

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DARLAN CARVALHO DE SOUZA

**SENSOR CAPACITIVO PARA MONITORAMENTO DO TEOR DE ÁLCOOL
ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL (AEAC) EM AMOSTRAS DE GASOLINA
COMERCIAL**

São Luís
2013

DARLAN CARVALHO DE SOUZA

**SENSOR CAPACITIVO PARA MONITORAMENTO DO TEOR DE ÁLCOOL
ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL (AEAC) EM AMOSTRAS DE GASOLINA
COMERCIAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

São Luís
2013

Souza, Darlan Carvalho de

Sensor capacitivo para monitoramento do teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) em amostras de gasolina comercial / Darlan Carvalho de Souza. – São Luís, 2013.
93 f.

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientador: Fernando Carvalho Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Gasolina comercial. 2. Álcool Etílico Anidro Combustível - monitoramento. 3. Constante Dielétrica. 4. Sensor capacitivo. I. Título

CDU 62-631.2/.4

DARLAN CARVALHO DE SOUZA

**SENSOR CAPACITIVO PARA MONITORAMENTO DO TEOR DE ÁLCOOL
ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL (AEAC) EM AMOSTRAS DE GASOLINA
COMERCIAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 12/ julho/ 2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva (Orientador)
Departamento de Química (UFMA)

Prof. Dr. Adailton Pereira Maciel
Departamento de Química – UFMA

Prof. Dr. Antonio Carlos Sales Vasconcelos
Departamento de Elétrica Eletrônica - IFMA

A minha família, pelo incentivo e apoio constante.

A minha querida amiga de tantas jornadas Jaqueline de Jesus, exemplo de humildade, perseverança e superação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre nos surpreender com sua infinita bondade.

Aos meus queridos pais, Luiz Vaz e Marilene Carvalho, por toda a base sólida que deram pra formação da minha personalidade.

A minha esposa Carla, pelo companheirismo e apoio a minha formação profissional.

Aos meus filhos, Luiz Felipe e Mariana, por seus belos sorrisos que me revigoram diariamente.

As minhas queridas irmãs Darlene e Darcilene, por sempre estarem presentes nos momentos alegres ou difíceis.

A minha madrinha Ana Lima, por sua preocupação e conselhos de sempre.

A minha queridíssima sogra Ana Terly, pela consideração e amizade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, pelo norte dado a pesquisa.

Ao Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel, que desde o primeiro momento, sempre esteve disponível para discutir e emitir sugestões importantes acerca da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Sales Vasconcelos, por suas sugestões sempre valiosas.

Ao Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio, pelos grandiosos momentos de discussão e ao Prof. Dr. Thomas Bonierbale, exemplo de humildade, respeito e profissionalismo.

Ao Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo (LAPQAP – UFMA), em especial a Glene Henrique, pelas caracterizações dos combustíveis.

A Granel Química Ltda, em especial a Marcelo Fernando Araújo, pelo fornecimento das amostras de combustíveis para a pesquisa.

Ao Núcleo de Combustível, Catálise e Ambiental (NCCA), em especial ao companheiro de turma Inocêncio Neto.

A Central de Energia e Ambiente: Prof. Sávio, Jaqueline de Jesus, Christian Diniz, Johardson Penha, Arthur Jesse e Rosane Melo, pelos inúmeros momentos agradáveis.

E finalmente, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez.”

George Bernard Shaw

RESUMO

Vários são os casos de não conformidade da gasolina comercial, principalmente pelo excesso de etanol, ou ainda pela adição de água ou solventes leves como thinner e aguarrás. O uso de gasolina não conforme, a curto e longo prazo, traz diversos problemas para o consumidor, para o veículo e ao meio ambiente. No presente trabalho estudou-se a qualidade da gasolina tipo C, comercializada nos postos revendedores de combustível, no que diz respeito à concentração de álcool etílico anidro combustível (AEAC). Análises estas, realizadas através de medidas de constante dielétrica (permissividade relativa) utilizando sensor capacitivo. Misturas de gasolina A e AEAC foram preparadas nas concentrações de 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 e 30% de AEAC, sendo suas constantes dielétricas medidas nas frequências de 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 kHz. Utilizando tratamento estatístico verificou-se que a frequência de 0,6 kHz apresentou resultados mais significativos para leitura de AEAC das misturas preparadas. Nessa mesma frequência, amostras comerciais de gasolina e amostras de gasolinas não conformes contaminadas com gasolina A e AEAC foram submetidas à análise. As mesmas amostras foram submetidas à análise pelo método de referência, o Teste da Proveta. Os resultados obtidos mostram que, no nível de confiança de 95%, não há diferença significativa entre os dois métodos. Medidas de massas específicas também foram realizadas com as misturas gasolina A e AEAC (16 a 30%) para modelamento de curva de calibração com finalidade de determinar o teor de AEAC e posterior comparação com os resultados oriundos da constante dielétrica e do teste da proveta, entretanto, o método não se mostrou eficiente para análise das amostras de gasolina comercial e amostras de gasolinas não conformes analisadas.

