada

Decidiu-se trocar o osciloscópio por um multímetro digital de bancada, com resolução de $6^{1/2}$ dígitos, passou-se então a medir valores da tensão média. Com a adoção deste novo instrumento de medida foram feitas novas medições, incluindo mais amostras de álcool, totalizando 30 postos a orla de Salvador, entre os bairros do Comércio e Itapuã.

Comprou-se um litro de cada amostra, estas foram colhidas e armazenadas em vasilhames fabricados para comercialização de combustíveis, devidamente certificados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), atendendo, assim, ao exigido pela ABNT.

O tratamento de dados consistiu em fazer com dois dos álcoois coletados, o mesmo procedimento realizado com o álcool etílico puro analítico, e em seguida ajustar numericamente a curva que melhor se aproxima dos pontos experimentais. Obtendo, dessa forma, o erro das medidas para comparar com os obtidos com o osciloscópio.

4.3.2 Análise Contínua

Na segunda etapa do trabalho, acrescentou-se ao equipamento o sistema mecânico já descrito no item **4.1.2 Sistema Mecânico**.

Nos ensaios com o equipamento desenvolvido para analisar amostras de álcool combustível, que em princípio têm quantidades de água desconhecidas, inicialmente devem ser colocados 5 mL do álcool na proveta (porta-amostra). Em seguida, as fontes de alimentação do motor de passo e do sistema de detecção são então ligadas, para que só então seja ligado o agitador magnético. Uma vez estabilizada a velocidade de agitação, inicia-se a coleta de cerca de 300 pontos da intensidade de luz transmitida pela amostra. Esta amostra inicial é a amostra de referência com 0% de água injetada. Em seguida deve ser posto em funcionamento o sistema de injeção de água, que encherá a proveta até o limite de 25 mL, paralelamente à injeção são coletados os dados de transmitância (pelo menos 400 valores). Depois da injeção, coletam-se mais 300 pontos, agora com a amostra na sua máxima adulteração (referência para 80% de água injetada). Dos valores para 0% de água injetada e 80% de água injetada obtêm-se os valores médios de tensão correspondentes a esses percentuais.

Nesta nova montagem os percentuais são desconhecidos e os dados coletados pelo multímetro são valores de tensão e os respectivos números de ordenação do dado coletado, que passou a ser chamado de “*número da medida*”, cuja abreviação foi definida como “*numed*”.

4.3.2.1 Referências para construção dos gráficos

Foram coletadas 10 amostras de álcool combustíveis entre os bairros da Barra e a Pituba. Com os valores de tensão coletados para 0% de água injetada gerou-se um gráfico denominado “ant”, a curva que melhor se aproximou dos pontos experimentais foi uma função linear com o coeficiente angular muito pequeno ($<10^{-4}$) como esperado, já que a amostra não sofreu alteração durante a tomada de dados. Considerou-se o valor médio dessas medidas, como sendo o valor de tensão próprio a essa amostra. O mesmo foi feito com os dados de 80% de água injetada (gráfico “dep”). Ao confrontar esses valores de tensão com a curva que melhor se ajustou aos pontos experimentais de injeção de água

(gráfico de "dur"), encontrou-se o *numed* para os valores de referencia 0 e 80% de água injetada, chamados de c_1 e c_2 respectivamente.

Antes da tomada de dados de cada amostra de álcool combustível, coletou-se cerca de 600 pontos referentes a amostra de álcool etílico puro analítico, e após a tomada de dados deste combustível coletou-se mais 600 pontos referentes a uma amostra contendo apenas água. Estes dados foram utilizados como referências no tratamento de dados de cada álcool combustível, o valor de tensão da amostra de álcool etílico puro analítico (T_{alc}) serviu como referência para 0% de água. Da medida de água obteve-se o valor de transmitância para 100% de água (T_{ag}).

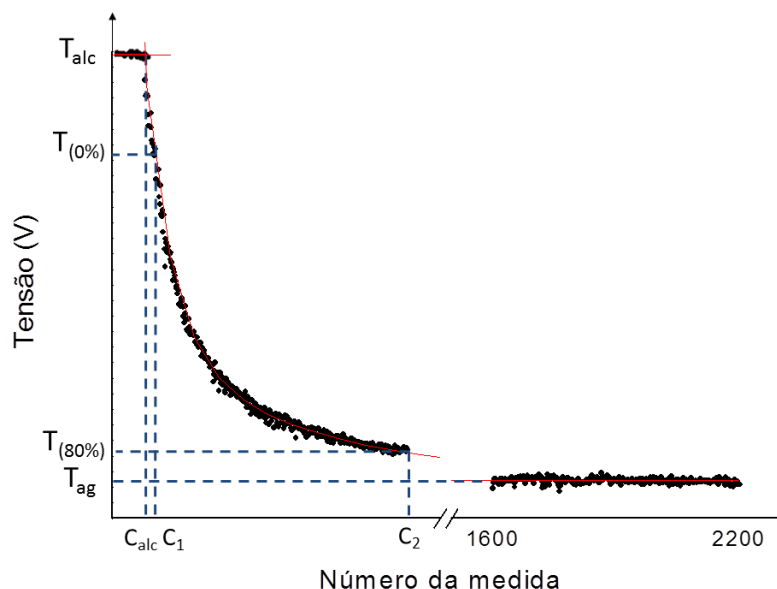
Para se obter a exponencial de absorção de luz que melhor descreve o comportamento da adulteração, foi preciso acrescentar aos pontos de cada gráfico "dur" os respectivos valores de tensão para a transmitancia em 100% de água. Dessa forma, foi possível garantir que o valor da constante de decaimento da equação ajustada coincide com o valor médio de tensão para 100% de água. Uma vez que essa constante corresponde a 100% de adulteração da amostra. Os *numed* dos valores de tensão da água, para que ocupassem as posições corretas no gráfico, tiveram que ser acrescidos de 1600.

Os *numed* correspondentes à 0 e 80% de água injetada e 0% de água contida (T_{alc}), foram calculados a partir da equação da curva do gráfico "dur", mas como não é fácil de se obter a inversa dessa equação, a forma utilizada para encontrar os valores de c_1 , c_2 , c_{alc} foi o método de tentativa e erro, partindo do valor de $c = 0$.

Como o que se busca é a relação entre a tensão detectada e o percentual de adulteração, que corresponde a "porcentagem de água contida na amostra", cuja abreviação foi defenida por "porag", foi preciso converter o *numed* em *porag*. Isso foi possível porque o processo de injeção de água e a coleta de dados pelo multímetro ocorrem de forma simultânea, havendo, portanto, uma relação entre essas duas grandezas. Dessa forma foi possível gerar gráficos de tensão em função do percentual, tais gráficos descrevem o comportamento de adulteração dessas amostras.

O gráfico 1 apresenta os pontos relevantes que compõem o método de análise desenvolvido para a determinação da adulteração de álcool combustível por adição de água, e que dão subsídio ao tratamento dos dados experimentais.

Gráfico 1 - Pontos relevantes (c_{alc} , c_1 e c_2) que compõem o método de análise desenvolvido para a determinação da adulteração de álcool combustível por adição de água, e que dão subsídio ao tratamento dos dados experimentais.



4.3.2.2 Relação entre número da medida e percentagem

Como já dito, *numed* e volume de água injetado variam simultaneamente, logo para 0 mL de água injetada, se o *numed* for 0, então para 20 mL teremos o *numed* sendo z , logo para 10 mL de água teremos $z/2$ *numed* e assim por diante. Entretanto, como pode haver um valor inicial de *numed* diferente de zero, correspondente ao número da medida da amostra com 0% de água injetada (c_1), será preciso considerar este valor na mesma relação de proporcionalidade, ficando então na relação anterior $0 \text{ mL} \rightarrow c_1$, $20 \text{ mL} \rightarrow c_1 + (z/2)$, onde z agora será dado por $z = c_2 - c_1$. Este valor representa a quantidade de *numed* que é preciso para se chegar de 0% a 80% de água injetada. Assim, deste valor (z) será possível chegar a uma equação que relaciona percentual de adulteração com número da medidas ($P_{(c)}$). Dessa forma haverá uma equação para cada amostra, pois a relação vai depender dos valores de c_1 e c_2 para cada uma delas.

Como o volume de álcool é fixo e é o volume de água que varia gradativamente, foi possível determinar a percentagem que este volume de água injetada representa na solução

álcool + água. Considerando que há um volume inicial desconhecido de água (y) contida na amostra inicial, é possível também determinar a porcentagem de água total contida na amostra a cada volume de água injetado. Com a relação entre a porcentagem e o volume de água contida e da relação entre o volume contido e o número da medida, tem-se por fim a relação entre a porcentagem de água e o número da medida (*porag* e *numed*). Na tabela 2 é possível ver todas essas relações considerando injeções de 5 mL de água a cada vez.

Tabela 2 - Relação entre número da medida com volume de água injetada e desta com volume de água contida, onde se acrescentou uma incógnita y correspondente ao volume de água contida na amostra inicial. Com o volume de água contida e o volume da solução foi possível definir a porcentagem de água contida.

Volume da Solução (água+álcool) (mL)	Volume de Água injetada (mL)	Volume de Água contida (mL)	Porcentagem de água contida (($P=(V_{ag}/V_{sol}) * 100$))	Número da medida (c)
5 mL de Alc.Et. PA	-	0 ml	0%	C_{alc}
5 mL	0mL	y mL	$20 * \gamma\%$	$c_1 = c_1 + (c_2 - c_1) * 0/20$
10 mL	5 mL	$5 + y$ mL	$(50 + 10 * \gamma)\%$	$c_1 + (c_2 - c_1) * 5/20$
15 mL	10 mL	$10 + y$ mL	$(66,7 + 6,67 * \gamma)\%$	$c_1 + (c_2 - c_1) * 10/20$
20 mL	15 mL	$15 + y$ mL	$(75 + 5 * \gamma)\%$	$c_1 + (c_2 - c_1) * 15/20$
25mL	20 mL	$20 + y$ mL	$(80 + 4 * \gamma)\%$	$c_2 = c_1 + (c_2 - c_1) * 20/20$
25 mL	-	25 mL	100%	C_{ag}

Considerando a injeção de 1 mL de água por vez, é possível chegar as seguintes relações:

$$V_{ag} = V_{inj} + y$$

$$V_{sol} = V_{inj} + 5$$

$$P = \frac{V_{ag}}{V_{sol}} * 100 \rightarrow P(V_{inj}) = \frac{V_{inj} + y}{V_{inj} + 5} * 100$$

além disso,

$$c(V_{inj}) = c_1 + \left(\frac{(c_2 - c_1) * V_{inj}}{20} \right) \rightarrow V_{inj}(c) = \left(\frac{20 * (c - c_1)}{c_2 - c_1} \right)$$

substituindo a expressão de V_{inj} na equação de P, encontrada anteriormente, tem-se:

$$P(c) = \frac{\left(\frac{20*(c-c_1)}{c_2-c_1}\right) + y}{\left(\frac{20*(c-c_1)}{c_2-c_1}\right) + 5} * 100$$

$$P(c) = \frac{20(c - c_1) + y(c_2 - c_1)}{c_2 - c_1} * \frac{c_2 - c_1}{20(c - c_1) + 5(c_2 - c_1)} * 100$$

$$P(c) = \frac{20(c - c_1) + y(c_2 - c_1)}{20c - 20c_1 + 5c_2 - 5c_1} * 100$$

e finalmente tem-se a relação entre *porag* e *numed*:

$$P(c) = \frac{400(c - c_1) + 20y(c_2 - c_1)}{4c - 5c_1 + c_2} \quad (3)$$

Nesta relação aparece uma dependência em y, que, como pode ser visto na tabela 2, corresponde ao volume de água contida na amostra de álcool combustível coletada no posto, sem que tenha havido injeção de água. Portanto é possível ter um valor de y para cada álcool combustível.

Como o que se busca é justamente este valor, a equação (3) foi invertida, colocando y em evidência, dessa forma, com qualquer par porcentagem de água e *numed* conhecido será possível calcular o valor de y. A equação invertida dá lugar a equação (4).

$$y(P, c) = \frac{P(4c - 5c_1 + c_2) - 400(c - c_1)}{20(c_2 - c_1)} \quad (4)$$

Os únicos pares conhecidos de porcentagem de água e número da medida, são as referências: P = 0% de água contida, com $c = c_{alc}$, e P = 100% de água contida, com $c = c_{ag}$. Como o c_{ag} já foi utilizado na equação do gráfico de “dur” e, conseqüentemente, na determinação dos c_1 e c_2 , este não poderá ser utilizado na determinação de y, afinal teoricamente o c_{ag} deveria ser infinito.

No Apêndice C encontra-se um *check-list* detalhado do uso do equipamento.

4.3.3 Método de Densidade

Para poder comparar os valores obtidos pelo equipamento desenvolvido, baseado na transmissão de infravermelho em álcool combustível, com algum outro método de referência, decidiu-se determinar a adulteração de cada amostra utilizando uma tabela alcoométrica da ABNT. Nesta tabela cada valor de densidade e temperatura determinam um valor percentual de etanol correspondente.

A densidade das amostras foi determinada com um picnômetro de vidro, da marca Vidrolabor, com capacidade para 50 mL e uma balança de precisão, marca Quimis, modelo Q500L210. Para medição da temperatura usou-se um termômetro digital, da marca Minipa, modelo MT-455-1300 e um termopar também Minipa, modelo mtk13. Nas figuras 14 e 15 encontram-se fotos desses instrumentos.

Figura 14 - (a) Picnômetro Vidrolabor, capacidade de 50 mL. (b) Balança de precisão Quimis Q500L210.

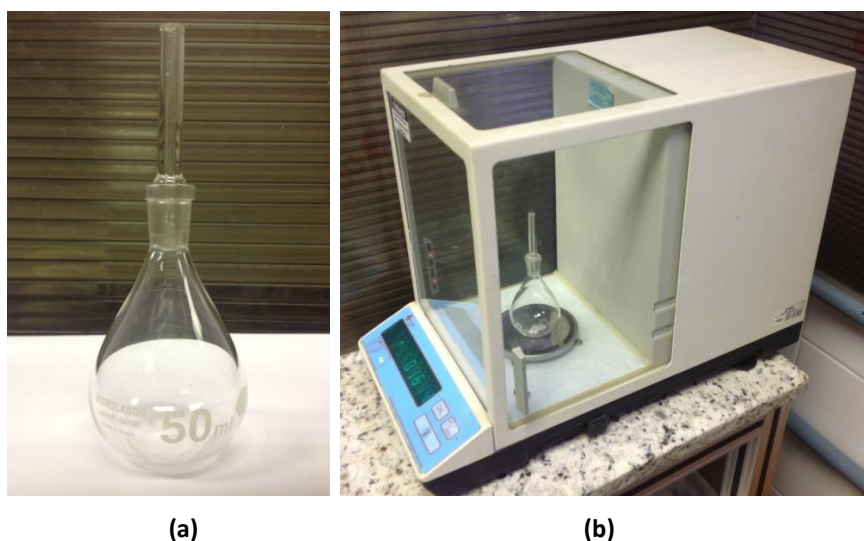


Figura 15 - Termômetro digital Minipa, modelo MT-455-1300 e termopar Minipa modelo mtk13.



Para se obter valores mais precisos de porcentagem de adulteração foram montados gráficos de densidade com os valores da tabela alcoolométrica da ABNT, para cada temperatura utilizada nas medições de densidade. Como a tabela só apresenta valores de porcentagem mássica (INPM) foi preciso converter estes valores em porcentagem volumétrica (GL), para tanto foram usados os valores de densidades tabelados para o etanol, para cada temperatura. Ver Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de densidade do etanol, tabelados para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Densidade (g/mL)
10	0,79784
15	0,7936
20	0,78934
25	0,78506
30	0,78075
35	0,77641
40	0,77203

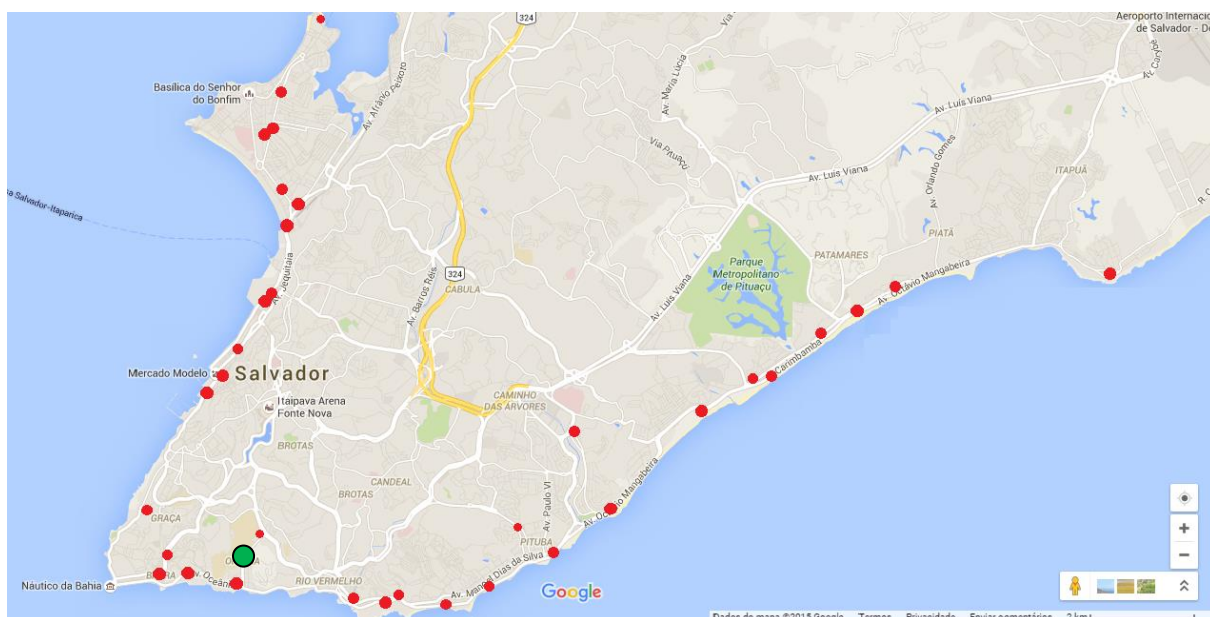
Fonte: (CANCIAM, 2013).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram coletados ao todo 34 amostras de álcool combustível de diferentes postos da cidade de Salvador. Entre elas estão, tanto as amostras estudadas na análise discreta como as estudadas na análise contínua. Para melhor visualizar a extensão de área coberta neste trabalho, na figura 16 encontra-se um mapa da cidade com indicações em vermelho dos postos onde foram feitas as coletas e em verde a localização do laboratório onde foi realizado este trabalho.

As amostras foram coletadas entorno do laboratório onde este trabalho foi realizado. Restringiu-se a coleta de amostras aos postos combustíveis localizados na orla por ter alto fluxo de carros, isto implica em constantes abastecimentos o que minimiza a probabilidade do álcool na bomba ficar armazenado por muito tempo absorvendo água do meio.

Figura 16 - Mapa da cidade de Salvador com indicações em vermelho dos postos combustíveis onde foram feitas as coletas das amostras de AEHC.



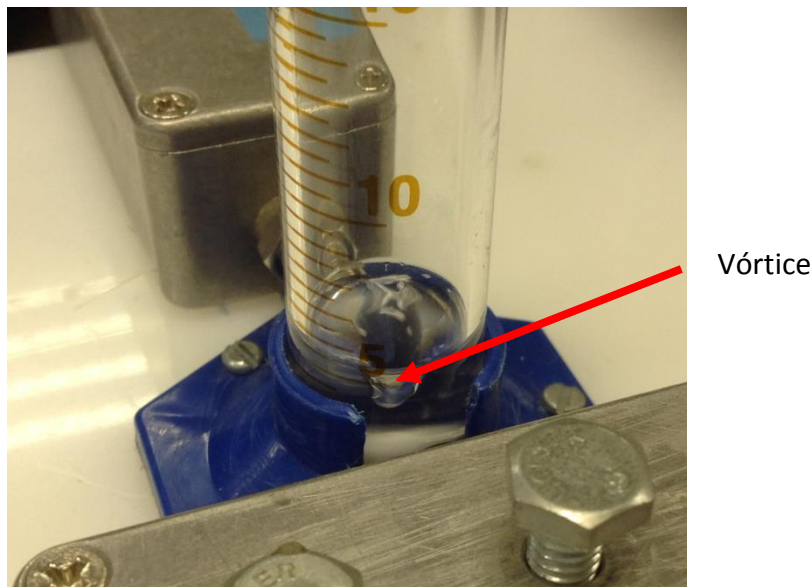
5.1 Resultados da calibração

5.1.1 Obtenção da Velocidade Ideal do Agitador Magnético

Ao realizar os testes de verificação da maior velocidade do agitador magnético, para que não fossem gerados vórtices, que interfiram na medida óptica quando o volume da solução é mínimo, e da velocidade mínima capaz de homogeneizar toda a solução quando

em volume máximo, em ambos a velocidade ideal foi com o cursor do agitador magnético na posição 5. Na figura 17 pode-se observar a formação de um vórtice.

Figura 17 - Formação de vórtice, em amostra de água, devido a alta velocidade de agitação.



5.1.2 Influência da Velocidade de Agitação Magnética

Durante o teste de verificação da influência da velocidade de agitação magnética no valor de tensão lido pelo detector, verificou-se que os valores de tensão oscilavam em torno de um valor médio, como esperado, de $(0,396 \pm 0,004)$ V, só variando na terceira casa decimal. Portanto não há influência do movimento de agitação no valor da tensão gerado no detector pela luz que passa pela amostra. Na tabela 4 são apresentados os valores coletados e calculados.

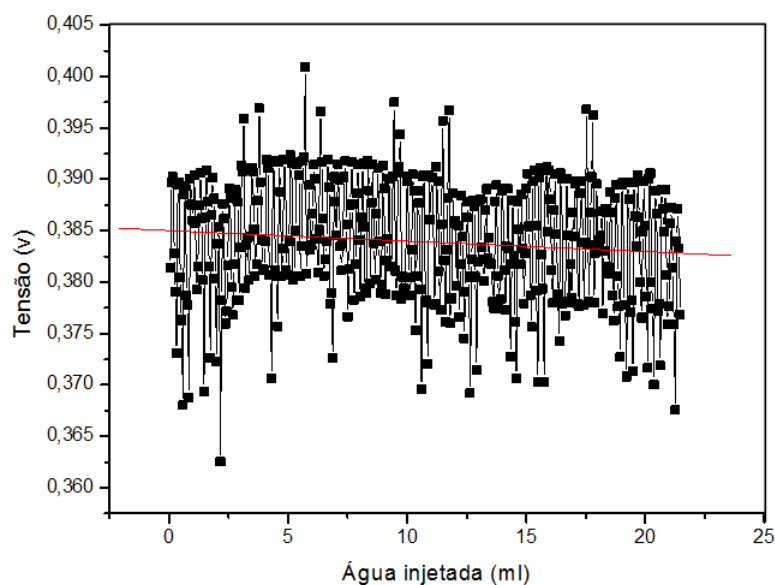
Tabela 4 - Valores de tensão médio gerada pelo sistema de detecção do infravermelho que atravessa uma amostra de água, para as posições do dial de velocidade do agitador magnético de 1 a 6 e para cinco diferentes volumes desta amostra.

Volume da amostra	Posição do dial de velocidade do agitador magnético						Valor médio de tensão
	1	2	3	4	5	6	
5 mL	0,39813V	0,39768V	0,40233V	0,40099V	0,39358V	0,40189V	0,39910V
10 mL	0,40126V	0,40029V	0,39979V	0,39580V	0,39725V	0,39671V	0,39852V
15 mL	0,39559V	0,39387V	0,39704V	0,39427V	0,39556V	0,39631V	0,39544V
20 mL	0,38950V	0,39068V	0,39701V	0,39295V	0,39250V	0,39383V	0,39275V
25 mL	0,39440V	0,38819V	0,39224V	0,39300V	0,39174V	0,39239V	0,39199V

5.1.3 Influência do Processo de Injeção de Água

O teste de verificação da influência do processo de injeção de água nos valores de tensão coletados foi realizado com uma amostra-teste de água, durante uma injeção também de água, com velocidade mínima de injeção e com a taxa intermediária de aquisição de dados pelo multímetro. O gráfico 2 mostra os valores de tensão obtidos neste teste. A curva com melhor aproximação aos pontos experimentais teve como equação: $T = 0,38502 - 1,02 * 10^{-4} * x$. Como o coeficiente angular é pequeno, é possível obter um valor médio de tensão para a amostra que só contém água. O que comprova que a injeção, em si, não exerce influência considerável na medição da luz transmitida, ou melhor, nos valores de tensão de saída do fotodiodo de detecção.

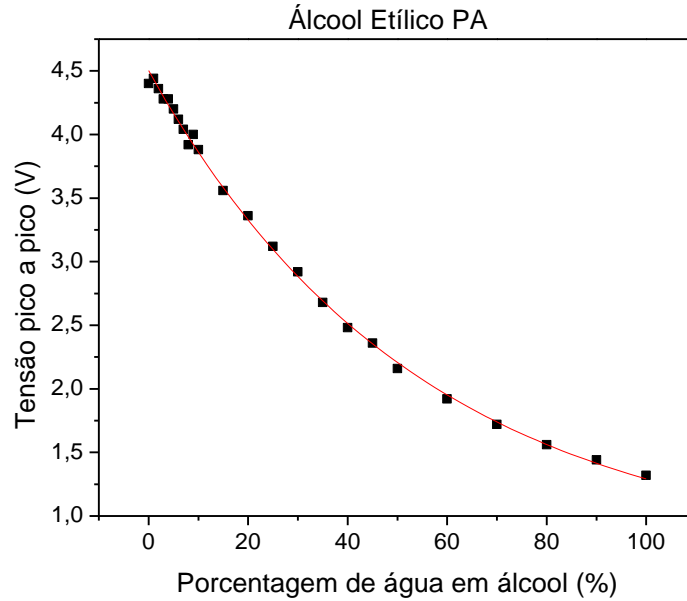
Gráfico 2 - Resultado do teste de influência do processo de injeção de água nos valores de tensão coletados para uma amostra também de água.



5.2 RESULTADOS DA ANÁLISE DISCRETA

Usando um osciloscópio foram medidas as tensões pico a pico geradas pelo sistema de detecção, para cada amostra do álcool etílico puro analítico adulterado com porcentagens específicas de água. Com os valores das medidas foi construído um gráfico da tensão pico a pico em função do percentual de água em álcool (gráfico 3). Foi possível observar que a transmissão de luz nesta faixa, com o acréscimo de água nas amostras de álcool, tem comportamento exponencial de decaimento de primeira ordem.

Gráfico 3 - Valores de tensão pico a pico, proporcional à transmitância, de uma amostra de álcool etílico puro analítico (PA) adulterada com porcentagens específicas de água.



A equação da curva, no gráfico 3, foi do tipo $T_{PA}(p) = y_0 + A1 * e^{-\frac{p}{t1}}$, com os valores das constantes e seus respectivos erros sendo $y_0 = 0,68424 \pm 0,07704$, $A1 = 3,81771 \pm 0,07062$, $t1 = 54,42993 \pm 2,17505$. O quadrado do coeficiente de correlação, também conhecido como coeficiente de determinação, foi de $R^2 = 0,9987$.

A equação que melhor descreve a curva deste gráfico, para dois algarismos significativos dos erros, é mostrada na expressão (5).

$$T_{PA}(p) = 0,684 + 3,818 * e^{-\frac{p}{54,4}} \quad (5)$$

Onde “T” é tensão pico a pico e “p” o percentual de água adicionada.

Com os valores de tensão pico a pico das 9 amostras coletadas, e com a equação que descreve a curva de adulteração do álcool etílico puro analítico, foi possível calcular a porcentagem de água, já contida em cada uma das amostras coletadas. Para tanto, foi utilizado a inversa da equação (5), a equação (6).

$$p(T_{PA}) = -14,7 + 246,8 * e^{-\frac{T_{PA}}{1,657}} \quad (6)$$

Os valores obtidos encontram-se na tabela 5.

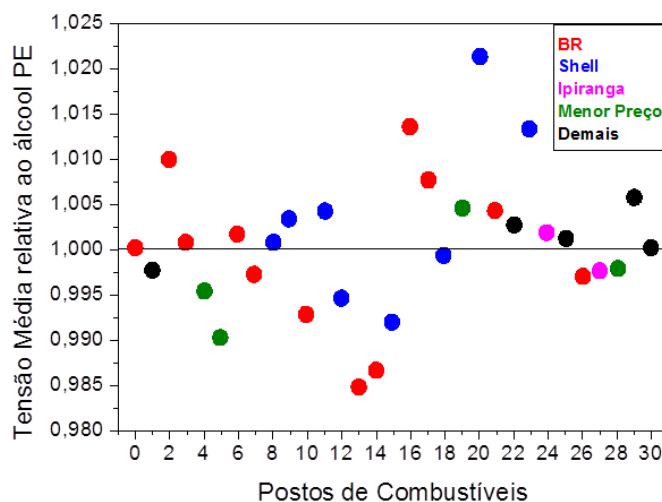
Tabela 5 - Valores da tensão pico a pico gerada pelo sistema de detecção do infravermelho que atravessa as 9 amostras coletadas em posto de abastecimento da capital baiana.

Posto	Tensão pico a pico (V)	Percentual de água (%)
1	4,52	1,43
2	4,52	1,43
3	4,52	1,43
4	4,56	1,05
5	4,52	1,43
6	4,40	2,64
7	4,56	1,05
8	4,52	1,43
9	4,32	3,50

Os valores de percentual de água que se encontram na tabela 5, contudo, não representam o percentual real de água, afinal o álcool combustível não é composto apenas de etanol e água. Como já dito na revisão da literatura, é sabido que neste combustível também se encontram: gasolina, cloreto, sulfato, ferro, sódio, etc, apesar desses últimos estarem em uma quantidade bem menor, tais compostos podem influenciar no comportamento óptico da amostra. A fim de se ter uma referência mais próxima do real, decidiu-se coletar uma amostra de álcool combustível do Posto Escola (PE) de Salvador, pois sendo este um posto de treinamento de futuros funcionários, acredita-se que haja uma maior fiscalização quanto a qualidade dos seus produtos.

Como o erro nas medidas com o uso do osciloscópio foi de $\pm 0,04V$, decidiu-se trocá-lo por um multímetro digital, passando-se agora a coletar valores de tensão média, cujo erro é de $\pm 0,0001 V$. Assumindo o PE como uma referência foram feitas novas medidas nesta configuração, coletando inclusive mais amostras de álcool, totalizando 30 postos da orla de Salvador entre os bairros do Comércio e Itapuã. Gerou-se o gráfico 4, onde a tensão média de todas as amostras coletadas nos diversos postos, com diferentes bandeiras (marca comercial), passou a ser relativa ao álcool do Posto Escola (posto 0).

Gráfico 4 - Valores de tensão média de amostras de diferentes postos, com diferentes marcas comerciais, relativas ao álcool do posto escola (posto 0).



Do gráfico 4 se pôde concluir que não há um padrão para a quantidade de água em álcool para cada bandeira de posto. Além do mais, as variações dos valores de tensão em relação à tensão detectada para o álcool do PE foram muito pequenas, em torno de $\pm 2,5\%$. Ademais, a quantidade de água contida no álcool PE ainda é desconhecida.

Com a análise discreta identificou-se o comportamento da curva de adulteração de álcool PA por adição de água, sendo esta curva um decaimento do tipo exponencial. Verificou-se que utilizando um multímetro digital para medir a tensão média gerada pelo fotodiodo, ao invés de um osciloscópio, medindo tensão pico a pico, o erro na medida é menor. Observou-se também que o álcool combustível do posto escola, não pode ser assumido como referência ideal para o tratamento de dados. Além disso, o álcool pode apresentar comportamento óptico diferente a depender da bandeira e do período de fabricação não constatando-se um padrão.

Para aumentar a capacidade de análise e a confiança nos resultados das medições, foi agregado ao equipamento um mecanismo possibilitando a leitura dos valores de tensão, enquanto a amostra estudada vai sendo adulterada automaticamente. Além disso, foi preciso descrever por uma equação como evolui a porcentagem total de água na amostra, ao longo da tomada de dados, partindo de um volume de álcool combustível constante. (ver item 5.3 RESULTADOS DA ANÁLISE CONTÍNUA)

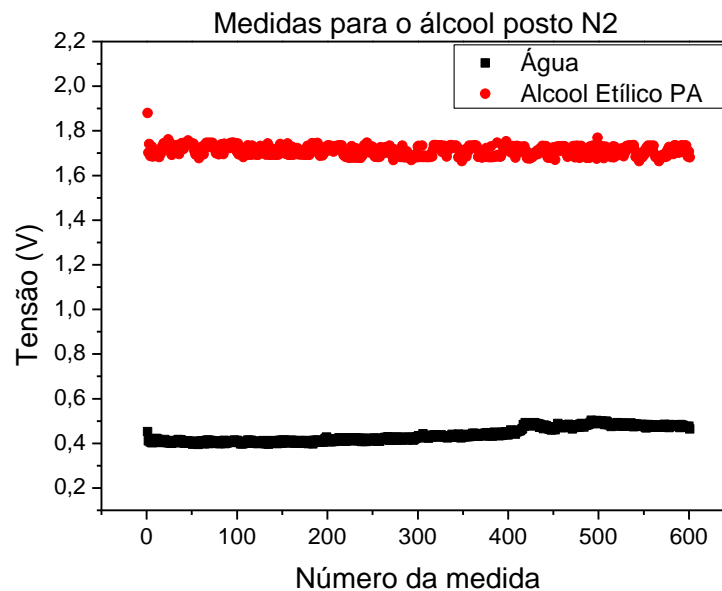
5.3 RESULTADOS DE ANÁLISE CONTÍNUA

5.3.1 Análise e Tratamento dos Dados

Foi feito a análise das 10 novas amostras de álcool combustível, gerando gráficos correspondentes à três diferentes momentos: antes (ant), durante (dur) e depois (dep) da injeção de água, assim como gráficos da amostra de álcool etílico puro analítico e da amostra de água. Um exemplo deste procedimento, feito com o álcool N2, pode ser visto nos gráficos de 5 a 8, que correspondem, na sequência, às curvas características da água e álcool etílico PA, “ant”, “dep”, “dur”, deste mesmo combustível.

As várias medidas de álcool etílico PA e água, seguidas pela medida de cada amostra combustível, serviram como referencial preciso (linha de base e limite máximo) para cada uma dessas amostras de combustível.

Gráfico 5 - Valores de tensão de uma amostra de álcool etílico puro analítico medidos antes da tomada de dados da amostra de álcool do posto N2 e valores de tensão de uma amostra de água medidos após a tomada de dados da amostra de álcool do posto N2, ambos medidos no equipamento automatizado de detecção de infravermelho transmitido.



No gráfico 5 é possível ver que a água absorve a radiação infravermelha mais do que o álcool, o que resulta numa diferença de tensão, proporcional à diferença de intensidade de luz absorvida pela amostra, em torno de 1,2V.

Gráfico 6 - Valores de tensão do álcool N2, antes da injeção de água, medido no equipamento automatizado de detecção de infravermelho transmitido, correspondendo, portanto, a uma amostra com 0% de água injetada.

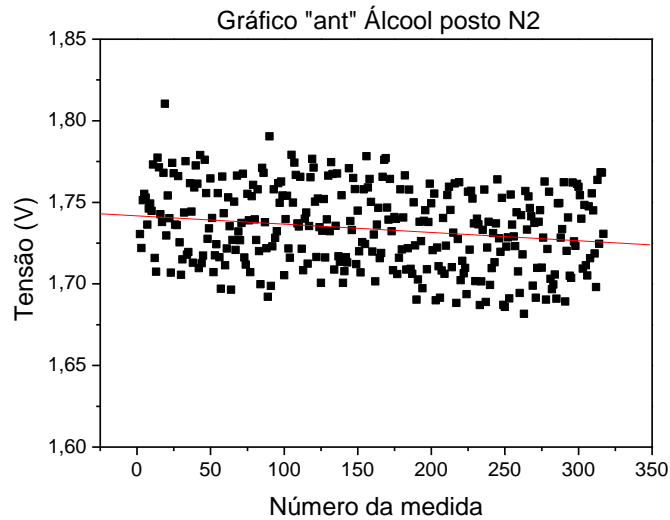
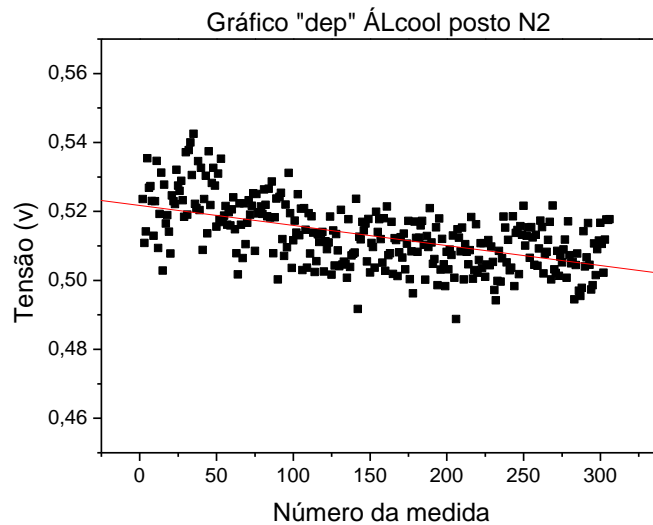
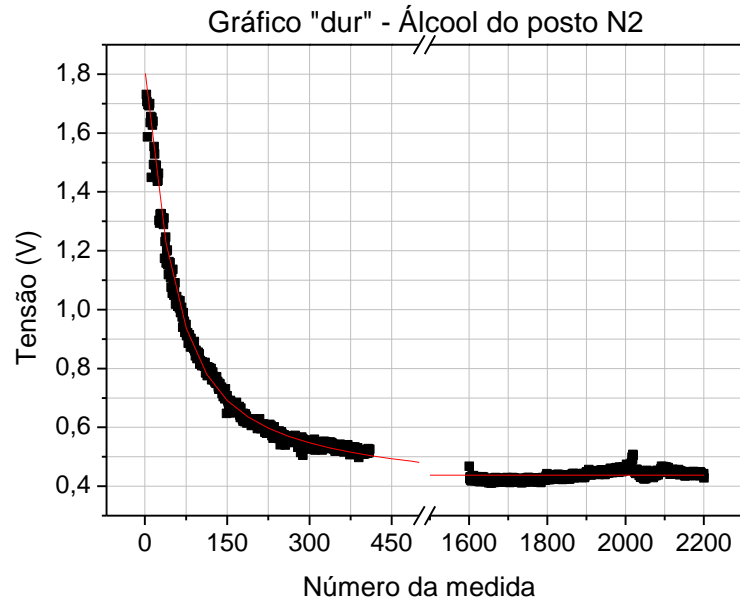


Gráfico 7 - Valores de tensão do álcool N2, depois da injeção de água, medido no equipamento automatizado de detecção de infravermelho transmitido, correspondendo, portanto, a uma amostra com 80% de água injetada.



Nos gráficos 6 e 7 é possível observar que os valores de tensão variam em torno de um valor médio devido à ruídos de medição. Há um valor de tensão característico para a amostra com 0% de água injetada (T_{ant}) e um valor para amostra com 80% também de água injetada (T_{dep}). Comprova-se isso com a curva que mais se aproxima dos pontos experimentais, pois esta possui um comportamento linear com coeficiente angular pequeno. No gráfico "ant", esse coeficiente angular foi de $(-5 \pm 2) \cdot 10^{-5}$, e no gráfico "dep" foi de $(-5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$.

Gráfico 8 - Valores de tensão do álcool N2 durante a injeção de água, acrescidos dos valores de tensão da água, medidos no equipamento automatizado de detecção de infravermelho transmitido.