Palavras-chave: Gasolina comercial. Álcool Etílico Anidro Combustível. Constante dielétrica. Sensor capacitivo.

ABSTRACT

During several years, adulterated gasoline has been commercialized across all Brazil. Often such product has higher alcohol content, water traces or organic solvents insertion (e.g. paint thinner and/or turpentine). The use of nonconforming gasoline, in the short and long terms, has several problems for consumers, for the vehicle and the environment. Thus, this work aims to propose a low cost technique for analyzing gasoline blends, in relation to its oxygenated addition. Both capacitance and dielectric constant (relative permittivity) were determined by means of a high precision LCR-meter, using a metal concentric sensor. Therefore, gasoline blends were prepared by adding 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 and 30% of AEAF to the initial petroleum-based fuel and their dielectric constants were measured at frequencies of 0.3, 0.4, 0.5 and 0.6 kHz. The same samples were analyzed by the reference method, the Test Tube Test. According to statistical modeling, the frequency of 0.6 kHz showed the most significant results for all samples. The results show that at 95% confidence level, there is no significant difference between the two methods, indicating a good correlation between the proposed method and then standard one. However, when the density was used as evaluating parameter, instead of dielectric constant, for the same samples, a substantial discrepancy of the obtained values were observe, suggest a low sensibility of such methodology.

Keywords: Commercial gasoline. Anhydrous Ethyl Alcohol Fuel. Dielectric constant.
Metal concentric sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Índices de não conformidade: (a) Brasil e (b) Maranhão.	31
Figura 2 - (a) Moléculas polares orientadas aleatoriamente na ausência de um campo elétrico externo. (b) Moléculas polares orientadas alinhadas parcialmente na presença de um campo elétrico externo.	37
Figura 3 – Representação esquemática do processo de polarização.	38
Figura 4 - (a) Forças impostas (torque) agindo sobre um dipolo elétrico devido a um campo elétrico. (b) Alinhamento final do dipolo como o campo.	38
Figura 5 - (a) Sem campo elétrico aplicado e (b) com campo elétrico aplicado.	39
Figura 6 – Estrutura da molécula de água isolada em equilíbrio geométrico.	40
Figura 7 - Polarização versus frequência	42
Figura 8 – Capacitor de placas paralelas: elementos construtivos e simbologia.....	43
Figura 9 - Estrutura do sistema capacitivo: (a) Ponte LCR com pontas de testes conectadas ao sensor capacitivo acoplado a base para o frasco (b) detalhes do sensor capacitivo.....	50
Figura 10 - Variação da constante dielétrica do AEAC em função da frequência.	54
Figura 11 - Variação da constante dielétrica das gasolinas tipo A em função da frequência.....	57
Figura 12 - Variação da constante dielétrica de GA/AEAC 20% em função da frequência.....	58
Figura 13 - Variação da constante dielétrica de GA/AEAC na frequência de 0,3 kHz: modelos linear e quadrático.	61
Figura 14 - Variação da constante dielétrica de GA/AEAC na frequência de 0,4 kHz: modelos linear e quadrático.	62
Figura 15 - Variação da constante dielétrica de GA/AEAC na frequência de 0,5 kHz: modelos linear e quadrático.	63
Figura 16 - Variação da constante dielétrica de GA/AEAC na frequência de 0,6 kHz: modelos.....	64
Figura 17 - Gráficos da distribuição dos resíduos para as constantes dielétricas contra as concentrações de AEAC na frequência 0,6 kHz: (a) linear e (b) quadrática.	69
Figura 18 – Resultado do teor de AEAC na gasolina C dos postos revendedores. ..	71