No gráfico 8 é possível ver o tratamento que foi realizado nos dados tomados durante a injeção, acrescentando os valores de tensão da água e gerando uma exponencial de decaimento de segunda ordem. Vale resaltar que esta curva é artificial, pois incluiu-se valores de tensão que não são próprios dela, os valores de tensão da água. A equação desta curva tem a forma $T(c) = y_0 + A_1 * e^{\frac{-c}{t_1}} + A_2 * e^{\frac{-c}{t_2}}$, com os valores das constantes e seus respectivos erros sendo $y_0 = 0,43744 \pm 7,63218 * 10^{-4}$, $A_1 = 0,98122 \pm 0,01959$, $t_1 = 48,57594 \pm 1,31869$, $A_2 = 0,40598 \pm 0,02198$, $t_2 = 226,67519 \pm 9,83128$. O quadrado do coeficiente de correlação, também conhecido como coeficiente de determinação, foi de $R^2 = 0,99368$.

A equação da curva ajustada, para dois algarismos significativos dos erros, é dada pela expressão (7).

$$T(c) = 0,43744 + 0,981 * e^{\frac{-c}{48,6}} + 0,406 * e^{\frac{-c}{226,7}} \quad (7)$$

Os valores de tensão média das amostras antes da injeção de água, depois da injeção de água, do álcool etílico PA e da água, foram: $T_{ant}(c_1) = 1,7336 V$, $T_{dep}(c_2) = 0,51282 V$, $T_{alc}(c_{alc}) = 1,71063 V$, $T_{ag}(c_{ag}) = 0,43744 V$.

Como discutido no ítem **4. MATERIAIS E MÉTODOS**, o objetivo de usar os valores de tensão da água, para gerar a curva de injeção, serve para que a constante de decaimento da

equação ajustada coincide com o valor de tensão da água. Ao comparar a constante da equação de N2 com o valor de T_{ag} observa-se que estes realmente coincidem.

Com esses valores e a equação de $T(c)$ foi possível calcular o *numed* c_1 , c_2 , c_{alc} correspondentes à T_{ant} , T_{dep} e T_{alc} respectivamente. Os valores obtidos encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 - Valor de tensão para *numed* zero e, a partir deste, o *numed* calculado correspondente aos valores de tensão da amostra de álcool N2 antes e depois da injeção de água e do álcool etílico puro analítico.

Tensão	Número da medida
1,82444	0,000
1,733643162 $\approx T_{ant}$	4,305 = c_1
1,710631665 $\approx T_{alc}$	5,455 = c_{alc}
0,512834072 $\approx T_{dep}$	382,8 = c_2

Com os valores de c_1 , c_2 e c_{alc} , e tendo este último uma percentagem conhecida de 0% de água contida, foi possível encontrar a quantidade de água inicial na amostra N2 usando a equação (4), apresentada no item 4.3.2.2 *Relação entre número da medida e percentagem*.

$$y(P, c) = \frac{P(4c - 5c_1 + c_2) - 400(c - c_1)}{20(c_2 - c_1)} \quad (4)$$

$$y(0; 5,455) = \frac{0 - 400 * (5,455 - 4,305)}{20 * (382,8 - 4,305)} = -\frac{20 * 1,15}{378,495} = -0,061$$

Logo, por este método, a amostra inicial de álcool combustível N2 tem -0,061 mL de água o que equivale a aproximadamente -1,21% de água e outros possíveis compostos.

Apesar de ter dado um valor negativo, o mesmo procedimento foi realizado com as demais amostras dando valores também negativos ou muito baixos. Acredita-se que tais valores foram obtidos por ter sido considerado o álcool etílico puro analítico como a referência de um álcool combustível com 0% de água. Entretanto, como já percebido na análise discreta, esta não seria a melhor referência já que o puro analítico não apresenta a mesma composição do AEHC sem água. Portanto, foi preciso criar um modelo matemático

para aproximar esses valores dos obtidos por um método conhecido e de referência, o da densidade.

Os valores de tensão média dos gráficos “ant”, “dep”, água e álcool etílico puro analítico para cada amostra encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 - Valores de tensão média de álcool etílico PA, água e das 10 amostras antes e depois da injeção de água, medidos no equipamento automatizado de detecção de infravermelho transmitido.

Posto	$T_{ant} ((20*Y)\%)$	$T_{alc} (0\%)$	$T_{dep} ((80+4*Y)\%)$	$T_{ag} (100\%)$
N1	1,723	1,72597	0,50648	0,42076
N2	1,7336	1,71063	0,51282	0,43744
N3	1,7371	1,71932	0,50147	0,44566
N4	1,73263	1,72827	0,56045	0,47079
N5	1,68877	1,7496	0,41359	0,41432
N6	1,71646	1,72317	0,51486	0,44424
N7	1,72958	1,74912	0,55682	0,46614
N8	1,69865	1,71648	0,49599	0,40572
N9	1,69525	1,70372	0,43544	0,38725
N10	1,68553	1,69416	0,48053	0,3846

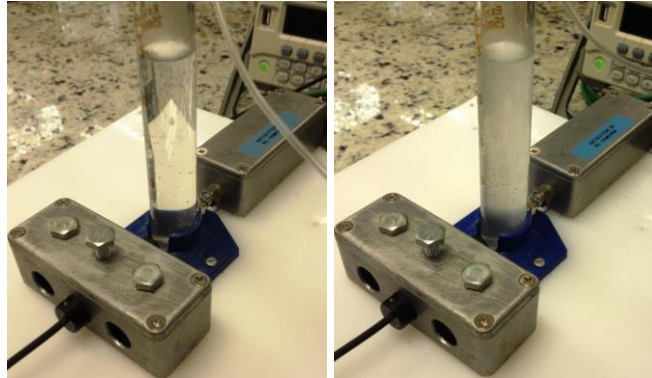
Com os valores da tabela 7 e os valores calculados pela equação (3), do item 4.3.2.2 *Relação entre número da medida e o percentual de água*, foi possível encontrar os valores de c_1 , c_2 , c_{alc} e Y para as 10 amostras. Ver tabela 8.

Tabela 8 -Valores de *numed* das 10 amostras coletadas, correspondentes aos valores de tensão antes e depois da injeção de água e de tensão do álcool etílico puro analítico medido antes de cada amostra combustível, e quantidade de água já contido em cada amostra (Y).

Posto	$c_1 ((20*Y)\%)$	$c_{alc}(0\%)$	$c_2((80+4*Y)\%)$	Y (mL)	$Y(\%)$
N1	0,500	0,390	414,6	0,0053	0,11
N2	4,305	5,455	382,8	-0,061	-1,21
N3	2,88	3,75	456	-0,038	-0,77
N4	1,78	2,00	370	-0,012	-0,24
N5	3,35	0,82	--	--	--
N6	-3,62	-3,97	613,5	0,011	0,22
N7	-4,3	-5,29	434	0,045	0,90
N8	-8,17	-8,84	337	0,039	0,77
N9	-0,3	-0,72	431	0,019	0,39
N10	0,26	-0,15	382	-0,021	-0,43

Não foi possível calcular c_2 e Y da amostra N5, uma vez que ela teve um comportamento distinto das demais, tornando-se opaca e esbranquiçada com a injeção de água, esta diferença pode ser vista na figura 18. Esta amostra foi então descartada.

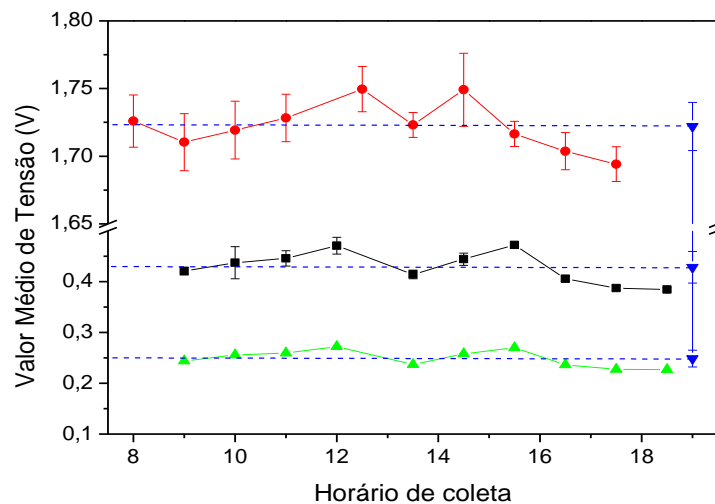
Figura 18 - Comparação entre a amostra de álcool do Posto Escola que apresenta característica translúcida após a injeção de água, foto à esquerda, e a amostra de álcool N5 que após a injeção de água apresentou-se opaca e esbranquiçada, foto à direita.



5.3.2 Influência da Radiação de Fundo do Laboratório

Os dados das 10 amostras foram coletados todos em um mesmo dia. As amostras de álcool etílico puro analítico e água foram medidas em horários distintos, estes valores foram úteis para estudar a variação da radiação de fundo do laboratório ao longo do dia. Ruído gerado, principalmente, pela incidência de radiação solar. O gráfico 9 apresenta os valores médios de tensão da água e do álcool etílico puro analítico para cada horário de coleta. É possível observar que as curvas têm o mesmo comportamento.

Gráfico 9 - Valores médios de tensão, com as barras de erros, do álcool etílico PA (em vermelho), da água (em preto), e valores de tensão da água divididos pelos do álcool etílico PA (em verde), medidos em diferentes horários ao longo do dia. O valor médio de tensão no dia, para estas amostras, encontra-se em azul e também apresenta as barras de erros.



Pelo gráfico 9 é possível notar que os valores de tensão das amostras de álcool etílico puro analítico e água apresentaram a mesma variação ao longo do dia. Logo, conclui-se que esta variação depende da iluminação ambiente, em particular do infravermelho gerado pela luz solar, que entrar pelas janelas e/ou é transmitida pelas paredes da sala. Acredita-se que a maior influência externa seja mesmo devido ao Sol, pois se observa um crescimento inicial do valor de tensão à medida que o meio dia se aproxima e um decréscimo ao entardecer (17h). Entretanto é observado um vale no gráfico, em torno das 13:30 h, supõem-se que esta variação depende da sombra criada pela cobertura vegetal que ladeia o edifício, que abriga o laboratório.

Apesar de haver esta oscilação no valor de tensão, ao longo do dia, vale ressaltar que esta variação incide na segunda casa decimal do valor de tensão em volts, sendo no máximo de 0,05544 V, no caso do álcool, e de 0,08744 V, no caso da água. Estas oscilações podem ser consideradas insignificantes, quando colocado na mesma escala de um gráfico da injeção de água em álcool combustível, por exemplo.

5.4 RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS COLETADAS DE AEHC PELO MÉTODO DA DENSIDADE

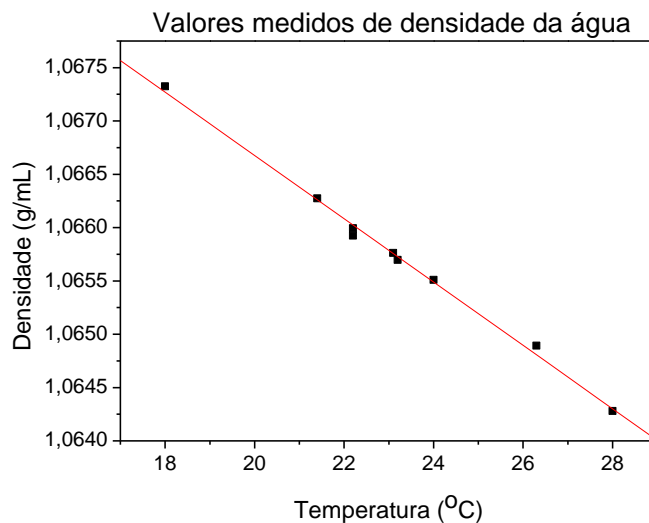
Para validar os resultados das medições pelo método ótico, foram feitas medidas pelo método da densidade. Assim, as massas das 10 novas amostras de álcool foram determinadas em uma balança de precisão, ao mesmo tempo em que eram aferidas as temperaturas de cada amostra. Conhecendo a capacidade do picnômetro foi possível calcular os valores de densidade destas amostras. Tais valores encontram-se na tabela 9.

Tabela 9 - Massa e temperatura, medidas, das 10 novas amostras de álcool combustível e densidade calculada de cada uma dessas amostras.

Posto	Temperatura (°C)	Massa da amostra (g)	Densidade da amostra (g/mL)
N1	24,5	42,977	0,85954
N2	23,5	43,046	0,86092
N3	23,1	43,061	0,86122
N4	23,1	43,037	0,86074
N6	22,5	43,075	0,8615
N7	23,0	43,056	0,86112
N8	23,0	43,067	0,86134
N9	23,0	43,097	0,86194
N10	22,4	43,139	0,86278

Para verificar a exatidão na medição da densidade, mediu-se também a massa da água em diferentes temperaturas para construir um gráfico característico do comportamento da densidade da água, na mesma faixa de temperatura das amostras. O gráfico 10 apresenta o comportamento da densidade da água na faixa de temperatura trabalhada.

Gráfico 10 - Curva característica da densidade da água a partir dos valores medidos de densidade e temperatura, entre 18 e 28 °C.



Os pontos experimentais do gráfico 10 tiveram como melhor curva ajustada uma função linear, equação (8).

$$D(T) = 1,07261 - 0,0002968 * T \quad (8)$$

Com a equação (8), que melhor descreveu a curva deste gráfico, foi possível determinar a densidade da água para cada temperatura das amostras medidas, como pode ser visto na tabela 10.

Tabela 10 - Valores de densidade e massa da água nas mesmas temperaturas das amostras de álcool quando medidas as densidades destas, tais valores foram calculados usando a equação (8).

Temperatura (°C)	Massa da água (g)	Densidade da água (g/mL)
22,4	53,296	1,06596
22,5	53,296	1,06593
23,0	53,289	1,06578
23,1	53,289	1,06575
23,5	53,281	1,06564
24,5	53,267	1,06534

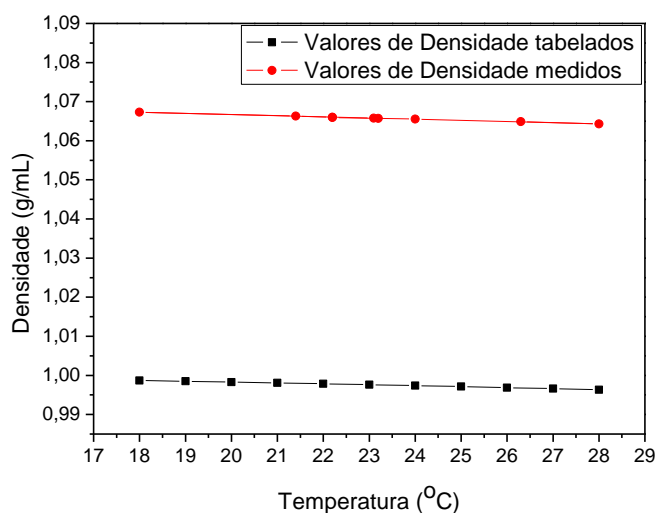
Entretanto verificou-se que as densidades dos álcoois não se encontram nas faixas da tabela Alcoolométrica e nem as densidades da água correspondem aos valores já conhecidos tabelados (ver tabela 11). Observou-se que as diferenças nos valores da densidade da água, entre o valor medido e o valor tabelado, nas diferentes temperaturas, correspondem a aproximadamente o mesmo valor. Esta diferença, muito provavelmente, é devida à um erro sistemático, que pôde ser calculado para esta faixa de temperatura e, assim, eliminado. Para tanto calculou-se o valor médio dos valores tabelados e dos valores medidos e o erro sistemático foi dado pela diferença entre estes valores. No gráfico 11 é possível observar esta diferença.

Tabela 11 - Valores de densidade da água já tabelados, a cada grau de temperaturas, entre 18 e 28 °C.

Temperatura (°C)	Densidade da água (g/mL)
18	0,99868
19	0,99849
20	0,99829
21	0,99808
22	0,99786
23	0,99762
24	0,99738
25	0,99713
26	0,99686
27	0,99659
28	0,99631

Fonte: http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/denh2o.pdf

Gráfico 11 - Comparação entre os valores de densidade da água tabelados (em preto) e valores medidos (em vermelho) usando o picnômetro e a balança de precisão.



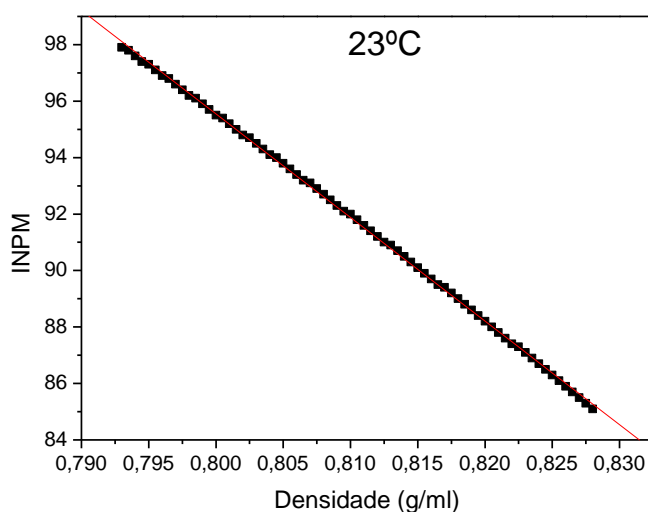
A diferença entre os valores médios e, portanto, o erro sistemático foi de 0,06817 g/mL. Na tabela 12 encontram-se os valores de densidade corrigidos.

Tabela 12 - Valores de densidades das 10 amostras coletadas de AEHC e densidade da água na mesma temperatura, ambas com correção do erro sistemático.

Posto	Densidade corrigida da amostra (g/mL)	Densidade corrigida da água (g/mL)
N1	0,79137	0,99717
N2	0,79275	0,99747
N3	0,79305	0,99758
N4	0,79257	0,99758
N6	0,79333	0,99776
N7	0,79295	0,99761
N8	0,79317	0,99761
N9	0,79377	0,99761
N10	0,79461	0,99779

Pela tabela Alcoolométrica, com valores de densidade e temperatura, é possível descobrir o INPM correspondente. De posse desses valores foi possível montar os gráficos característicos para cada uma das temperaturas das amostras medidas. Dessa forma, a partir da equação que melhor se aproximou dos pontos experimentais, foi possível descobrir para cada valor de densidade medido o correspondente valor de INPM. O gráfico 12 é um exemplo para a temperatura de 23°C.

Gráfico 12 - Gráfico característico da relação entre densidade e INPM de álcoois combustíveis a 23 °C. Valores extraídos da tabela Alcoolométrica que se encontra no Anexo D.



Para os cálculos de INPM das amostras foram feitas algumas aproximações no valor da temperatura (em N3, N4 e N10), isto porque a tabela alcoolométrica fornece tais valores com apenas uma casa decimal, cujo algarismo duvidoso é 0 ou 5. Os valores de INPM obtidos encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores INPM de cada amostra coletada de AEHC, obtidos a partir dos valores de densidade e dos gráficos gerados com os valores da tabela alcoolométrica.

Posto	INPM (%m)
N1	98,23
N2	98,06
N3	98,10
N4	98,27
N6	98,16
N7	98,13
N8	98,05
N9	98,83
N10	97,69

Conhecendo a densidade do etanol, em cada temperatura trabalhada, é possível calcular o percentual em volume de álcool da amostra combustível. O gráfico 13 foi gerado a partir de valores conhecidos de densidade do etanol, que se encontram na tabela 3, para esta faixa de temperatura. Com a equação da curva que melhor se aproximou dos pontos neste gráfico, foi gerada a tabela 14 com os valores de densidade do etanol para as temperaturas nas quais as medições foram realizadas.

Gráfico 13 - Densidade do etanol em função da temperatura, valores extraídos da tabela 3.

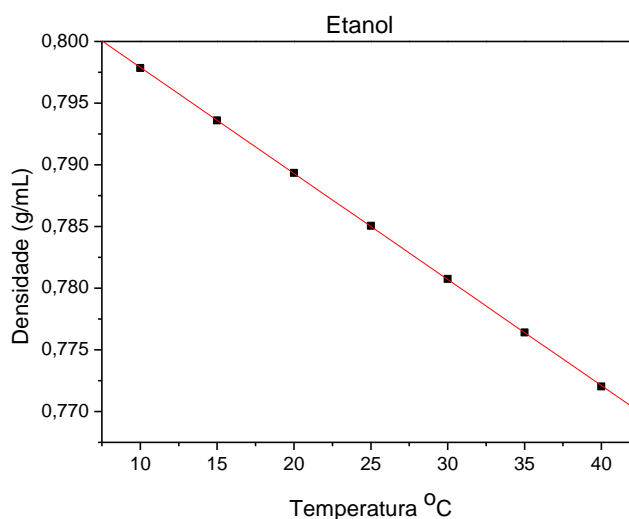


Tabela 14 - Valores de densidade do etanol, em cada temperatura medida das amostras de AEHC, obtidos a partir da equação que melhor descreveu a curva do gráfico 13.

Temperatura (°C)	Densidade do etanol
24,5	0,78543
24,0	0,78586
23,5	0,78629
23,0	0,78672
22,5	0,78715

Com os valores INPM, a densidade corrigida de cada amostra, os valores da tabela 14 e, lembrando que a capacidade do picnômetro é de 50 mL, foi possível gerar a tabela 15 e chegar aos percentuais de água de cada amostra.

Tabela 15 - Valores de INPM e da massa corrigida de cada amostra coletada de AEHC, massa e volume de álcool contido nessas amostras, grau alcoólico e percentual de água, em volume, também dessas amostras.

Posto	INPM (%m)	Massa corrigida amostra (g)	Massa de álcool (g)	Volume de álcool (mL)	GL (%v)	Percentual de água (%v)
N1	98,23	39,5685	38,8681	49,4864	98,9729	1,0271
N2	98,06	39,6375	38,8685	49,4328	98,8656	1,1344
N3	98,10	39,6525	38,8991	49,4447	98,8893	1,1107
N4	98,27	39,6285	38,9429	49,5004	99,0007	0,9993
N6	98,16	39,6665	38,9366	49,4653	98,9307	1,0693
N7	98,13	39,6475	38,9061	49,4535	98,9071	1,0929
N8	98,05	39,6585	38,8852	49,4269	98,8539	1,1461
N9	98,83	39,6885	39,2241	49,8578	99,7156	0,2844
N10	97,69	39,7305	38,8127	49,3079	98,6158	1,3842

Os valores que aparecem na tabela 15 seguem as seguintes definições:

- Massa corrigida da amostra = (Densidade da amostra da tabela 12) x 50
- Massa de álcool = (Massa corrigida da amostra) x INPM/100
- Volume de álcool = (Massa de álcool)/(Densidade correspondente da tabela 14)
- GL = (Volume de álcool/50) x 100
- Percentual de água = 100 – GL

Como visto nos resultados da análise discreta, os valores de percentual de água na tabela 15 também apresentaram-se muito abaixo do valor máximo tabelado pela ANP, não representando portanto uma porcentagem real de água, por haver influência dos demais compostos na amostra. Nesse caso foi preciso comparar estes valores com os encontrados

pelo método da densidade e obter um modelo matemático que supra a falta de uma amostra ideal de referência.

Na tabela 15 é possível observar que a amostra N9 apresentou um valor de percentual de água muito baixo comparado com os demais, provavelmente foi devido a algum erro experimental inerente ao processo de medição.

5.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS MÉTODOS E OBTENÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Ao colocar no mesmo gráfico os valores de percentagem medidos pelo método da densidade e os medidos usando o equipamento desenvolvido, verificou-se que é possível aproximá-los por uma normalização. Aplicou-se então a seguinte transformação:

IF($P_I < 0,23$)

$$P_{IN} = -\frac{P_I}{9,1} + 1,02 ;$$

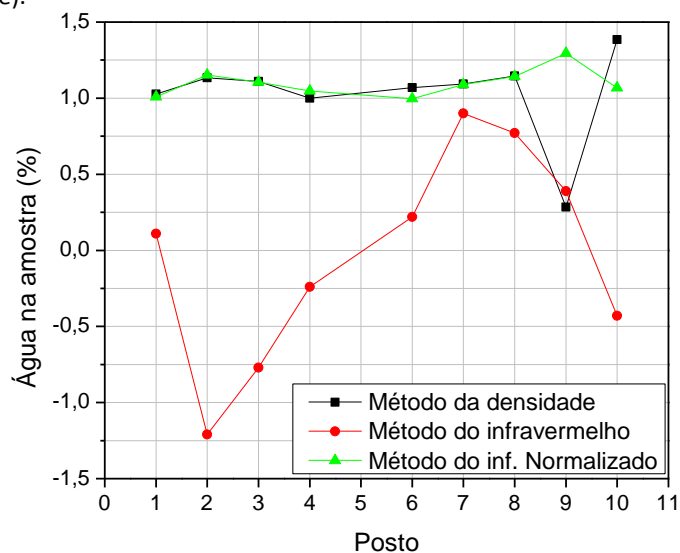
ELSE

$$P_{IN} = -\frac{P_I}{2,5} + 1,45;$$

END

Onde P_I são os valores de percentual de água obtidos a partir do método de infravermelho e P_{IN} são esse valores normalizados. No gráfico 14 é possível comparar os valores obtidos.

Gráfico 14 - Percentagem em volume de água contida nas amostras coletadas de AEHC obtidas pelo método da densidade (em preto) e pelo método da transmissão de infravermelho sem e com normalização (vermelho e verde, respectivamente).



5.6 TRATAMENTO DOS ERROS

A fim de obter resultados mais completos e seguros foram feitos os cálculos dos erros para ambos os métodos de determinação de adulteração, método da densidade e método de transmissão de infravermelho.

5.6.1 Erro na Determinação de Adulteração pelo Método da Densidade

5.6.1.1 Erro sistemático

Ao comparar os valores de densidade da água obtidos no laboratório com os valores da tabela 11, a diferença obtida foi de + 0,06817 g/mL. Assim, o erro sistemático relativo para a grandeza densidade, para cada amostra, pode ser encontrado na tabela 16.

Tabela 16 - Valores de densidade medidos de cada amostra coletada de AEHC e erro sistemático relativo de cada medida de densidade.

Posto	Densidade da amostra (g/mL)	Erro sistemático/Densidade (x_i)
N1	0,79137	0,086142
N2	0,79275	0,085992
N3	0,79305	0,085959
N4	0,79257	0,086011
N6	0,79333	0,085929
N7	0,79295	0,085970
N8	0,79317	0,085946
N9	0,79377	0,085881
N10	0,79461	0,085791

O valor mais provável do erro sistemático relativo para cada amostra é de:

$$\overline{x_{SIS}} = \frac{\sum x_i}{9} = 0,085958, \text{ ou seja, } \overline{x_{SIS}} * 100 \approx 8,6\%.$$

5.6.1.2 Erro do picnômetro

Foram feitas 19 medidas da massa da água destilada usando o mesmo picnômetro de 50 mL, a mesma balança de precisão e uma temperatura constante de 23°C. Os resultados das medidas encontram-se na tabela 17.

Tabela 17 - Valores de massa medida e densidade calculada de amostras de água destilada, fazendo uso do mesmo picnômetro e balança de precisão, e valores do desvio de cada medida de densidade.

Medida	Massa (g)	Densidade de água destilada (g/mL)	d_{pic_i} (g/mL)
1	53,2120	1,06424	0,00045
2	53,2320	1,06464	0,00005
3	53,2271	1,06454	0,00015
4	53,2441	1,06488	0,00019
5	53,2233	1,06447	0,00022
6	53,2359	1,06472	0,00003
7	53,2276	1,06455	0,00014
8	53,2234	1,06447	0,00022
9	53,2382	1,06476	0,00007
10	53,2440	1,06488	0,00019
11	53,2081	1,06416	0,00053
12	53,2503	1,06501	0,00032
13	53,2055	1,06411	0,00058
14	53,2482	1,06496	0,00027
15	53,2510	1,06502	0,00033
16	53,2537	1,06507	0,00038
17	53,2476	1,06495	0,00026
18	53,2418	1,06484	0,00015
19	53,2401	1,06480	0,00011

O valor mais provável da densidade, obtido a partir da tabela 17, é dado por:

$$\overline{x_{pic}} = 1,06469 \text{ g/mL.}$$

Sendo o desvio de cada medida o módulo da diferença entre a medida e o valor mais provável da densidade, então será dado pela expressão (9).

$$d_{pic_i} = |x_i - \overline{x_{pic}}| \quad (9)$$

Sendo o desvio padrão dado pela expressão (10).

$$s_{pic} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n |x_i - \overline{x_{pic}}|^2} \quad (10)$$

Substituindo os valores da tabela 17, tem-se que o desvio padrão relativo a medidas feitas com o picnômetro será dado por: $\overline{s}_{pic} = \sqrt{\frac{1,57 \cdot 10^{-6}}{18}} = 0,000295 g/mL$. Logo o desvio relativo será: $S_{pic} = \frac{\overline{s}_{pic}}{\overline{x}_{pic}} * 100 = \frac{0,000295}{1,06469} * 100 \approx 0,028\%$.

5.6.1.3 Erro da balança

As mesmas medidas de massa da tabela 17 foram usadas para determinar o erro da balança, pois o volume do recipiente era o mesmo. Tais valores encontram-se na tabela 18.

Tabela 18 - Valores de massa das amostras de água destilada e valores do desvio de cada medida de massa.

Medida	Massa (g)	d_{bal} (g)
1	53,2120	0,02242
2	53,2320	0,00242
3	53,2271	0,00732
4	53,2441	0,00968
5	53,2233	0,01112
6	53,2359	0,00148
7	53,2276	0,00682
8	53,2234	0,01102
9	53,2382	0,00378
10	53,2440	0,00958
11	53,2081	0,02632
12	53,2503	0,01588
13	53,2055	0,02892
14	53,2482	0,01378
15	53,2510	0,01658
16	53,2537	0,01928
17	53,2476	0,01318
18	53,2418	0,00738
19	53,2401	0,00568

Da tabela 18 calculou-se o valor mais provável da massa: $\overline{x}_{bal} = 53,23442 g$. Sendo o desvio de cada medida o módulo da diferença entre a medida e o valor mais provável da massa, será dado, então, pela expressão (11) e o desvio padrão pela expressão (12).

$$d_{bal_i} = |x_i - \overline{x}_{bal}| \quad (11)$$

$$\overline{s_{bal}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n |x_i - \overline{x_{bal}}|^2} \quad (12)$$

Após substituir os valores da tabela 18 na expressão 12, tem-se o desvio padrão relativo às medidas realizadas com a balança de precisão sendo: $\overline{s_{bal}} = \sqrt{\frac{0,00393}{18}} = 0,014783g$. Logo, o desvio relativo será dado por: $S_{bal} = \frac{\overline{s_{bal}}}{\overline{x_{bal}}} * 100 = \frac{0,014783}{53,23442} * 100 \approx 0,028\%$.

Entretanto, o fabricante fornece um desvio padrão de $\pm 10^{-4} g$, este foi utilizado durante a certificação para que a balança se tornasse comercial. Contudo, esse desvio passa a ser não credível depois dos vários anos de uso, sendo mais adequado considerar o desvio determinado por medição.

5.6.1.4 Erro da temperatura

Para o erro do termopar e do termômetro, considerou-se os dados fornecidos pelo fabricante para a faixa de temperatura trabalhada. O termopar apresenta uma precisão de $\pm 0,4\%$ da leitura, portanto o desvio relativo seria de $S_{tpar} = 0,4\%$. Já o termômetro tem precisão de $\pm 1,02^\circ\text{C}$, o equivale a um erro relativo entre 0,045 a 0,042%, se considerada a faixa de temperatura onde as medições de densidade foram feitas. Podemos então considerar o maior erro relativo, sendo, portanto de $S_{tmetro} = 0,05\%$.

O desvio relativo na medição de temperatura, em primeira aproximação, será a soma do desvio relativo do termopar e do termômetro, sendo assim, será: $S_{temp} = 0,45\%$.

5.6.1.5 Erro total da densidade

De posse dos erros relativos determinados anteriormente é possível calcular o erro relativo total, em primeira aproximação, e de forma ad-hoc, para o método da densidade, segundo a expressão (13).

$$ErroDens_{total} = S_{pic} + S_{bal} + S_{temp} \quad (13)$$

Substituindo os valores anteriores, tem-se como erro total do método da densidade:
 $ErroDens_{total} = 0,028 + 0,028 + 0,45 \approx 0,51\%$.

Quando realizadas medidas pelo método da densidade incorre-se em dois diferentes erros, o desvio relativo e desvio sistemático em unidades percentuais. Assim a representação dos resultados das medições devem ser dados com: valor medido + 8,6% do valor medido \pm 0,51% deste mesmo valor.

5.6.2 Erro na Determinação de Adulteração por Transmissão de Infravermelho

5.6.2.1 Erro da proveta

Este erro é devido a possíveis variações no posicionamento angular da proveta. Usando álcool etílico PA, com o agitador magnético ligado, foram medidos os valores de tensão correspondentes a detecção de infravermelho para diferentes ângulos da proveta, respeitando o limite das marcações de volume. Para cada ângulo foram feitas aproximadamente 250 medidas de tensão, considerou-se, então, a tensão média de cada ângulo. A figura 19 ilustra a montagem para a determinação da influência do ângulo entre o emissor e a proveta, na intensidade da luz transmitida. Na tabela 19 encontram-se os desvios das medidas de intensidade para cada ângulo.

Figura 19 - Montagem, com indicador e marcações dos ângulos, para a determinação da influência do ângulo entre o emissor e a proveta, na intensidade da luz transmitida.

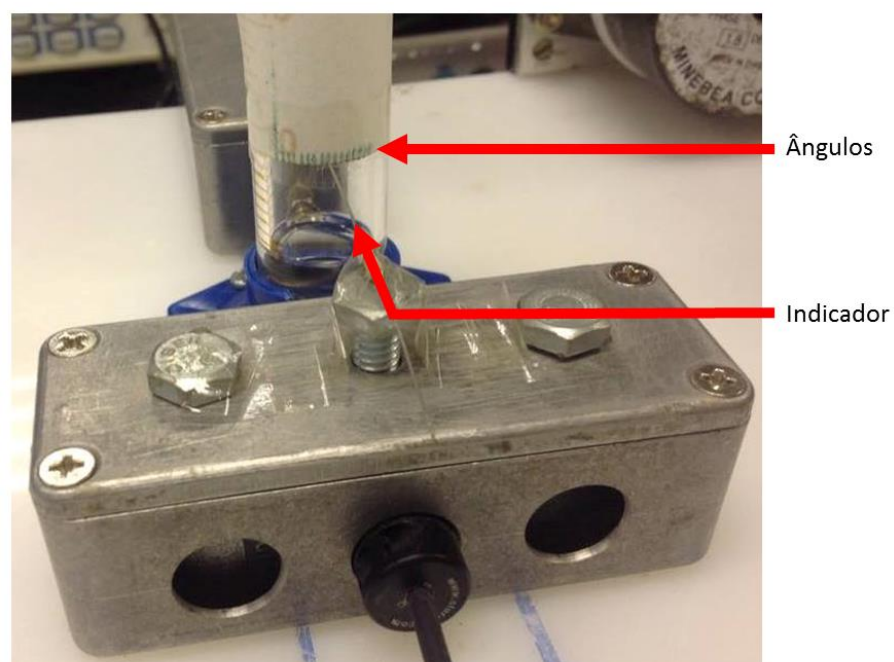


Tabela 19 - Valores da tensão média, de uma amostra de álcool etílico PA, para diferentes ângulos de giro da proveta, percorrendo de 0 a 150°, e valores do desvio da medida de tensão para cada ângulo.

Ângulo (°)	Tensão média (V)	d_{θ_i} (V)
0	1,72205	0,00746
10	1,71814	0,01137
20	1,71827	0,01124
30	1,72117	0,00834
40	1,72642	0,00309
50	1,72760	0,00191
60	1,74168	0,01217
70	1,74021	0,01070
80	1,74214	0,01263
90	1,72611	0,00340
100	1,72955	0,00004
110	1,72949	0,00002
120	1,73523	0,00572
130	1,74084	0,01133
140	1,73129	0,00178
150	1,72194	0,00757

Pela tabela 19 foi possível chegar ao valor mais provável da tensão, sendo este dado por: $\bar{x}_{\theta} = 1,72951V$. Já o desvio de cada medida, será dado pelo módulo da diferença entre a medida e o valor mais provável da tensão, como pode ser visto na expressão (14), e o desvio padrão será dado pela expressão (15).

$$d_{\theta_i} = |x_i - \bar{x}_{\theta}| \quad (14)$$

$$\bar{s}_{\theta} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n |x_i - \bar{x}_{\theta}|^2} \quad (15)$$

Ao substituir os valores da tabela 19, tem-se que o desvio padrão devido a variação no posicionamento angular da proveta, será dado por: $\bar{s}_{\theta} = \sqrt{\frac{0,001049}{15}} = 0,008364V$.

Portanto, o desvio relativo vale: $S_{\theta} = \frac{\bar{s}_{\theta}}{\bar{x}_{\theta}} * 100 = \frac{0,008364}{1,72951} * 100 = 0,48\%$.

5.6.2.2 Erro da instrumentação óptica

Com os valores de tensão para o álcool etílico PA, medidos antes de cada corrida de caracterização das amostras de álcool combustível, calculou-se o valor médio e seu erro. A tabela 20 apresenta os desvios devido à instrumentação óptica.

Tabela 20 - Valores da tensão média, de amostras de álcool etílico PA, medidos antes de cada corrida de caracterização das amostras de AEHC, e valores do desvio de cada medida de tensão.

Medida	Tensão média (V)	d_{opt_i} (V)
1	1,72597	0,00395
2	1,71035	0,01167
3	1,71932	0,00270
4	1,72827	0,00625
5	1,74960	0,02758
6	1,72317	0,00115
7	1,74912	0,02710
8	1,71648	0,00554
9	1,70372	0,01830
10	1,69416	0,02786

O valor mais provável de tensão será: $\overline{x_{opt}} = 1,722016V$. Sendo o desvio de cada medida igual ao módulo da diferença entre a medida e o valor mais provável da tensão, para a instrumentação óptica este é representado pela expressão (16), enquanto que a expressão (17) é o desvio padrão.

$$d_{opt_i} = |x_i - \overline{x_{opt}}| \quad (16)$$

$$\overline{s_{opt}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n |x_i - \overline{x_{opt}}|^2} \quad (17)$$

Ao calcular o desvio padrão usando os valores apresentados na tabela 20, este será dado por: $\overline{s_{opt}} = \sqrt{\frac{0,002836}{9}} = 0,017752289$. E o desvio relativo será dado por: $S_{opt} = \frac{0,017752}{1,722016} * 100 = 1,03\%$.

5.6.2.3 Erro de injeção da bomba de seringa

Limitou-se o trajeto da seringa para que o percurso fosse de aproximadamente 75% dos passos totais para injeção, portanto, dos 32 mL de capacidade máxima do sistema, a seringa somente podia cobrir de 30 a 6 mL, totalizando 24 mL. Injetou-se então, este volume em um recipiente possibilitando a medição da massa de água, em função do deslocamento do êmbolo, usando uma balança de precisão. Este procedimento foi repetido 10 vezes. A tabela 21 apresenta os resultados dessa medição, assim como o desvio relativo associado a ela.

Tabela 21 - Valores de massa de amostras de água injetadas, no mesmo recipiente, após sucção de um volume fixo de água pela seringa, e valores do desvio de cada medida de massa.