Figura 19 – Resultado do teor de AEAC na simulação de amostras não conformes de gasolina C através de constante dielétrica e teste da proveta	73
Figura 20 – Variação da massa específica das misturas gasolinas A/AEAC: (a) modelo linear e (b) modelo quadrático	75
Figura 21 – Gráficos da distribuição dos resíduos para a massa específica contra as concentrações de AEAC: (a) linear e (b) quadrática	77
Figura 22 – Resultado do teor de AEAC na gasolina C dos postos revendedores ...	79
Figura 23 - Resultado do teor de AEAC na simulação de amostras não conformes de gasolina C através de constante dielétrica, teste da proveta e massa específica.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características aproximadas dos hidrocarbonetos do petróleo.....	20
Tabela 2 - Principais constituintes da gasolina e seus processos de obtenção	25
Tabela 3 - Resultados dos índices de não conformidade dos principais combustíveis comercializados no Brasil e Maranhão.....	30
Tabela 4 - Constante dielétrica de alguns materiais.....	36
Tabela 5 - Resultados da caracterização da gasolina tipo A utilizada no prepara das misturas.....	52
Tabela 6 - Resultados da caracterização do AEAC	53
Tabela 7 - Valores das constantes dielétricas do AEAC em diversas frequências....	53
Tabela 8 - Valores das constantes dielétricas de gasolinas tipo A.....	55
Tabela 9 - Resultados do teste F para os valores das constantes dielétricas das gasolinas tipo A testadas	57
Tabela 10 - Valores das constantes dielétricas da mistura gasolina A/AEAC 20% nas frequências de 0,1 a 2,0 kHz.....	59
Tabela 11 - Valores das constantes dielétricas de GA/AEAC.	60
Tabela 12 - Curvas de calibração e coeficientes de determinação de GA/AEAC.	65
Tabela 13 - Resultados da análise de variâncias das constantes dielétricas de GA/AEAC.	65
Tabela 14 - Comparação dos valores de F calculado e F ajuste em relação aos F tabelado.	68
Tabela 15 - Resultado da Análise do teor de AEAC das amostras de gasolinas tipo C, obtidas nos postos combustíveis, para o modelo quadrático da frequência de 0,6 kHz.	70
Tabela 16 - Resultado comparativo das análises dos teores de AEAC (%) das gasolinas tipo C, obtidas nos postos combustíveis, usando o método do sensor capacitivo e o teste da proveta.....	70
Tabela 17 - Valores dos teores de AEAC (%) em simulação de amostras não conformes utilizando o sensor capacitivo e o teste da proveta.	72
Tabela 18 - Valores das massas específicas das misturas de gasolina A/AEAC.....	74
Tabela 19 – Curvas de calibração e coeficientes de determinação dos valores de massas específicas das amostras GA/AEAC.....	76
Tabela 20 – Resultado da análise de variância das massas específicas das amostras GA/AEAC.	76
Tabela 21 – Resultado da análise do teor de AEAC nas amostras de gasolina tipo C, obtidas nos postos combustíveis, para os modelos linear e quadrático.	78

Tabela 22 – Valores dos teores de AEAC (%) das gasolinas tipo C, obtidas nos postos combustíveis, usando as massas específicas e o teste da proveta.....	79
Tabela 23 – Resultado do tratamento estatístico para as gasolinas tipo C, obtidas nos postos combustíveis, usando o método da massa específica e o teste da proveta.	80
Tabela 24 – Valores dos teores de AEAC (%) em simulação de amostras não conformes utilizando o método da massa específica e o teste da proveta.	81
Tabela 25 – Resultado do tratamento estatístico para a simulação de amostras não conformes, usando o método da massa específica e o teste da proveta	82

LISTA DE SIGLAS

AEAC – Álcool Etílico Anidro Combustível
AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível
ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM - American Society for Testing and Materials
CIMA - Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool
CPT - Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da ANP
GA – Gasolina A (Lote 1)
GA2 - Gasolina A (Lote 2)
GA3 - Gasolina A (Lote 3)
GC1 – Gasolina C (Posto 1)
GC2 – Gasolina C (Posto 2)
GC3 – Gasolina C (Posto 3)
GC4 – Gasolina C (Posto 4)
GC5 – Gasolina C (Posto 5)
IAD – Índice Antidetonante
LCR – Indutância, Capacitância e Resistência
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MON – Número de Octano Motor
PFE – Ponto Final de Ebulição
PMC - Programa de Marcação de Solventes
PMQC – Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis
PMQL - Programa de Monitoramento da Qualidade dos Lubrificantes
PROÁLCOOL - Programa Nacional do Álcool
SNA - Sociedade Nacional de Agricultura
S1 – Amostra não conforme 1
S2 – Amostra não conforme 2
S3 – Amostra não conforme 3
S4 – Amostra não conforme 4
S5 – Amostra não conforme 5
x = Teor de AEAC (%)
k = Constante dielétrica (Permissividade relativa)
 ρ = Massa específica (g.cm^{-3})

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	GASOLINA	20
2.1.1	Tipos de Gasolinas.....	22
2.1.2	Composição Química da Gasolina.....	24
2.2	ESPECIFICAÇÕES DA GASOLINA.....	27
2.2.1	Não Conformidade da Gasolina	27
2.2.2	Métodos de Análise da Gasolina.....	31
2.3	ÁLCOOL ETÍLICO COMBUSTÍVEL	33
2.4	CAPACITORES E DIELÉTRICOS.....	35
2.4.1	Dielétricos	35
2.4.2	Visão Atômica de Dielétricos.....	37
2.4.3	Polarização de Dielétricos.....	38
2.4.4	Efeitos da Frequência Sobre a Constante Dielétrica.....	41
2.4.5	Capacitância	42
2.4.6	Trabalhos Realizados com Sensores em Combustíveis	44
3	OBJETIVOS.....	46
3.1	GERAL	46
3.2	ESPECÍFICOS	46
4	METODOLOGIA	47
4.1	REAGENTES	47
4.2	EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E VIDRARIAS.....	47
4.3	PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS	48
4.3.1	Preparo das Soluções GA/AEAC	48
4.3.2	Obtenção das Amostras de Gasolina.....	48
4.4	MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA (PERMISSIVIDADE RELATIVA)	49
4.5	MEDIDAS DE MASSA ESPECÍFICA	50
4.6	TRATAMENTO ESTATÍSTICO	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS.....	52

5.1.1 Gasolina A.....	52
5.1.2 Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)	53
5.2 CONSTANTE DIELÉTRICA DO ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL (AEAC)	53
5.3 CONSTANTES DIELÉTRICAS DAS GASOLINAS TIPO A.....	55
5.4 CONSTANTES DIELÉTRICAS DA AMOSTRA DE GASOLINA A CONTAMINADA COM 20% DE AEAC	58
5.5 CONSTANTES DIELÉTRICAS DA GASOLINA A CONTAMINADA COM AEAC (16 A 30%)	59
5.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS DAS CONSTANTES DIELÉTRICAS	65
5.7 AVALIAÇÃO DO MÉTODO DA CONSTANTE DIELÉTRICA	69
5.8 SIMULAÇÃO DE NÃO CONFORMIDADE EM GASOLINA C	72
5.9 MASSAS ESPECÍFICAS DAS GASOLINAS CONTAMINADAS COM AEAC	74
5.10 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS DA MASSA ESPECÍFICA ..	76
5.11 AVALIAÇÃO DO MÉTODO DA MASSA ESPECÍFICA	78
5.12 SIMULAÇÃO DE NÃO CONFORMIDADE DA GASOLINA C	80
6 CONCLUSÕES.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
Anexo 1.....	90
Anexo 2.....	92
Anexo 3.....	93

1 INTRODUÇÃO

Gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos – parafinas, olefinas, compostos cíclicos e aromáticos. Esta mistura de hidrocarbonetos determina suas propriedades físicas e características de desempenho do motor (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012). Além disso, a gasolina pode apresentar também em sua composição compostos nitrogenados, sulfurosos e metálicos, dependendo da origem do petróleo.

Infelizmente, para prejuízos dos consumidores, há no país vários casos de não conformidade de gasolina tipo C. Principalmente pelo excesso de etanol anidro ou hidratado ou pela adição descontrolada de solvente leves como solvente de borracha, aguarrás, thinners, dentre outros. Além disso, as oscilações de preço do etanol no mercado brasileiro e o preço atrativo com que estes solventes podem ser obtidos contribuem para que tais produtos sejam utilizados como agentes adulterantes da gasolina comercial.

O consumo de gasolina não conforme a curto e longo prazo traz diversas consequências, e a primeira delas é percebida no veículo. Além de o veículo perder desempenho e, conseqüentemente, consumir mais combustível, o consumidor pode ser obrigado a gastar ainda mais com assistência técnica, já que esta gasolina representa um risco para o bom funcionamento do carro.