Medida	Massa de água (g)	d_{inj_i} (g)
1	25,8457	0,05110
2	25,7931	0,00150
3	25,796	0,00140
4	25,7957	0,00110
5	25,7921	0,00250
6	25,7842	0,01040
7	25,8185	0,02390
8	25,7678	0,02680
9	25,7886	0,00600
10	25,7643	0,03030

O valor mais provável da massa de água, por ação de injeção de 24 mL da seringa, é $\overline{x_{inj}} = 25,7946g$. Sendo o desvio de cada medida o módulo da diferença entre a medida e o valor mais provável da massa, para a injeção da bomba de seringa, este será dado pela expressão (18) e o desvio padrão, pela expressão (19).

$$d_{inj_i} = |x_i - \overline{x_{inj}}| \quad (19)$$

$$\overline{s_{inj}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n |x_i - \overline{x_{inj}}|^2} \quad (20)$$

Substituindo os valores da tabela 21 na expressão 20, o desvio padrão será dado por:

$$\overline{s_{inj}} = \sqrt{\frac{0,00497458}{9}} = 0,023510234, \text{ e o desvio relativo, portanto, será: } S_{inj} = \frac{0,023510}{25,7946} * 100 = 0,091\%.$$

5.6.2.4 Erro total do método de determinação da adulteração de álcool combustível por transmissão de infravermelho

Em primeira aproximação assumiu-se que o desvio relativo do método desenvolvido neste trabalho é igual a soma dos erros relativos de cada um dos componentes do instrumento desenvolvido, como pode ser visto na expressão (20).

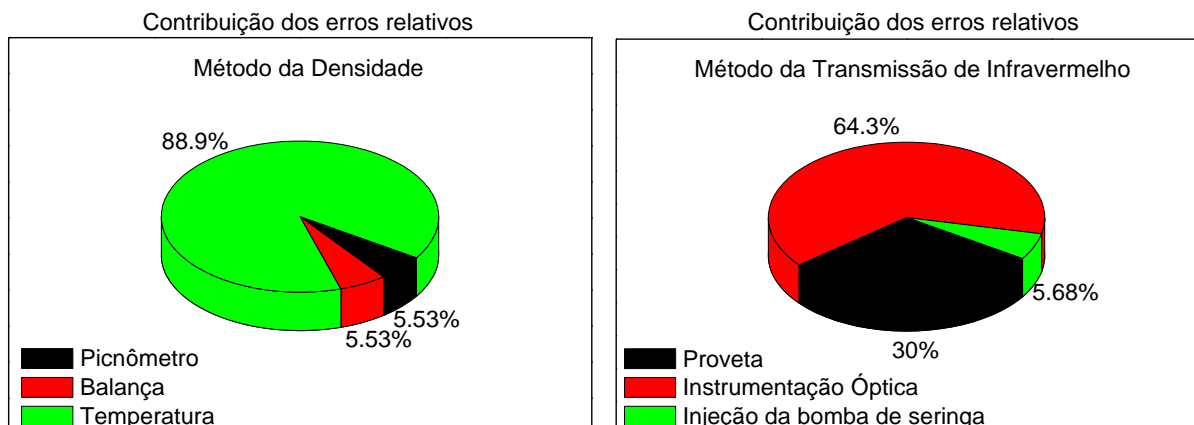
$$Erro_{total} = S_{\theta} + S_{opt} + S_{inj} \quad (20)$$

Substituindo os valores anteriores, tem-se como erro total do método da transmissão de infravermelho: $ErroInf_{total} = 0,48 + 1,03 + 0,091 = 1,6\%$.

Assim os resultados das medidas realizadas por este método serão representadas por: valor medido $\pm 1,6\%$ deste valor medido.

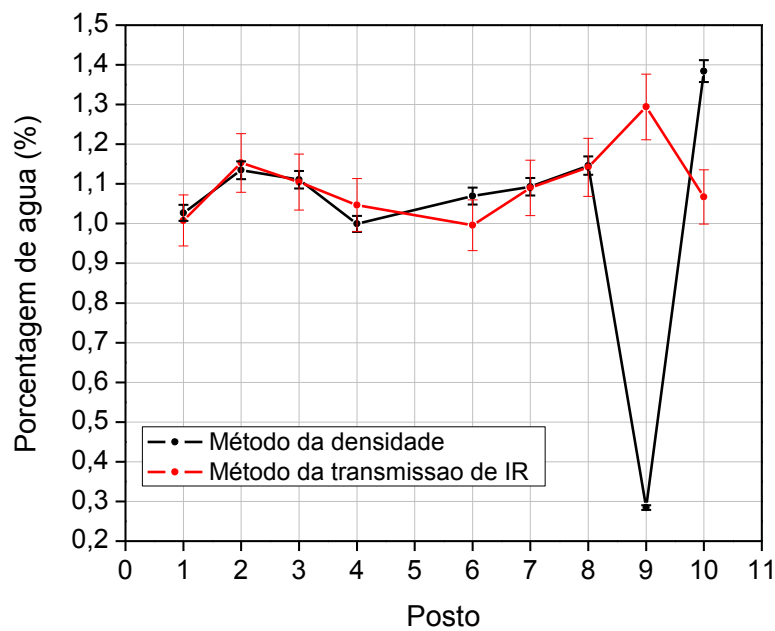
Portanto, o erro relativo total dos métodos de transmissão de infravermelho e densidade foram, respectivamente $\pm 1,6\%$ e $0,5\%$, tendo o método da densidade apresentado também um erro sistemático relativo de $+8,6\%$. No gráfico 15 é possível comparar a contribuição de cada erro relativo para o erro relativo total em cada método apresentado.

Gráfico 15 - Contribuição dos erros relativos para o erro relativo total, no Método da Densidade, à esquerda, e no Método da Transmissão de Infravermelho, a direita.



Ao aplicar os erros do método da densidade e do método da transmissão de infravermelho, nos valores de porcentagem de água obtidos por estes métodos, foi possível verificar que, com quatro sigmas desses erros, em sete das nove amostras, os valores obtidos se cruzam, não coincidindo apenas as amostras N9 e N10. O gráfico 16 apresenta tais resultados.

Gráfico 16 - Porcentagem em volume de água contida nas amostras coletadas de AEHC obtidas pelo método da densidade (em preto) e pelo método da transmissão de infravermelho com normalização (em vermelho), ambos com barras de erros para quatro sigmas destes.



6. CONCLUSÕES

Os testes com o agitador magnético serviram para estabelecer a melhor velocidade de trabalho para misturar toda a amostra durante o processo de injeção e sem gerar vórtice que interfira na transmissão do infravermelho pela amostra.

A injeção contínua não influencia no comportamento transmissivo da amostra, pois o teste com água apresentou valores de tensão que oscilavam em torno de um valor médio.

Com a análise discreta foi possível observar que o comportamento de adulteração de álcool com água é do tipo exponencial de decaimento. Além disso, verificou-se que a tensão média lida pelo multímetro possui um erro de $\pm 0,0001V$, portanto mais adequado ao uso quando comparado com o osciloscópio utilizado, cuja tensão pico a pico apresenta um erro de $\pm 0,04V$.

O Posto escola apesar de ser considerado um posto com maior fiscalização, não foi possível utilizar o álcool combustível deste como referência para o método, pois a quantidade de água contida neste é desconhecida e as variações de tensão dos demais álcoois em relação a ele foram muito pequenas, além de não ter se observado um padrão por bandeira de posto.

Amostras de álcool combustível adulteradas de forma contínua, após o acréscimo dos pontos de tensão da água ao gráfico, apresentam um comportamento exponencial de decaimento de segunda ordem com a constante de decaimento da equação sendo aproximadamente o valor de tensão média da água.

Não foi possível fazer a análise por infravermelho em uma das amostras coletadas por esta apresentar características ópticas consideravelmente diferentes das demais ao ser misturada com água.

O meio ambiente, principalmente o sol, não influencia consideravelmente nos testes com infravermelho, podendo mudar a medida de tensão em $0,08744V$, no máximo, enquanto que o processo de adulteração pode variar a tensão em até $1,4V$.

Utilizando um Picnômetro, uma balança de precisão e uma tabela alcoolométrica foi possível obter o valor em percentagem mássica de cada amostra para validar o método do

infravermelho. Obtendo a quantidade de água de cada amostra em porcentual de volume, foi possível definir um método matemático para aproximar os resultados experimentais (método do infravermelho), aos teóricos (método da densidade).

O método matemático apresentado neste trabalho permite ter uma aproximação dos valores de adulteração dos álcool combustíveis analisados. Além disso, verificou-se que para quatro sígmas dos erros totais de cada método, em sete das nove amostras analisadas, os valores de porcentagem de água se sobrepõem. Assim, foi possível considerar o método de transmissão de infravermelho como uma nova alternativa prática e inovadora.

As principais vantagens que este equipamento apresenta em relação aos métodos convencionais é o uso de uma quantidade pequena de amostra, 5 mL ao invés de 1 L, e o fato de ser um método de medição simplificado por dispensar medidas de temperatura e consultas à tabela alcoolométrica. Por fim, com a otimização deste equipamento será possível ter respostas mais rápidas quando comparadas ao método usual, fazendo com que tenha potencial para ser levado aos postos, podendo inclusive se tornar comercial futuramente.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma sugestão para o equipamento seria utilizar um sistema microcontrolado para acionamento dos dispositivos e para aquisição de dados de forma automatizada. Para isso o sistema microcontrolado precisaria ter uma resolução boa para igualar a aquisição de dados feita pelo multímetro.

O deslocador linear se mostrou estável, capaz de injetar uma quantidade de água com um erro depreciável. Contudo, algumas melhorias poderiam ser feitas na mecânica para melhorar o processo, entre eles, calibrar os sensores de fim de curso para definir os 20 mL de água a serem injetada, mudar a seringa por um cilindro embolo para maior resistência mecânica, e um motor de passo com maior torque conectado diretamente ao parafuso sem fim para não perder passos de percurso na injeção.

Criar uma base de dados para varias amostras de álcool combustível de relação entre a porcentagem do teor alcoólico e a tensão obtida pelo equipamento.

Fazer medidas para determinar a resolução do equipamento, ou seja, o limite mínimo de adulteração que este equipamento é capaz de identificar.

REFERÊNCIAS

ANP. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Boletim Mensal Do Monitoramento Da Qualidade Dos Combustíveis Líquidos Automotivos**. Ano 13, Out. 2014a.

ANP. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Orientações ao consumidor: qualidade e adulteração de combustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=46746>>. Acesso em: 11/06/2013.

ANP. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Os programas de monitoramento da qualidade**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=46607>>. Acesso em: 21/05/2015

ANP. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Resolução ANP Nº 7, de 9.2.2011**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 25/04/2014b.

ANP. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Resolução ANP Nº 36, de 6.12.2005**. Disponível em: <<http://anp.gov.br/>>. Acesso em: 25/04/2014c.

CANCIAM, C.A. (2013). Efeito da concentração de etanol na dilatação volumétrica de misturas etanol – água. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. **PB, Brasil**

FIGUEIREDO, MONIQUE K-K et. al. (2011). **Sensibility of hydrous ethanol adulteration detection using ultrasonic parameters validated in a metrological base**. Laboratory of Ultrasound (Labus). RJ, Brasil.

FIGUEIREDO, MONIQUE K-K et. al. (2012). **Biofuel ethanol adulteration detection using an ultrasonic measurement method**. Laboratory of Ultrasound (Labus). RJ, Brasil.

NOVA CANA. **Tipos de etanol combustível**. Disponível em: <<http://www.novacana.com/etanol/tipos-combustivel/>>. Acesso em: 31/08/2015.

PETROBRAS (2014). **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico**. Nº FISPQ: BR0029. Álcool Etílico Hidratado e Combustível.

PORTES, M. N. et.al.(2013). **Análise da qualidade do álcool combustível: Uma proposta de aprendizagem**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro – Triângulo. MG, Brasil.

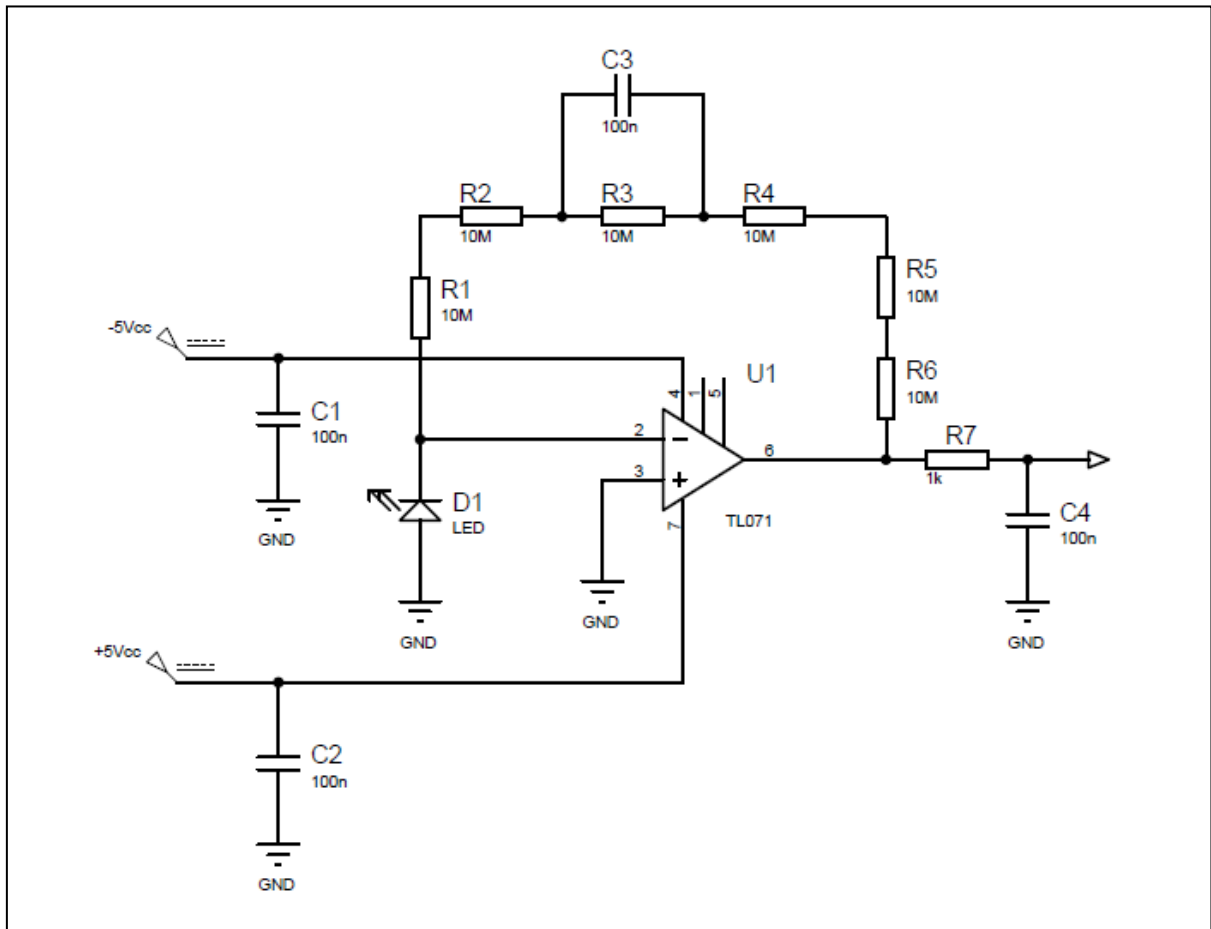
SILVA, ADENILTON C. (2013). **Metodologia analítica para a identificação de não conformidade em amostras de álcool combustível**. Dissertação de mestrado. Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba. PB, Brasil.

SILVA, ADENILTON C. et.al. (2014). **Transferência de modelo de classificação para identificação de adulteração em amostras de AEHC**. Departamento de Química– Universidade Federal da Paraíba. PB, Brasil.

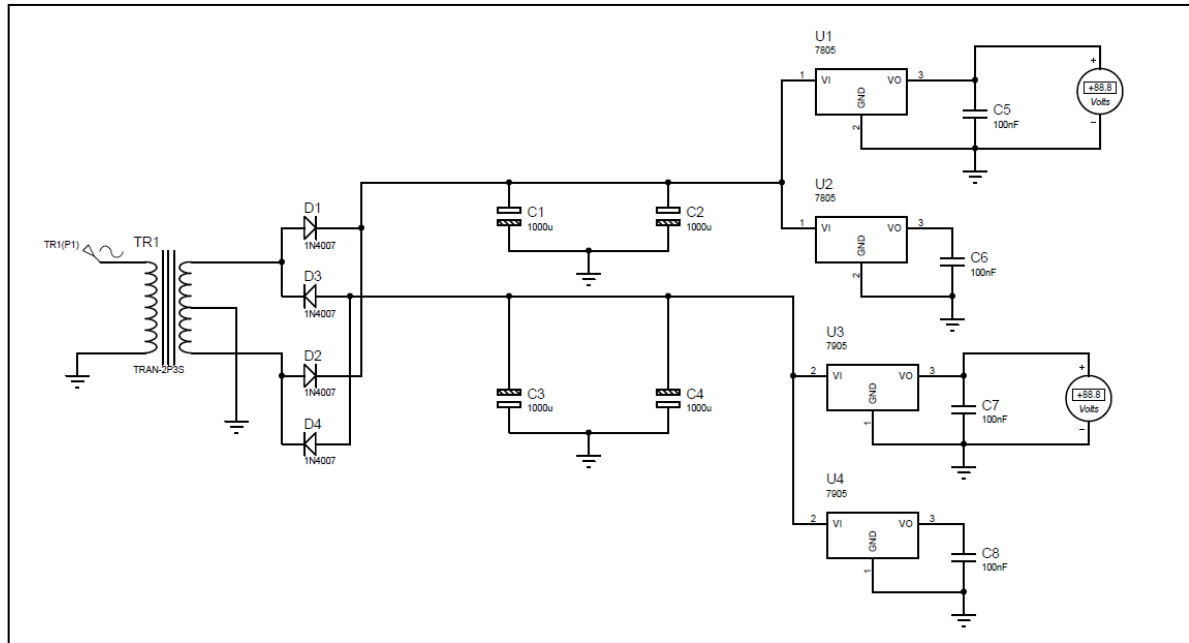
UDOP. União dos produtores de bioenergia (2007). **Álcool Etílico e Álcool Metílico.**

Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=75845>> Acesso em: 31/08/2015

APÊNDICE A - Diagrama do circuito de amplificação do sinal do detector



APÊNDICE B - Diagrama do circuito da fonte simétrica de +/-5Vcc para alimentação do detector.



APÊNDICE C - Check-list de uso do equipamento de identificação de adulteração de álcool combustível com água

Check-list de uso do equipamento de identificação de adulteração de álcool combustível com água

- 1- Ligar os seguintes componentes:
 - a. a fonte do detector;
 - b. a fonte do motor, colocando em 6V e com corrente máxima;
 - c. a alimentação do LED, não mexendo nem na frequência nem na corrente;
 - d. o multímetro, colocando-o em velocidade média de aquisição;
 - e. o drive do motor (ligado quando aceso o LED azul)

- 2- Verificar reservatório de água deixando-o cheio e completar após medir no máximo 20 amostras.

- 3- Lubrificar a seringa:
 - a. verificar se a válvula esta na posição correta: fechada para a mangueira da proveta (lado sem ponta).
 - b. puxar e empurra água do reservatório enchendo a seringa até o limite de sensor, por 5 vezes, mantendo a velocidade mínima.

- 4- Encher a seringa até 20 mL, manter a velocidade do motor no mínimo e inverter a válvula para que esteja fechada a mangueira do reservatório.

- 5- Limpeza da proveta (saturação):
 - a. Com uma pipeta, injetar na proveta 2 mL da amostra que vai ser utilizada na medida seguinte, de forma a molhar as paredes da proveta.
 - b. Em seguida descartar o álcool que ficou na proveta utilizado a própria pipeta.
 - c. Repetir este procedimento 2 ou 3 vezes.

- 6- Colocar 5 mL do álcool etílico puro analítico na proveta

- 7- Ligar o agitador magnético na velocidade 2 e centralizar a barra magnética para que gire o mais no centro possível da proveta. Passar para a velocidade 5 e esperar cerca de 1min para estabilização da velocidade.

- 8- Colocar o pendrive no multímetro.

- 9- Aquisição de dados (Multímetro):

- a. Verificar no monitor do multímetro se a opção “Null” esta ativada (aparecer o nome Null no monitor). Se não, ativar (para parar a coleta de dados) e em seguida desativar o que inicia a coleta de dados
- b. Selecionar a opção “History” e acompanhar apertando “update” quanto dados estão sendo coletados. Apertar “save” quando chegar em pelo menos 600 pontos.
- c. Selecionar o disco “A:”, selecionar a extensão do arquivo “CSV”, apertar “save” para dar o nome e depois apertar “done”.