Ademais, o uso contínuo de combustível não conforme pode causar diversos outros problemas, como: corrosão no sistema de injeção eletrônica; entupimento da bomba de gasolina localizada no tanque e depósito de resíduo na parte interna do motor; ressecamento prematuro das peças de borracha, causado pelo excesso de solventes; diminuição da octanagem do combustível.

Além da ação sobre o veículo, o uso extensivo de combustível não conforme afeta o meio ambiente, uma vez que a combustão torna-se irregular, resultando na emissão de compostos como NO_x e SO_x, (causadores de chuva ácida) e CO (altamente asfixiante) (TAKESHITA, 2006).

O Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes alerta ainda para os riscos a saúde de motoristas, frentistas e demais pessoas. A gasolina não conforme produz mais resíduos, mais poluição, e alguns desses produtos clandestinos podem ser considerados agentes cancerígenos, representando riscos para a saúde de motoristas, frentistas e demais pessoas.

E finalmente, pode-se citar a sonegação de impostos a União, que representa uma preocupação do setor. De acordo com Maciel (2011), o ICMS está fixado em 25% do produto, o que significaria, em média, R\$ 0,58/L de álcool e R\$ 0,71/L de gasolina. Portanto, se há a sonegação, o revendedor ganha mais dinheiro e se torna um concorrente desleal, com preços abaixo do mercado.

A fim de evitar a irregularidade, a ANP estabelece constantemente ações e roteiros da fiscalização. Se for percebida adulteração no combustível comercializado num posto revendedor, são tomadas medidas como autuação, lacre da bomba, fechamento do posto e, após o término do processo administrativo, aplicação de multa, que pode ser de R\$ 20 mil a R\$ 5 milhões, conforme a Lei nº 9847/99.

Na maioria dos países, a logística existente para produção e comercialização de combustíveis está adaptada ao mercado de misturas gasolina/AEAC, exceto para a verificação da qualidade do combustível, o que sempre vai exigir o desenvolvimento de novos sensores, robustos e baratos para ser instalados nas estações de serviço ou no tanque de veículos automotores (ZANELLI *et al*, 2010).

No Brasil, a referência para determinação do teor de AEAC na gasolina comercial é o teste da proveta (método NBR 13992). Entretanto, este teste possui algumas limitações, como baixa resolução, suscetível interpretação de leitura das escalas da proveta, erros de paralaxe e não detecção de outros solventes que não seja o AEAC (ZUCCHINI *et al*, 2008; TAKESHITA *et al*, 2008; POSSETTI, 2009).

Sob este ponto de vista, sensores capacitivos são dispositivos muito atrativos porque, em geral, com a mediação de uma ponte LCR e frequência ajustada para cada analito, traduzem a concentração de AEAC e outros solventes na gasolina comercial por meio da constante dielétrica (permissividade relativa) das misturas. De acordo com Oseev *et al* (2013), o desenvolvimento de sensores é fato desejado na aplicação como sistema “in-line” em tempo real de medição para determinar as propriedades da gasolina. Neste perfil o sensor capacitivo apresenta essa característica, além de ser robusto, também pode ser usado em sistema com alta temperatura e pressão.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a obtenção de parâmetros indicadores sobre a qualidade da gasolina tipo C, comercializada nos postos revendedores, no que diz respeito ao teor de AEAC. Análises estas, realizadas por meio de medidas de constante dielétrica (permissividade relativa) utilizando sensor capacitivo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O petróleo pode ser considerado uma mistura de hidrocarbonetos, de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012). O petróleo bruto, em seu estado natural - comumente acompanhado por quantidades variáveis de outras substâncias, tais como água, matéria inorgânica e gases dissolvidos – não pode ser aproveitado de forma prática para outros fins que não o de fornecimento de energia por combustão, porém sua composição química, rica em hidrocarbonetos de grande heterogeneidade molecular, abre caminhos para usos industriais especializados e sofisticados, como o exigido pelos modernos motores de combustão interna (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012).

Os principais grupos componentes dos óleos são hidrocarbonetos saturados (parafinas, isoparafinas, naftenos), aromáticos, resinas e asfaltenos. As parafinas normais representam, normalmente, 15 a 20% do petróleo, contudo, pode variar entre 3 e 35%. Há ainda, outros constituintes como metais, sais de ácidos orgânicos e compostos orgânicos contendo outros elementos como nitrogênio, oxigênio e enxofre (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).