10- Descartar a solução contida na proveta e repetir os passos de limpeza da proveta (saturação).

11- Colocar 5 mL do álcool combustível a ser medido na proveta

12- Ligar o agitador magnético na velocidade 2 e centralizar a barra magnética para que gire o mais no centro possível da proveta. Passar para a velocidade 5 e esperar 1min para estabilização da velocidade.

13- Colocar o pendrive no multímetro.

14- Aquisição de dados (Multímetro):

Parte I (sem injeção de água):

- d. Verificar no monitor do multímetro se a opção “Null” esta ativada (aparecer o nome Null no monitor). Se não, ativar (para parar a coleta de dados) e em seguida desativar o que inicia a coleta de dados
- e. Selecionar a opção “History” e acompanhar apertando “update” quanto dados estão sendo coletados. Apertar “save” quando chegar em pelo menos 300 pontos.
- f. Selecionar o disco “A:”, selecionar a extensão do arquivo “CSV”, apertar “save” para dar o nome e depois apertar “done”.

Parte II (com injeção de água):

- a. Verificar se a mangueira de injeção esta posicionada corretamente na proveta, de forma que a água possa “escorrer” pela parede da proveta e não gotejar.
- b. Ativar a opção “Null” para parar a coleta de dados
- c. De forma sincronizada ligar o motor e desativar a opção “Null”
- d. Selecionar a opção “History” e acompanhar apertando “update” quanto dados estão sendo coletados. Apertar “save” quando chegar em pelo menos 410 pontos.

- e. Selecionar o disco "A:", selecionar a extensão do arquivo "CSV", apertar "save" para dar o nome e depois apertar "done".

Parte III (já com água injetada):

- a. Repetir as mesmas etapas da Parte I.

15- Descartar a solução contida na proveta e repetir os passos de limpeza da proveta (saturação).

16- Colocar 5 mL de água na proveta.

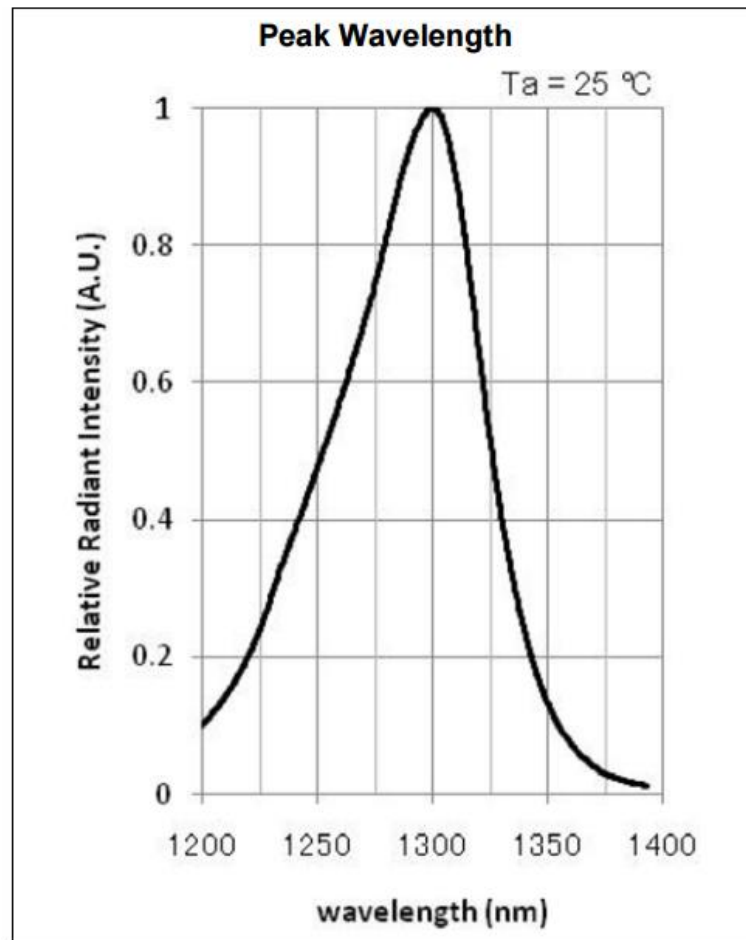
17- Ligar o agitador magnético na velocidade 2 e centralizar a barra magnética para que gire o mais no centro possível da proveta. Passar para a velocidade 5 e esperar cerca de 1min para estabilização da velocidade.

18- Colocar o pendrive no multímetro.

19- Seguir o mesmo procedimento de aquisição de dados realizado com o Álcool Etílico Puro analítico.

20- Antes de iniciar nova medida com outro álcool, esvaziar a proveta descartando a solução e repetir os passos de limpeza da proveta (saturação).

21- Ao fim de todas as medidas do dia esvaziar a proveta descartando a última solução medida e desligar todos os equipamentos.

ANEXO A - Exemplo do espectro característico de um LED com emissão em 1300 nm

Fonte: Datasheet de um LED1300-series, marca Roithner LaiserTechnik.

ANEXO B - Especificações técnicas do LED1300

Marubeni

Infrared LED LAMP **L1300-03**

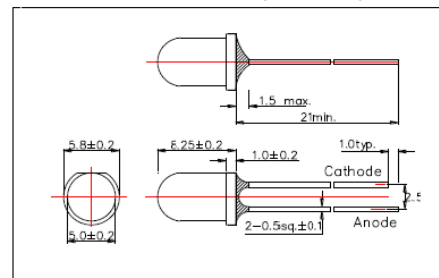
L1300-03 Infrared LED Lamp

L1300-03 is an InGaAsP LED mounted on a lead frame with a clear epoxy lens. On forward bias, it emits a spectral band of radiation which peaks at 1300nm.

<Specifications>

1. Product Name: Infrared LED Lamp
2. Type Number: L1300-03
3. Chip:
 - Chip material: InGaAsP
 - Peak Wavelength: 1300nm typ.
4. Package
 - Type: Φ 5mm Clear Molding
 - Resin Material: Epoxy Resin
 - Lead Frame: Soldered(Lead Free)

Outer Dimension (Unit:mm)



Absolute Maximum Ratings[Ta=25°C]			
Item	Symbol	Maximum Rated Value	Unit
Power Dissipation	PD	120	mW
Forward Current	IF	100	mA
Pulse Forward Current*	IFP	1000	mA
Reverse Voltage	VR	5	V
Operating Temperature	TOPR	-30 ~ +85	°C
Storage Temperature	TSTG	-30 ~ +100	°C
Soldering Temperature**	TSOL	260	°C

* Duty=1% and Pulse Width=10 μ s

** Soldering condition must be completed within 3 second at 260 °C.

Electro-Optical Characteristics [Ta=25°C]						
Item	Symbol	Condition	Minimum	Typical	Maximum	Unit
Forward Voltage	VF	IF=50mA		1.0	1.5	V
Reverse Current	IR	VR=5V			10	μ A
Radiated Power*	PO	IF=50mA	0.8	2.0		mW
Peak Wavelength	λ P	IF=50mA	1250	1300	1350	nm
Half Width	$\Delta\lambda$	IF=50mA		100		nm
Viewing Half Angle	θ 1/2	IF=50mA		\pm 15		deg
Rise Time	tr	IF=50mA		10		ns
Fall Time	tf	IF=50mA		10		ns

* Radiated Power is measured by Ando Optical Multi Meter AQ2140&AQ2742

ANEXO C - Especificações técnicas do fotodiodo (PD1300)

Marubeni

InGaAs PIN-Photodiode PD1300-35D00-I

PD1300-35D00-I InGaAs PIN-Photodiode

PD1300-35D00-I is InGaAs PIN-Photodiode featuring excellent responsibility and high photocurrent for near infrared.
This PIN-Photodiode consists of a large chip with 0.35x0.35mm active area mounted on the TO-18 stem and is sealed by epoxy resin lens.
These devices are designed to be easy of setting up optically with a wide angle of half sensitivity of $\pm 60^\circ$.

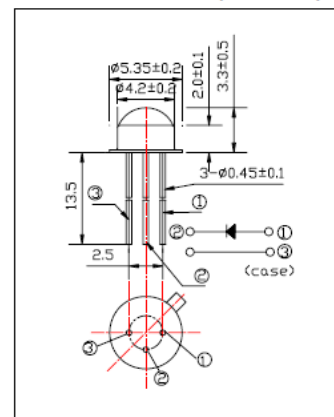
<Features>

- High Reliability
- High Response

<Specifications>

1. Product Name: InGaAs PIN-Photodio
2. Type Number: PD1300-35D00-I
3. Chip:
 - Active Area: 0.35mm x0.35mm
4. Package
 - Type: TO-18 (3pins)
 - Lens: Epoxy Resin Lens
 - Cap: Gold Plated

Outer Dimension (Unit:mm)



Absolute Maximum Ratings [Ta=25°C]			
Item	Symbol	Maximum Rated Value	Unit
Reverse Breakdown Voltage	VR	10	V
Operating Temperature	TOPR	-20 ~ +90	°C
Storage Temperature	TSTG	-30 ~ +100	°C
Soldering Temperature*	TSOL	260	°C

* Soldering condition must be completed within 2 seconds at 240°C

Electro-Optical Characteristics [Ta=25°C typ.]						
Item	Symbol	Condition	Minimum	Typical	Maximum	Unit
Photo Responsibility	RE	VR=0V, λP =1300nm		0.9		A/W
Photo Current*	IL	VR=0V, λP =1300nm	10			uA
Dark Current	ID	VR=1V			100	nA
Spectral Responsibility(Peak)	λP	VR=0V	1000		1600	nm
Half Angle of Sensitivity	θ1/2	VR=0V		±60		deg
Total Capacitance	CT	F=1MHz, VR=1V		20		pF
Rise/Fall Time(10%~90%)	tr	RL=1kΩ, VR=1V		10		ns
	tf			5		

* Measured by Epitex's calibrated tool

ANEXO D - Tabela álcoolométrica



Tabela Alcoolométrica NBR ABNT 5992



Temperatura, em °C	Massa específica lida, em g/mL	Massa específica a 20 °C, em g/mL	Grau alcoólico, em %m/m ou %INPM	Temperatura, em °C	Massa específica lida, em g/mL	Massa específica a 20 °C, em g/mL	Grau alcoólico, em %m/m ou %INPM
21,0	0,7965	0,7975	97,30	21,5	0,8000	0,8013	96,00
21,0	0,7960	0,7969	97,50	21,5	0,7995	0,8007	96,20
21,0	0,7955	0,7963	97,70	21,5	0,7990	0,8004	96,30
21,0	0,7950	0,7960	97,80	21,5	0,7985	0,7998	96,50
21,0	0,7945	0,7954	98,00	21,5	0,7980	0,7992	96,70
21,5	0,8295	0,8309	85,00	21,5	0,7975	0,7987	96,90
21,5	0,8290	0,8304	85,20	21,5	0,7970	0,7984	97,00
21,5	0,8285	0,8299	85,40	21,5	0,7965	0,7978	97,20
21,5	0,8280	0,8293	85,60	21,5	0,7960	0,7972	97,40
21,5	0,8275	0,8288	85,80	21,5	0,7955	0,7969	97,50
21,5	0,8270	0,8283	86,00	21,5	0,7950	0,7963	97,70
21,5	0,8265	0,8278	86,20	21,5	0,7945	0,7957	97,90
21,5	0,8260	0,8273	86,40	21,5	0,7940	0,7954	98,00
21,5	0,8255	0,8268	86,60	22,0	0,8290	0,8309	85,00
21,5	0,8250	0,8263	86,80	22,0	0,8285	0,8304	85,20
21,5	0,8245	0,8258	87,00	22,0	0,8280	0,8299	85,40
22,0	0,8275	0,8293	85,60	22,0	0,7955	0,7972	97,40
22,0	0,8270	0,8288	85,80	22,0	0,7950	0,7966	97,60
22,0	0,8265	0,8283	86,00	22,0	0,7945	0,7963	97,70
22,0	0,8260	0,8278	86,20	22,0	0,7940	0,7957	97,90
22,0	0,8255	0,8273	86,40	22,5	0,8285	0,8306	85,10
22,0	0,8250	0,8268	86,60	22,5	0,8280	0,8301	85,30
22,0	0,8245	0,8263	86,80	22,5	0,8275	0,8296	85,50
22,0	0,8240	0,8258	87,00	22,5	0,8270	0,8291	85,70
22,0	0,8235	0,8252	87,20	22,5	0,8265	0,8286	85,90
22,0	0,8230	0,8247	87,40	22,5	0,8260	0,8281	86,10
22,0	0,8225	0,8242	87,60	22,5	0,8255	0,8276	86,30
22,0	0,8220	0,8237	87,80	22,5	0,8250	0,8270	86,50
22,0	0,8215	0,8232	88,00	22,5	0,8245	0,8268	86,60
22,0	0,8210	0,8226	88,20	22,5	0,8240	0,8263	86,80
22,0	0,8205	0,8221	88,40	22,5	0,8235	0,8258	87,00
22,0	0,8200	0,8218	88,50	22,5	0,8230	0,8252	87,20
22,0	0,8195	0,8213	88,70	22,5	0,8225	0,8247	87,40
22,0	0,8190	0,8208	88,90	22,5	0,8220	0,8242	87,60
22,0	0,8185	0,8203	89,10	22,5	0,8215	0,8237	87,80
22,0	0,8180	0,8197	89,30	22,5	0,8210	0,8232	88,00
22,0	0,8175	0,8192	89,50	22,5	0,8205	0,8226	88,20
22,0	0,8170	0,8187	89,70	22,5	0,8200	0,8221	88,40
22,0	0,8165	0,8182	89,90	22,5	0,8195	0,8216	88,60
22,0	0,8160	0,8176	90,10	22,5	0,8190	0,8211	88,80
22,0	0,8155	0,8174	90,20	22,5	0,8185	0,8205	89,00
22,0	0,8150	0,8168	90,40	22,5	0,8180	0,8203	89,10
22,0	0,8145	0,8163	90,60	22,5	0,8175	0,8197	89,30
22,0	0,8140	0,8157	90,80	22,5	0,8170	0,8192	89,50
22,0	0,8135	0,8152	91,00	22,5	0,8165	0,8187	89,70
22,0	0,8130	0,8147	91,20	22,5	0,8160	0,8182	89,90
22,0	0,8125	0,8141	91,40	22,5	0,8155	0,8176	90,10
22,0	0,8120	0,8139	91,50	22,5	0,8150	0,8171	90,30
22,0	0,8115	0,8133	91,70	22,5	0,8145	0,8165	90,50
22,0	0,8110	0,8128	91,90	22,5	0,8140	0,8163	90,60
22,0	0,8105	0,8122	92,10	22,5	0,8135	0,8157	90,80
22,0	0,8100	0,8117	92,30	22,5	0,8130	0,8152	91,00
22,0	0,8095	0,8111	92,50	22,5	0,8125	0,8147	91,20
22,0	0,8090	0,8109	92,60	22,5	0,8120	0,8141	91,40
22,0	0,8085	0,8103	92,80	22,5	0,8115	0,8136	91,60



Tabela Alcoolométrica NBR ABNT 5992



Temperatura, em °C	Massa específica lida, em g/mL	Massa específica a 20 °C, em g/mL	Grau alcoólico, em %m/m ou °INPM	Temperatura, em °C	Massa específica lida, em g/mL	Massa específica a 20 °C, em g/mL	Grau alcoólico, em %m/m ou °INPM
22,0	0,8080	0,8098	93,00	22,5	0,8110	0,8130	91,80
22,0	0,8075	0,8092	93,20	22,5	0,8105	0,8128	91,90
22,0	0,8070	0,8086	93,40	22,5	0,8100	0,8122	92,10
22,0	0,8065	0,8081	93,60	22,5	0,8095	0,8117	92,30
22,0	0,8060	0,8078	93,70	22,5	0,8090	0,8111	92,50
22,0	0,8055	0,8072	93,90	22,5	0,8085	0,8106	92,70
22,0	0,8050	0,8067	94,10	22,5	0,8080	0,8100	92,90
22,0	0,8045	0,8061	94,30	22,5	0,8075	0,8098	93,00
22,0	0,8040	0,8058	94,40	22,5	0,8070	0,8092	93,20
22,0	0,8035	0,8053	94,60	22,5	0,8065	0,8086	93,40
22,0	0,8030	0,8047	94,80	22,5	0,8060	0,8081	93,60
22,0	0,8025	0,8041	95,00	22,5	0,8055	0,8075	93,80
22,0	0,8020	0,8039	95,10	22,5	0,8050	0,8072	93,90
22,0	0,8015	0,8033	95,30	22,5	0,8045	0,8067	94,10
22,0	0,8010	0,8027	95,50	22,5	0,8040	0,8061	94,30
22,0	0,8005	0,8021	95,70	22,5	0,8035	0,8056	94,50
22,0	0,8000	0,8019	95,80	22,5	0,8030	0,8053	94,60
22,0	0,7995	0,8013	96,00	22,5	0,8025	0,8047	94,80
22,0	0,7990	0,8007	96,20	22,5	0,8020	0,8041	95,00
22,0	0,7985	0,8001	96,40	22,5	0,8015	0,8036	95,20
22,0	0,7980	0,7998	96,50	22,5	0,8010	0,8033	95,30
22,0	0,7975	0,7992	96,70	22,5	0,8005	0,8027	95,50
22,0	0,7970	0,7987	96,90	22,5	0,8000	0,8021	95,70
22,0	0,7965	0,7984	97,00	22,5	0,7995	0,8016	95,90
22,0	0,7960	0,7978	97,20	22,5	0,7990	0,8013	96,00
22,5	0,7985	0,8007	96,20	23,0	0,8015	0,8041	95,00
22,5	0,7980	0,8001	96,40	23,0	0,8010	0,8036	95,20
22,5	0,7975	0,7995	96,60	23,0	0,8005	0,8030	95,40
22,5	0,7970	0,7992	96,70	23,0	0,8000	0,8027	95,50
22,5	0,7965	0,7987	96,90	23,0	0,7995	0,8021	95,70
22,5	0,7960	0,7981	97,10	23,0	0,7990	0,8016	95,90
22,5	0,7955	0,7978	97,20	23,0	0,7985	0,8010	96,10
22,5	0,7950	0,7972	97,40	23,0	0,7980	0,8007	96,20
22,5	0,7945	0,7966	97,60	23,0	0,7975	0,8001	96,40
22,5	0,7940	0,7963	97,70	23,0	0,7970	0,7995	96,60
22,5	0,7935	0,7957	97,90	23,0	0,7965	0,7989	96,80
23,0	0,8280	0,8306	85,10	23,0	0,7960	0,7987	96,90
23,0	0,8275	0,8301	85,30	23,0	0,7955	0,7981	97,10
23,0	0,8270	0,8296	85,50	23,0	0,7950	0,7975	97,30
23,0	0,8265	0,8291	85,70	23,0	0,7945	0,7972	97,40
23,0	0,8260	0,8286	85,90	23,0	0,7940	0,7966	97,60
23,0	0,8255	0,8281	86,10	23,0	0,7935	0,7960	97,80
23,0	0,8250	0,8276	86,30	23,0	0,7930	0,7957	97,90
23,0	0,8245	0,8270	86,50	23,5	0,8275	0,8306	85,10
23,0	0,8240	0,8265	86,70	23,5	0,8270	0,8301	85,30
23,0	0,8235	0,8260	86,90	23,5	0,8265	0,8296	85,50
23,0	0,8230	0,8255	87,10	23,5	0,8260	0,8291	85,70
23,0	0,8225	0,8250	87,30	23,5	0,8255	0,8286	85,90
23,0	0,8220	0,8247	87,40	23,5	0,8250	0,8281	86,10
23,0	0,8215	0,8242	87,60	23,5	0,8245	0,8276	86,30
23,0	0,8210	0,8237	87,80	23,5	0,8240	0,8270	86,50
23,0	0,8205	0,8232	88,00	23,5	0,8235	0,8265	86,70
23,0	0,8200	0,8226	88,20	23,5	0,8230	0,8260	86,90
23,0	0,8195	0,8221	88,40	23,5	0,8225	0,8255	87,10
23,0	0,8190	0,8216	88,60	23,5	0,8220	0,8250	87,30