Dependendo da proporção de hidrocarbonetos em sua composição, o petróleo se mostra mais adequado para a produção de um ou outro derivado, sendo este um ponto fundamental para a formação da carga de entrada de uma refinaria, conforme a demanda do seu mercado focal (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012). Para a produção de uma gasolina de boa qualidade, um petróleo com predominância de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos se mostra mais favorável a essa exigência. Por outro lado, um petróleo com predominância de hidrocarbonetos parafínicos não é indicado diretamente para tal produção, pois algumas etapas de desparafinação se fazem necessárias para esse fim. Na Tabela 1 podem ser vistas as características de petróleo adequadas para alguns de seus derivados.

Tabela 1 - Características aproximadas dos hidrocarbonetos do petróleo.

Classe de hidrocarbonetos	Composição	Produção	Teor de enxofre	Outras características
Parafínica (óleos leves)	> 75% em parafinas	QAV, diesel e lubrificantes (boa qualidade), gasolina (má qualidade).	Baixo	Densidade abaixo de 0,85 g.cm ⁻³ . Teor de resinas e asfaltenos abaixo de 10%. Viscosidade baixa.
Parafínica-naftênica	50 – 70% parafinas, > 20% naftênicos		Menos de 1%	Teor de resinas e asfaltenos: 5 – 15%. Teor de naftênicos: 20 – 40%.
Naftênica	> 70% naftênicos	Lubrificantes, asfalto, gasolina (boa qualidade)	Baixo	Origina-se da alteração bioquímica de óleos parafínicos e naftênicos.
Aromática intermediária (pesados)	> 50% aromáticos	Solventes, gasolina (excelente qualidade), QAV, diesel, lubrificantes (péssima qualidade).	Alto (acima de 1%)	Alta densidade (acima de 0,85). Teor de resinas e asfaltenos: 10 – 30%.
Aromática – naftênica	> 35% naftênicos.		Entre 0,4 e 1,0%	Teor de resinas e asfaltenos acima de 25%.
Aromática – asfáltica	> 35% asfaltenos e resinas.		1 a 9% (alto)	Alta viscosidade.

FONTE: Szklo; Uller; Bonfá (2012)

2.1 GASOLINA

Desde 1850 até final do século XIX, o querosene era o principal produto obtido na indústria petrolífera. Tal combustível revolucionou a sociedade ao se tornar a maior fonte de iluminação na América e na Europa, pois para o consumidor, era uma opção evidentemente mais vantajosa, já que, em comparação com os 3 a 10

dólares pagos por galão do óleo de baleia, o galão de querosene custava entre 10 a 25 centavos de dólar (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009). Nesse contexto, a gasolina, que representava inicialmente um subproduto do refino do querosene, era geralmente incinerada em tanques, pois ainda não tinha seu valor ainda reconhecido no mercado de combustíveis.

O desenvolvimento do motor do ciclo Otto (motor de combustão interna), por Nicolaus Otto, em 1876, e a entrada em linha de produção do primeiro motor Ford, em 1908, representaram o marco para o crescimento da indústria do automóvel, que gerou um aumento da produção de gasolina e o conseqüente desenvolvimento do seu refino (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).

Em 1900 apenas 8000 carros foram registrados em todo território dos Estados Unidos, doze anos depois, este número subiu para 900.000 registros, o que deixava evidente que o mercado para a gasolina tornara-se gigantesco.

A gasolina teve importância capital nos rumos da primeira guerra mundial, quando, em 1917, os Estados Unidos entraram na disputa munidos de uma arma inédita, cuja eficácia estava relacionada diretamente à revolução do petróleo. Em 1916, os primeiros tanques foram enviados aos campos de batalha; caminhões passaram a ser o meio de transporte de tropas e aviões evoluíram de simples objeto de curiosidade a produtos de alta tecnologia. Em um ano e meio de guerra, os Estados Unidos enviaram 15.000 aviões para frente de batalha. Neste contexto, os combustíveis fósseis foram decisivos para a vitória dos aliados frente a investidas da Tríplice Aliança (Itália, Império Austro-Húngaro e Alemanha) (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009).

Em 1937, foi implantado comercialmente o craqueamento catalítico, processo que proporciona um maior rendimento no manufaturamento de gasolina de alta octanagem. Este processo recebeu grandes investimentos durante a segunda guerra mundial, pois foi utilizado para produzir gasolina de aviação (TAKESHITA, 2006). Em 1949, com a implantação do processo de reforma catalítica, começou-se a produzir uma gasolina de octanagem mais elevada. Hoje a gasolina é cuidadosamente formulada através de uma mistura de hidrocarbonetos e aditivos especiais que conferem propriedades para o combustível a fim de obter o desempenho ideal para os motores de combustão interna (LEE *et al.*, 2011).