Tabela Alcoolométrica NBR ABNT 5992



Temperatura, em °C	Massa específica lida, em g/mL	Massa específica a 20 °C, em g/mL	Grau alcoólico, em %m/m ou °INPM	Temperatura, em °C	Massa específica lida, em g/mL	Massa específica a 20 °C, em g/mL	Grau alcoólico, em %m/m ou °INPM
23,0	0,8185	0,8211	88,80	23,5	0,8215	0,8245	87,50
23,0	0,8180	0,8205	89,00	23,5	0,8210	0,8242	87,60
23,0	0,8175	0,8200	89,20	23,5	0,8205	0,8237	87,80
23,0	0,8170	0,8195	89,40	23,5	0,8200	0,8232	88,00
23,0	0,8165	0,8192	89,50	23,5	0,8195	0,8226	88,20
23,0	0,8160	0,8187	89,70	23,5	0,8190	0,8221	88,40
23,0	0,8155	0,8182	89,90	23,5	0,8185	0,8216	88,60
23,0	0,8150	0,8176	90,10	23,5	0,8180	0,8211	88,80
23,0	0,8145	0,8171	90,30	23,5	0,8175	0,8205	89,00
23,0	0,8140	0,8165	90,50	23,5	0,8170	0,8200	89,20
23,0	0,8135	0,8160	90,70	23,5	0,8165	0,8195	89,40
23,0	0,8130	0,8155	90,90	23,5	0,8160	0,8189	89,60
23,0	0,8125	0,8152	91,00	23,5	0,8155	0,8184	89,80
23,0	0,8120	0,8147	91,20	23,5	0,8150	0,8182	89,90
23,0	0,8115	0,8141	91,40	23,5	0,8145	0,8176	90,10
23,0	0,8110	0,8136	91,60	23,5	0,8140	0,8171	90,30
23,0	0,8105	0,8130	91,80	23,5	0,8135	0,8165	90,50
23,0	0,8100	0,8125	92,00	23,5	0,8130	0,8160	90,70
23,0	0,8095	0,8122	92,10	23,5	0,8125	0,8155	90,90
23,0	0,8090	0,8117	92,30	23,5	0,8120	0,8149	91,10
23,0	0,8085	0,8111	92,50	23,5	0,8115	0,8144	91,30
23,0	0,8080	0,8106	92,70	23,5	0,8110	0,8141	91,40
23,0	0,8075	0,8100	92,90	23,5	0,8105	0,8136	91,60
23,0	0,8070	0,8095	93,10	23,5	0,8100	0,8130	91,80
23,0	0,8065	0,8092	93,20	23,5	0,8095	0,8125	92,00
23,0	0,8060	0,8086	93,40	23,5	0,8090	0,8119	92,20
23,0	0,8055	0,8081	93,60	23,5	0,8085	0,8114	92,40
23,0	0,8050	0,8075	93,80	23,5	0,8080	0,8111	92,50
23,0	0,8045	0,8070	94,00	23,5	0,8075	0,8106	92,70
23,0	0,8040	0,8067	94,10	23,5	0,8070	0,8100	92,90
23,0	0,8035	0,8061	94,30	23,5	0,8065	0,8095	93,10
23,0	0,8030	0,8056	94,50	23,5	0,8060	0,8089	93,30
23,0	0,8025	0,8050	94,70	23,5	0,8055	0,8086	93,40
23,0	0,8020	0,8047	94,80	23,5	0,8050	0,8081	93,60
23,5	0,8045	0,8075	93,80	24,0	0,8080	0,8114	92,40
23,5	0,8040	0,8070	94,00	24,0	0,8075	0,8109	92,60
23,5	0,8035	0,8064	94,20	24,0	0,8070	0,8106	92,70
23,5	0,8030	0,8061	94,30	24,0	0,8065	0,8100	92,90
23,5	0,8025	0,8056	94,50	24,0	0,8060	0,8095	93,10
23,5	0,8020	0,8050	94,70	24,0	0,8055	0,8089	93,30
23,5	0,8015	0,8044	94,90	24,0	0,8050	0,8084	93,50
23,5	0,8010	0,8041	95,00	24,0	0,8045	0,8081	93,60
23,5	0,8005	0,8036	95,20	24,0	0,8040	0,8075	93,80
23,5	0,8000	0,8030	95,40	24,0	0,8035	0,8070	94,00
23,5	0,7995	0,8024	95,60	24,0	0,8030	0,8064	94,20
23,5	0,7990	0,8021	95,70	24,0	0,8025	0,8058	94,40
23,5	0,7985	0,8016	95,90	24,0	0,8020	0,8056	94,50
23,5	0,7980	0,8010	96,10	24,0	0,8015	0,8050	94,70
23,5	0,7975	0,8004	96,30	24,0	0,8010	0,8044	94,90
23,5	0,7970	0,8001	96,40	24,0	0,8005	0,8039	95,10
23,5	0,7965	0,7995	96,60	24,0	0,8000	0,8036	95,20
23,5	0,7960	0,7989	96,80	24,0	0,7995	0,8030	95,40
23,5	0,7955	0,7987	96,90	24,0	0,7990	0,8024	95,60
23,5	0,7950	0,7981	97,10	24,0	0,7985	0,8019	95,80
23,5	0,7945	0,7975	97,30	24,0	0,7980	0,8016	95,90



Tabela Alcoolométrica NBR ABNT 5992



Temperatura, em °C	Massa específica lida, em g/mL	Massa específica a 20 °C, em g/mL	Grau alcoólico, em %m/m ou °INPM	Temperatura, em °C	Massa específica lida, em g/mL	Massa específica a 20 °C, em g/mL	Grau alcoólico, em %m/m ou °INPM
23,5	0,7940	0,7969	97,50	24,0	0,7975	0,8010	96,10
23,5	0,7935	0,7966	97,60	24,0	0,7970	0,8004	96,30
23,5	0,7930	0,7960	97,80	24,0	0,7965	0,7998	96,50
23,5	0,7925	0,7954	98,00	24,0	0,7960	0,7995	96,60
24,0	0,8275	0,8309	85,00	24,0	0,7955	0,7989	96,80
24,0	0,8270	0,8304	85,20	24,0	0,7950	0,7984	97,00
24,0	0,8265	0,8299	85,40	24,0	0,7945	0,7981	97,10
24,0	0,8260	0,8293	85,60	24,0	0,7940	0,7975	97,30
24,0	0,8255	0,8291	85,70	24,0	0,7935	0,7969	97,50
24,0	0,8250	0,8286	85,90	24,0	0,7930	0,7966	97,60
24,0	0,8245	0,8281	86,10	24,0	0,7925	0,7960	97,80
24,0	0,8240	0,8276	86,30	24,0	0,7920	0,7954	98,00
24,0	0,8235	0,8270	86,50	24,5	0,8270	0,8309	85,00
24,0	0,8230	0,8265	86,70	24,5	0,8265	0,8304	85,20
24,0	0,8225	0,8260	86,90	24,5	0,8260	0,8299	85,40
24,0	0,8220	0,8255	87,10	24,5	0,8255	0,8293	85,60
24,0	0,8215	0,8250	87,30	24,5	0,8250	0,8288	85,80
24,0	0,8210	0,8245	87,50	24,5	0,8245	0,8283	86,00
24,0	0,8205	0,8239	87,70	24,5	0,8240	0,8278	86,20
24,0	0,8200	0,8234	87,90	24,5	0,8235	0,8273	86,40
24,0	0,8195	0,8229	88,10	24,5	0,8230	0,8268	86,60
24,0	0,8190	0,8224	88,30	24,5	0,8225	0,8265	86,70
24,0	0,8185	0,8218	88,50	24,5	0,8220	0,8260	86,90
24,0	0,8180	0,8216	88,60	24,5	0,8215	0,8255	87,10
24,0	0,8175	0,8211	88,80	24,5	0,8210	0,8250	87,30
24,0	0,8170	0,8205	89,00	24,5	0,8205	0,8245	87,50
24,0	0,8165	0,8200	89,20	24,5	0,8200	0,8239	87,70
24,0	0,8160	0,8195	89,40	24,5	0,8195	0,8234	87,90
24,0	0,8155	0,8189	89,60	24,5	0,8190	0,8229	88,10
24,0	0,8150	0,8184	89,80	24,5	0,8185	0,8224	88,30
24,0	0,8145	0,8179	90,00	24,5	0,8180	0,8218	88,50
24,0	0,8140	0,8174	90,20	24,5	0,8175	0,8213	88,70
24,0	0,8135	0,8171	90,30	24,5	0,8170	0,8208	88,90
24,0	0,8130	0,8165	90,50	24,5	0,8165	0,8205	89,00
24,0	0,8125	0,8160	90,70	24,5	0,8160	0,8200	89,20
24,0	0,8120	0,8155	90,90	24,5	0,8155	0,8195	89,40
24,0	0,8115	0,8149	91,10	24,5	0,8150	0,8189	89,60
24,0	0,8110	0,8144	91,30	24,5	0,8145	0,8184	89,80
24,0	0,8105	0,8141	91,40	24,5	0,8140	0,8179	90,00
24,0	0,8100	0,8136	91,60	24,5	0,8135	0,8174	90,20
24,0	0,8095	0,8130	91,80	24,5	0,8130	0,8168	90,40
24,0	0,8090	0,8125	92,00	24,5	0,8125	0,8163	90,60
24,0	0,8085	0,8119	92,20	24,5	0,8120	0,8160	90,70
24,5	0,8115	0,8155	90,90	25,0	0,8150	0,8192	89,50
24,5	0,8110	0,8149	91,10	25,0	0,8145	0,8189	89,60
24,5	0,8105	0,8144	91,30	25,0	0,8140	0,8184	89,80
24,5	0,8100	0,8139	91,50	25,0	0,8135	0,8179	90,00
24,5	0,8095	0,8133	91,70	25,0	0,8130	0,8174	90,20
24,5	0,8090	0,8128	91,90	25,0	0,8125	0,8168	90,40
24,5	0,8085	0,8125	92,00	25,0	0,8120	0,8163	90,60
24,5	0,8080	0,8119	92,20	25,0	0,8115	0,8157	90,80
24,5	0,8075	0,8114	92,40	25,0	0,8110	0,8152	91,00
24,5	0,8070	0,8109	92,60	25,0	0,8105	0,8149	91,10
24,5	0,8065	0,8103	92,80	25,0	0,8100	0,8144	91,30
24,5	0,8060	0,8100	92,90	25,0	0,8095	0,8139	91,50



Tabela Alcoolométrica NBR ABNT 5992



Temperatura, em °C	Massa específica lida, em g/mL	Massa específica a 20 °C, em g/mL	Grau alcoólico, em %m/m ou °INPM	Temperatura, em °C	Massa específica lida, em g/mL	Massa específica a 20 °C, em g/mL	Grau alcoólico, em %m/m ou °INPM
24,5	0,8055	0,8095	93,10	25,0	0,8090	0,8133	91,70
24,5	0,8050	0,8089	93,30	25,0	0,8085	0,8128	91,90
24,5	0,8045	0,8084	93,50	25,0	0,8080	0,8122	92,10
24,5	0,8040	0,8078	93,70	25,0	0,8075	0,8119	92,20
24,5	0,8035	0,8075	93,80	25,0	0,8070	0,8114	92,40
24,5	0,8030	0,8070	94,00	25,0	0,8065	0,8109	92,60
24,5	0,8025	0,8064	94,20	25,0	0,8060	0,8103	92,80
24,5	0,8020	0,8058	94,40	25,0	0,8055	0,8098	93,00
24,5	0,8015	0,8053	94,60	25,0	0,8050	0,8092	93,20
24,5	0,8010	0,8050	94,70	25,0	0,8045	0,8089	93,30
24,5	0,8005	0,8044	94,90	25,0	0,8040	0,8084	93,50
24,5	0,8000	0,8039	95,10	25,0	0,8035	0,8078	93,70
24,5	0,7995	0,8033	95,30	25,0	0,8030	0,8072	93,90
24,5	0,7990	0,8030	95,40	25,0	0,8025	0,8070	94,00
24,5	0,7985	0,8024	95,60	25,0	0,8020	0,8064	94,20
24,5	0,7980	0,8019	95,80	25,0	0,8015	0,8058	94,40
24,5	0,7975	0,8013	96,00	25,0	0,8010	0,8053	94,60
24,5	0,7970	0,8010	96,10	25,0	0,8005	0,8047	94,80
24,5	0,7965	0,8004	96,30	25,0	0,8000	0,8044	94,90
24,5	0,7960	0,7998	96,50	25,0	0,7995	0,8039	95,10
24,5	0,7955	0,7992	96,70	25,0	0,7990	0,8033	95,30
24,5	0,7950	0,7989	96,80	25,0	0,7985	0,8027	95,50
24,5	0,7945	0,7984	97,00	25,0	0,7980	0,8024	95,60
24,5	0,7940	0,7978	97,20	25,0	0,7975	0,8019	95,80
24,5	0,7935	0,7975	97,30	25,0	0,7970	0,8013	96,00
24,5	0,7930	0,7969	97,50	25,0	0,7965	0,8007	96,20
24,5	0,7925	0,7963	97,70	25,0	0,7960	0,8004	96,30
24,5	0,7920	0,7960	97,80	25,0	0,7955	0,7998	96,50
24,5	0,7915	0,7954	98,00	25,0	0,7950	0,7992	96,70
25,0	0,8265	0,8309	85,00	25,0	0,7945	0,7989	96,80
25,0	0,8260	0,8304	85,20	25,0	0,7940	0,7984	97,00
25,0	0,8255	0,8299	85,40	25,0	0,7935	0,7978	97,20
25,0	0,8250	0,8293	85,60	25,0	0,7930	0,7972	97,40
25,0	0,8245	0,8288	85,80	25,0	0,7925	0,7969	97,50
25,0	0,8240	0,8283	86,00	25,0	0,7920	0,7963	97,70
25,0	0,8235	0,8278	86,20	25,0	0,7915	0,7957	97,90
25,0	0,8230	0,8273	86,40	25,0	0,7910	0,7954	98,00
25,0	0,8225	0,8268	86,60	25,5	0,8260	0,8309	85,00
25,0	0,8220	0,8263	86,80	25,5	0,8255	0,8304	85,20
25,0	0,8215	0,8258	87,00	25,5	0,8250	0,8299	85,40
25,0	0,8210	0,8252	87,20	25,5	0,8245	0,8293	85,60
25,0	0,8205	0,8247	87,40	25,5	0,8240	0,8288	85,80
25,0	0,8200	0,8245	87,50	25,5	0,8235	0,8283	86,00
25,0	0,8195	0,8239	87,70	25,5	0,8230	0,8278	86,20
25,0	0,8190	0,8234	87,90	25,5	0,8225	0,8273	86,40
25,0	0,8185	0,8229	88,10	25,5	0,8220	0,8268	86,60
25,0	0,8180	0,8224	88,30	25,5	0,8215	0,8263	86,80
25,0	0,8175	0,8218	88,50	25,5	0,8210	0,8258	87,00
25,0	0,8170	0,8213	88,70	25,5	0,8205	0,8252	87,20
25,0	0,8165	0,8208	88,90	25,5	0,8200	0,8247	87,40
25,0	0,8160	0,8203	89,10	25,5	0,8195	0,8242	87,60
25,0	0,8155	0,8197	89,30	25,5	0,8190	0,8237	87,80
25,5	0,8185	0,8232	88,00	26,0	0,8220	0,8273	86,40
25,5	0,8180	0,8229	88,10	26,0	0,8215	0,8268	86,60
25,5	0,8175	0,8224	88,30	26,0	0,8210	0,8263	86,80

ANEXO E - Artigo Publicado no 10° Congresso Internacional de Bioenergia

IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO COMBUSTÍVEL COM ÁGUA A PARTIR DA INCIDÊNCIA DE INFRAVERMELHO

Valmara Silveira Ponte¹, José Alejandro Moreno Alfonzo², Yannick Rubim de Pinho Pêpe³, Arthur Vieira Silva⁴, Iuri Muniz Pepe⁵

¹Física, Mestranda, Universidade Federal da Bahia, valmara.ponte@gmail.com, ²Engenheiro Mecânico, Mestrando, Universidade Federal da Bahia, joc.alejandro.m@gmail.com, ³Graduando em Engenharia da Computação, Universidade Federal da Bahia, nrpope@gmail.com,

⁴Graduando em Engenharia da Computação, Universidade Federal da Bahia, arthurvs13@hotmail.com, ⁵Físico, Pós-Doutor, Universidade Federal da Bahia, lapo.if@gmail.com

Universidade Federal da Bahia, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, s/n°, Ondina, Salvador – BA, CEP: 40170-115, www.ufba.br, (71) 3283-6600

Resumo

Sendo a lei de Beer-Lambert uma relação empírica entre a absorção de luz e as propriedades do material atravessado por ela, utilizou-se a característica de absorção do infravermelho na água para identificar e quantificar a adulteração do álcool etílico hidratado combustível com esta substância. No equipamento construído fez-se passar luz de LED com 1300nm (NIR) por amostras de alcoóis combustíveis que poderiam conter adulterações com água, do lado oposto ao LED colocou-se um detector de luz sintonizado nesta faixa de emissão ligado a um multímetro. Foi possível relacionar a intensidade de luz que chega ao detector com a porcentagem de água na amostra. Para comprovar que existe esta relação e mostrar como essas duas grandezas se relacionam, foi feita uma calibração usando Álcool Etílico PA (Puro Analítico) adulterando de forma controlada, verificando-se que a relação Porcentagem de Adulteração x Tensão apresenta um comportamento de decaimento exponencial de primeira ordem. O mesmo comportamento pôde ser observado com amostras de Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) de dois diferentes postos de combustíveis. Portanto foi possível estabelecer uma metodologia de identificação da porcentagem de água nesses alcoóis pela medida da transmitância deste comprimento de onda sobre as amostras.

Palavras Chave: Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), Adulteração com água, LED infravermelho.

Abstract

IDENTIFICATION OF HYDRATED ETHYL ALCOHOL FUEL ADULTERATED WITH WATER USING INFRARED LIGHT INCIDENCE

The Beer-Lambert law is an empirical relation between the absorption of light and the material properties crossed by that. It was used the characteristic of infrared absorption in water to identify and quantify the adulteration of hydrated ethanol fuel with that substance. In the built equipment, it was passed LED light with 1300 nm (NIR) through alcohols fuels samples that could contain tampering with water. On the other side of the LED, it was installed a light detector tuned in this emission range connected to a multimeter. It was possible to relate the intensity of light reaching on the detector with the percentage of water in the sample. To prove that there is a relation between these quantities and show how they relate, an adjustment was made using ethyl alcohol PA (Pure Analytical) with controllably adulterating, finding that the relation Percentage of Tampering Vs voltage has a first order exponential decay behavior. The same pattern can be observed with Ethanol Hydrated Fuel (AEHC) samples of two different gas stations. So it was possible to establish a methodology of identification of the percentage of water in these alcohols through the transmittance measurement of this wavelength over the samples.

Keywords: *Hydrated ethyl alcohol fuel (AEHC), Adulteration with water, Infrared LED.*

INTRODUÇÃO

Devido a uma maior procura do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) como uma alternativa aos combustíveis à base de petróleo, órgãos reguladores tem mostrado cada vez mais interesse em determinar a qualidade deste combustível na bomba. No Brasil este controle é feito pela Agência Nacional de Petróleo, gás

natural e bicomcombustível (ANP). Sendo assim, diferentes estudos vêm sendo desenvolvidos em busca de novos métodos de identificação de adulteração deste combustível, ou de aprimoramento dos métodos já existentes. Há dois tipos de adulterações mais comuns para esse combustível, com água ou com álcool metílico. Outra forma de adulteração é com álcool anidro, mas com o objetivo de impedir esta adulteração a Resolução ANP Nº 36, de 6 de dezembro de 2005, determinou a adição de um corante cor de laranja ao álcool etílico anidro, já que este é destinado para ser adicionado exclusivamente à gasolina.(SILVA, ADENILTON C., 2013), (SILVA, ADENILTON C., 2014).