Em relação ao mercado de distribuição de gasolina no Brasil, este é caracterizado por empresas que compram a gasolina das refinarias, cabendo a elas

realizarem os procedimentos necessários para a adequação dos combustíveis para a comercialização, ou seja, adição de 20% de álcool etílico anidro, na gasolina tipo A, transformando-a na gasolina do tipo C, que após este processo vendem o combustível para os postos de revenda. Com um total de 51%, a região sudeste é a que possui o maior número de distribuidoras, ou seja, mais da metade do mercado nacional de distribuição de combustíveis, gerando uma grande concentração geográfica em relação à produção, já que as regiões sul, centro-oeste, nordeste e norte possuem 49% do mercado (AYRES; FREITAS, 2008).

O mercado nacional se caracteriza por grupos revendedores que se filiam a alguma bandeira (empresa produtora), ou postos com liberdade de escolha de compra de combustíveis de qualquer distribuidora, denominados “*postos de bandeira branca*”. A bandeira de um posto nada mais é que a marca de uma distribuidora (com exceção da bandeira branca). Possuir uma “bandeira” significa que o posto só deve comprar combustível daquela distribuidora (os postos da Petrobrás, por exemplo, só compram gasolina da Petrobrás Distribuidora). O posto com “bandeira branca” pode comprar gasolina de qualquer empresa (BRUNNI, 2005; AYRES; FREITAS, 2008).

Os postos vinculados a alguma distribuidora (“postos de bandeira colorida”) representam 61% do mercado nacional brasileiro, ao passo que, “postos de bandeira branca” representam 39%. O fato dos postos de bandeira branca não terem fidelidade à determinada distribuidora torna suas escolhas mais liberais, assim cabendo à ANP a responsabilidade de fiscalização da qualidade e dos preços dos combustíveis, garantindo a conformidade da gasolina e um preço de mercado justo ao consumidor final (AYRES; FREITAS, 2008).

2.1.1 Tipos de Gasolinas

Os tipos de gasolinas são oferecidos de acordo com as principais características de projeto dos motores, como taxa de compressão, sistema de injeção do combustível e outras variáveis que afetem a temperatura e pressão dentro do motor.

2.1.1.1 Gasolina A ou padrão

Esta gasolina se constitui a base para obtenção de todas as outras revendidas nos postos combustíveis e não é comercializada nessas condições ao consumidor final. É produzida pelas refinarias de petróleo e diretamente entregue às companhias distribuidoras. Não possui álcool etílico anidro combustível (AEAC) em sua composição (MELLO, 2008).

Em território brasileiro, a ANP autoriza ao consumidor final para uso automotivo, quatro tipos de gasolina: gasolina C, gasolina aditivada, gasolina premium e gasolina podium.

2.1.1.2 Gasolina tipo C

É a gasolina comum que se encontra disponível no mercado, sendo comercializada nos postos revendedores e utilizada nos veículos automotivos. Apresenta índice antidetonante (IAD) = 87, e possui 1000 ppm de teor de enxofre. Esta gasolina é preparada pelas próprias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à gasolina tipo A, no próprio caminhão-tanque, antes de chegar aos postos combustíveis. Como não recebe nenhum tipo corante, possui a coloração natural das gasolinas (incolor a amarelada) (MELLO, 2008).

2.1.1.3 Gasolina aditivada

Esta gasolina possui a mesma octanagem da gasolina comum (IAD = 87 e teor de enxofre 1000 ppm), todavia, tem a vantagem de receber, em sua composição, aditivos detergentes-dispersantes com a finalidade de manter limpo o sistema de combustão, os bicos injetores e as válvulas do motor. Assim, para diferenciá-la visualmente da gasolina comum, recebe um corante que a deixa com a tonalidade esverdeada. A gasolina aditivada pode ser utilizada em qualquer veículo movido à gasolina, especialmente os equipados com sistema de injeção eletrônica (MELLO, 2008).