Há vários métodos de identificação de adulteração de AEHC encontrados na literatura, desde os mais comuns, usando características físicas específicas do material, como densidade, temperatura, coloração, etc, trazido por Portes et al.(2013), passando métodos de medida de ultrassom estudado por Figueiredo et al.(2011) e Figueiredo et al.(2012), já Silva (2013) tem trabalhos com análises multivariáveis, espectroscopia de infravermelho e estudo mais completo utilizando espectroscopia de infravermelho (próximo e médio) e voltametria cíclica em conjunto com técnica quimiométricas de reconhecimento de padrões.

A Lei de Beer-Lamber relaciona a absorção de luz por um material com as propriedades deste. O sistema de identificação de adulteração de álcool combustível com água se baseia no comportamento óptico dessas duas substâncias a partir da incidência de luz infravermelha, já que a água absorve bem nesta faixa, enquanto o álcool aparenta transmitir, nesta mesma faixa. Este trabalho se baseia neste comportamento, entretanto ao invés de trabalhar com todo um espectro NIR, MIR e até mesmo do visível, buscou-se construir um equipamento simplificado, com uma fonte de luz num único comprimento de onda do NIR, 1300nm. Tal equipamento tem por finalidade apenas a identificação de adulteração com água.

Portanto foi possível construir um equipamento capaz de identificar a adulteração do AEHC por adição de água a partir da intensidade de luz infravermelha que atravessa a amostra coletada em um posto de combustível, que, em princípio, já tem uma quantidade desconhecida de água em seu interior. Pela Resolução ANP Nº 7, de 9 de fevereiro de 2011, o AEHC deve ter de 4% a 4,9% de volume de água em sua composição. Para que este sistema seja realmente útil foi necessário buscar valores de referência, entretanto como cada amostra de álcool combustível coletada nos diferentes postos podem apresentar em suas formulações compostos em diferentes porcentagens e ainda assim estarem dentro do especificado pelas normas da ANP, foi preciso calibrar o sistema para cada amostra em particular, usando a própria amostra original e uma amostra contendo apenas água como suas referências.

MATERIAIS E MÉTODOS

O equipamento é composto por um sistema óptico que está dividido em três partes: emissão, recipiente para amostra e detecção. A emissão é feita por um LED de 1300nm incluindo o circuito de alimentação que controla a frequência dos pulsos de corrente que polarizam este dispositivo. Uma proveta graduada de 25 mL montada entre o emissor e o detector é empregada como recipiente da amostra de álcool a ser analisada. O sistema de detecção é composto por um detector de infravermelho conectado ao circuito de amplificação do sinal do detector e sua fonte de alimentação de +/-5V. O diferencial de tensão produzido pelo detector é medido com um Multímetro RIGOL com capacidade para coletar automaticamente até 1000 dados. Os circuitos de amplificação, controle de frequência e alimentação foram feitos no próprio laboratório. Na figura 1 podem ser vistas as fotos do equipamento.

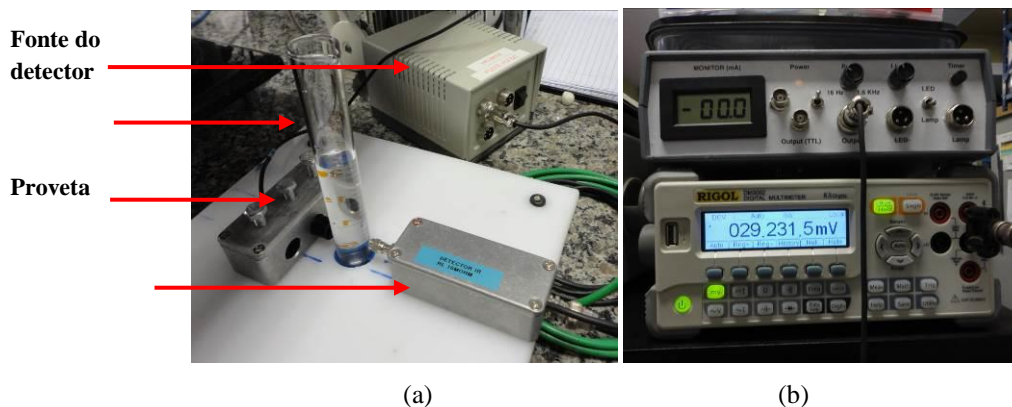


Figura 1. (a) Fonte de alimentação do detector, proveta graduada, LED e detector com circuito amplificador encapsulado. (b) Multímetro digital abaixo e circuito de alimentação com controle de frequência do LED acima.

Figure 1. (a) Power supply of detector, measuring cylinder, LED and detector with encapsulated amplifier circuit. (b) Digital multimeter below and supply circuit with LED Frequency Control above.

A amostra de álcool é colocada na proveta, neste momento o LED de 1300nm é polarizado e incide sobre ela. O que chega ao detector do lado oposto é a luz transmitida pela amostra. Como o multímetro digital ligado ao detector faz a leitura em tensão, esta foi a unidade arbitrariamente escolhida para os dados tratados neste trabalho, pois esta grandeza é proporcional a intensidade de luz transmitida não havendo necessidade de convertê-la em outra unidade.

Foram preparadas amostras acrescentando diferentes quantidades conhecidas de água ao álcool, de forma controlada variando de 0% a 100%. A coleta de dados no equipamento se deu manualmente colocando na proveta a amostra desejada e medindo o valor de tensão correspondente a cada uma delas. Foi possível então, gerar diretamente uma curva de Tensão em função do Percentual de injeção de água.

As amostras trabalhadas foram: álcool etílico puro analítico e álcoois coletados em dois postos de combustíveis distintos, escolhidos aleatoriamente na cidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram feitos testes iniciais com álcool etílico puro analítico (PA) adulterando-o com água para identificar o comportamento da curva de transmissão de luz deste álcool em função do aumento de água injetada. Para este teste a coleta de valores de tensão no multímetro foi tomado o valor pico a pico para cada amostra com uma porcentagem conhecida de água injetada. Foi preciso preparar amostras com adulterações em diferentes percentuais volumétricos. Prepararam-se amostras com: 0% a 10% e em seguida de 10% a 50% por passos de 5% e de 50% a 100% por passos de 10% de água. Ver Gráfico 1.

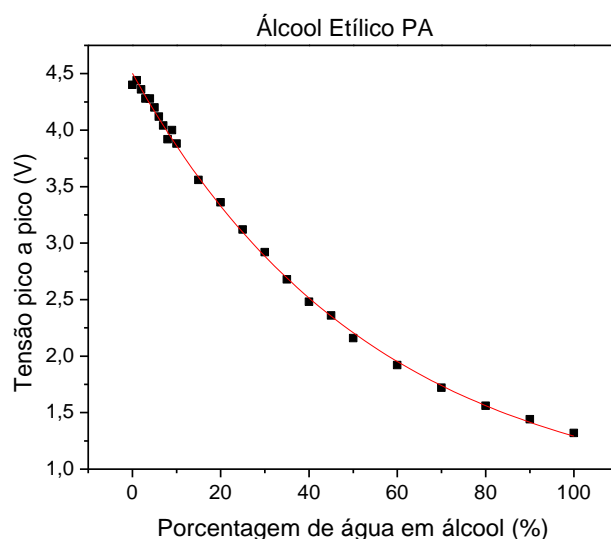


Gráfico 1. Tensão pico a pico Vs Percentual de água em álcool etílico PA

Graphic 1. Voltage peak to peak Vs Percentage of water in ethyl alcohol.

O gráfico foi gerado no *Origin* e a curva que melhor se ajustou a esses pontos, por método dos mínimos quadrados, foi uma exponencial de decaimento de primeira ordem. O Gráfico 1 é descrito pela seguinte equação:

$$T(p) = 0,684 + 3,818 * e^{-\frac{p}{54,4}}$$

onde “T” é tensão pico a pico em volts e “p” é o percentual de água injetada na amostra.

Esta curva serviu para verificar o comportamento do álcool em relação à água e identificar a forma como varia a transmissão de luz infravermelha, em unidades de tensão, quando é alterada a quantidade de água contida na amostra. Entretanto os AEHC não contêm apenas álcool etílico em suas composições, possuem também uma pequena porcentagem de gasolina além de alguns elementos químicos responsáveis pelo bom funcionamento do motor, tais como sulfato, ferro, sódio, cloreto dentre outros, como pode ser visto nos regulamentos técnicos N°7/2011 e N°3/2005, presente nas resoluções N° 36 e N° 7 da ANP. Como não é conhecido o comportamento óptico isolado desses compostos ou em mistura com o álcool este primeiro gráfico não pôde ser usado como uma referência geral para se identificar adulterações em álcoois combustíveis (AEHC). Além disso, verificou-se que os álcoois de postos podem conter diferentes proporções desses compostos, o que

resultaria na não existência de uma resposta única e geral para a transmitância destas substâncias, mas cada um teria sua própria curva característica.

Em seguida o mesmo procedimento foi adotado para caracterizar as amostras de álcool combustível de dois postos de abastecimento de Salvador. As amostras foram numeradas para que não se identifique o fornecedor ou sua bandeira. No Gráfico 2, diferente do Gráfico 1, os dados já foram tratados para que o valor de transmissão seja sempre relativo ao da tensão de uma amostra contendo apenas água (equivalente a amostra de álcool com 100% de adulteração), dessa forma eliminam-se possíveis erros devido a fatores externos que influenciam na variação dos valores de tensões de um dia para outro, possibilitando comparar gráficos de diferentes amostras já que todos terão como uma referência em comum, a saber, a tensão relativa à amostra contendo apenas água.

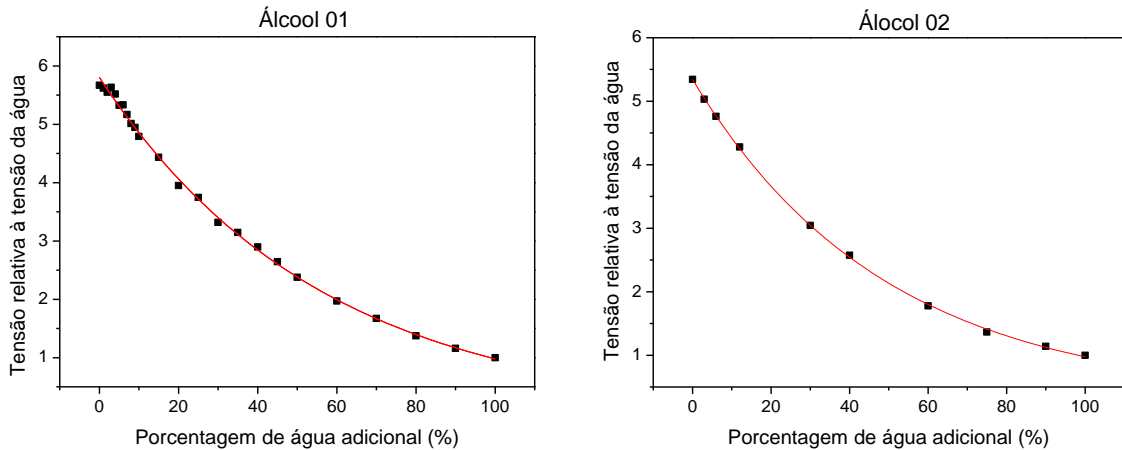


Gráfico 2. Tensão média relativa Vs Percentual de água em Álcool Combustível para os dois álcoois analisados

Graphic 2. Medium relative voltage Vs Water Percentage in Alcohol Fuel for both analyzed alcohol

A curva que melhor ajustou os pontos experimentais de ambos os álcoois, como esperado, também foi um decaimento exponencial de primeira ordem. Entretanto, na equação proposta acrescentou-se à variável independente, uma constante desconhecida (A3) que equivaleria justamente a porcentagem de água contida na amostra original. Buscaram-se novamente os melhores valores para cada parâmetro para que a curva se ajustasse da melhor maneira aos pontos experimentais. As equações ajustadas para os álcoois 01 e 02 foram do tipo:

$$T(p) = A1 + A2 * e^{-\frac{p+A3}{A4}}$$

Álcool 01: $T(p) = 0,00081 + 5,85226 * e^{-\frac{p+0,49935}{56,19337}}$

Valores encontrados para os parâmetros da equação do Álcool 01:

A1 : 0,00081 ± 0,14324

A2 : 5,85226 ± 0,13062

A3 : 0,49935 ± 0,18816

A4 : 56,19337 ± 2,70795

Álcool 02: $T(p) = 0,32388 + 5,07261 * e^{-\frac{p+0,49919}{49,04468}}$

Valores encontrados para os parâmetros da equação do Álcool 02:

A1 : 0,32388 ± 0,05432

A2 : 5,07261 ± 0,04899

A3 : 0,49919 ± 0,11752

A4 : 49,04468 ± 1,24001

Considerando que as amostras de álcool combustível devem conter entre 4 e 4,9% de água em sua composição, podemos considerar que ambos o álcoois apresentam 4,5% de água podendo haver uma variação

correspondente ao valor do parâmetro A3. Como no álcool 01 este parâmetro correspondeu a 0,49935 e no álcool 02 a 0,49919, então pode-se considerar que para ambos há aproximadamente $4,5 \pm 0,5\%$ de água. Portanto há pouca possibilidade de estarem adulterados com volume de água além do limite permitido.

No Gráfico 3 encontram-se as duas curvas de melhor aproximação das amostras Álcool 01 e 02, mostrando que álcoois de postos diferentes podem apresentar diferentes curvas por possuírem características distintas quanto a quantidade relativa dos seus compostos, mas ainda assim apresentarem o mesmo percentual de água na amostra original.

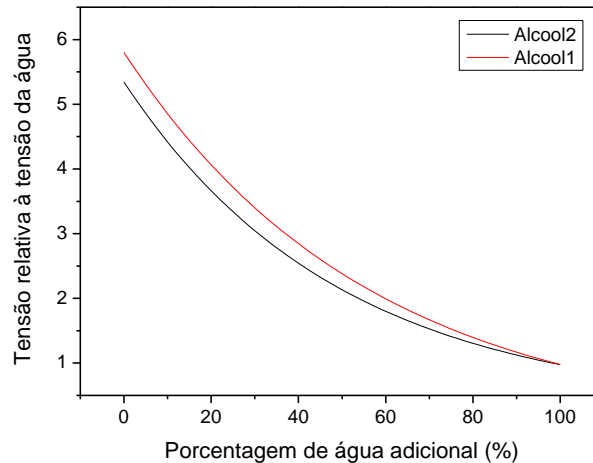


Gráfico 3. Comparação entre as curvas de melhor aproximação, Tensão média relativa Vs Percentual de água em Álcool Combustível, dos álcoois 01 e 02.

Graphic 3. Study between the best approach curves, medium relative voltage Vs Water Percentage in alcohol fuel, of alcohols 01 and 02

A maior dificuldade observada durante este trabalho foi que todo o preparo das amostras e as tomadas de dados foram manuais. O que, além de levar muito tempo para se analisar cada álcool de posto, é um método com um erro relativamente grande, erro esse associado ao preparo das amostras com diferentes porcentagens de água e à tomada de dados visual dos valores da tensão pico a pico. Uma proposta de minimização destas dificuldades encontra-se na figura 2, onde se agrega ao equipamento um sistema de injeção de água automatizado e um agitador magnético para manter a mesma proporção de adulteração em toda a extensão da amostra durante a tomada de dados. Como o multímetro usado tem a capacidade de coletar até 1000 pontos de medição, será possível utilizá-lo para coletar os diferentes valores de tensão enquanto estiver ocorrendo a adulteração da amostra com a injeção automática de água.

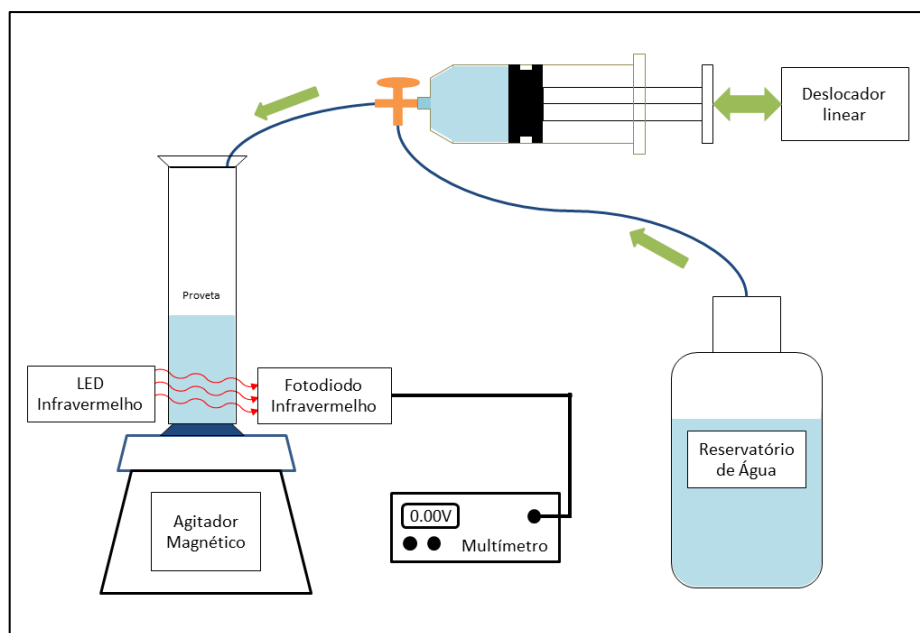


Figura 2. Diagrama esquemático com a proposta de nova montagem.
Figure 2. New assembly proposed schematic diagram.

CONCLUSÃO

Este trabalho trás como um resultado relevante a possibilidade de identificação e quantificação aproximada de adulteração de Álcool Etílico Hidratado Combustível com água usando um equipamento óptico simples de transmissão no NIR, capaz de observar o comportamento da amostra para diferentes porcentagens de água adicionada à ela. Desta curva característica pôde-se estimar o valor de água já contida na amostra original.

Como os álcoois de postos podem conter diferentes proporções entre seus compostos, mesmo dentro das faixas estabelecidas pelas normas da ANP, observou-se que diferentes amostras de álcoois apresentam curvas características distintas e portanto as referências de cada tomada de dados foi a própria amostra original e uma amostra contendo apenas água, que seria o equivalente a uma amostra com 100% de adulteração.

Como o preparo das amostras demandou muito tempo, propôs-se como trabalho futuro um equipamento com coleta de dados e adulterações da amostra executadas pelo próprio equipamento e realizadas de forma simultâneas. Esta otimização do equipamento permitirá uma tomada de dados mais rápida e confiável.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe por me orientar, a equipe do Laboratório de Propriedades Ópticas (Lapo) pelo apoio técnico e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de estudos de Mestrado.

REFERÊNCIAS

SILVA, ADENILTON C. et.al. (2014). Transferência de modelo de classificação para identificação de adulteração em amostras de AEHC. Departamento de Química– Universidade Federal da Paraíba. PB, Brasil.

SILVA, ADENILTON C. (2013). Metodologia analítica para a identificação de não conformidade em amostras de álcool combustível. Dissertação de mestrado. Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba. PB, Brasil.

PORTES, M. N. et.al.(2013). Análise da qualidade do álcool combustível: Uma proposta de aprendizagem. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triangulo Mineiro – Triangulo. MG, Brasil.

FIGUEIREDO, MONIQUE K-K et. al. (2012). Biofuel ethanol adulteration detection using an ultrasonic measurement method. Laboratory of Ultrasound (Labus). RJ, Brasil.

FIGUEIREDO, MONIQUE K-K et. al. (2011). Sensibility of hydrous ethanol adulteration detection using ultrasonic parameters validated in a metrological base. Laboratory of Ultrasound (Labus). RJ, Brasil.

PETROBRAS (2014). Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico. N° FISPQ: BR0029. Álcool Etílico Hidratado e Combustível.

ANP. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. Resolução ANP N° 36, de 6.12.2005. Disponível em: <<http://anp.gov.br/>>. Acesso em: 25/04/2014.

ANP. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. Resolução ANP N° 7, de 9.2.2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 25/04/2014.