2.1.1.4 Gasolina Premium

É uma gasolina que apresenta uma formulação especial. Tem maior octanagem e, portanto, maior resistência à detonação que a gasolina comum (gasolina tipo C Premium: 91 mínimo e gasolina tipo C comum: 87 em média). Foi desenvolvida para atender os veículos nacionais e importados com altas taxas de compressão e alto desempenho que tenham a recomendação do fabricante de utilizar um combustível com elevada resistência à detonação. É, também, menos poluente que a gasolina comum (gasolina tipo C Premium: 500 ppm e gasolina tipo C comum: 1000 ppm) (LOBO, 2002).

2.1.1.5 Gasolina Podium

A Gasolina Podium possui IAD igual a 95, superior aos das gasolinas comum C, aditivada e Premium, proporcionando assim, melhor aproveitamento da potência do motor e melhor desempenho nas retomadas de velocidade. Esta gasolina contém detergentes/dispersantes que mantêm limpo todo sistema de combustão (bicos injetores, válvulas de injeção etc.). Também apresenta teor de álcool anidro, conforme legislação vigente, entretanto é menos poluente, apresentando teor de enxofre = 30 ppm (97% menor que o da gasolina comum). Devido ao corante adicionado ao AEAC para coibir fraudes, esta gasolina apresenta tonalidade levemente alaranjada. Pode ser utilizada em qualquer veículo movido à gasolina, especialmente aqueles que possuem motores de alto desempenho e/ou requeiram combustível com octanagem elevada (TAKESHITA, 2006).

2.1.2 Composição Química da Gasolina

Gasolina é um combustível constituído, em sua grande maioria por hidrocarbonetos - em proporções que dependem do petróleo e processo de produção utilizado - e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Estes hidrocarbonetos são, em geral, mais 'leves' do que aqueles que compõem o óleo

diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (normalmente de 4 a 12 átomos de carbono). Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações. Ademais, pode receber ainda adição de outros compostos como etanol, tolueno, além de outros aditivos especiais com fins específicos, entre os quais podemos citar antioxidantes, antidetonantes, detergentes, anticongelantes, desativadores de metal, corantes, entre outros. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220 °C (DIAS *et al.*, 2007).

A formulação da gasolina provém de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como nafta leve (produto obtido a partir da destilação direta do petróleo), nafta craqueada que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (de um processo que produz isoparafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas), dentre outros. A Tabela 2 apresenta seus principais constituintes, bem como suas propriedades e processos de obtenção.

Tabela 2 - Principais constituintes da gasolina e seus processos de obtenção

CONSTITUINTES	PROCESSO DE OBTENÇÃO	FAIXA DE EBULIÇÃO (C°)	ÍNDICE DE OCTANO MOTOR (CLEAR)
Butano	destilação e processos de transformação	0	101
Isopentano	destilação, processos de transformação, isomerização	27	75
Nafta alquilada	alquilação	40 - 150	90 - 100
Nafta leve de destilação	destilação	30 - 120	50 - 65
Nafta pesada de destilação	destilação	90 - 220	40 - 50
Nafta hidrocraqueada	hidrocraqueamento	40 - 220	80 - 85
Nafta craqueada cataliticamente	craqueamento catalítico	40 - 220	78 - 80
Nafta polímera	polimerização de olefinas	60 - 220	80 - 100

Continuação da Tabela 2

Nafta craqueada termicamente	Craqueamento térmico	30 - 150	70 - 76
Nafta reformada	Reforma catalítica	40 - 220	80 - 85

FONTE: Takeshita (2006).

Com o aumento da poluição causada pelos gases provenientes da queima da gasolina, a partir da década de 1970 foram concentrados esforços, em todo o mundo, para diminuir o problema. As entidades governamentais de proteção ao meio ambiente estabeleceram limites para emissão dos principais poluentes: CO (monóxido de carbono), HC (hidrocarbonetos não queimados), NO_x (óxidos de nitrogênio), SO_x (óxidos de enxofre) e MP (materiais particulados). Estas limitações, cada vez mais severas, obrigaram os fabricantes de veículos a aprimorarem os projetos de seus motores e implantar dispositivos especiais para reduzir os poluentes, os conversores catalíticos. (MELLO, 2008; GUARIEIRO, 2011).

Dentre os possíveis poluentes emitidos na queima de combustíveis veiculares pode-se destacar o chumbo. A utilização do chumbo como aditivo da gasolina foi banida em muitos países devido a sua toxicidade, mas alguns países substituíram o chumbo da gasolina por compostos aromáticos ou alquilados ramificados, que também podem causar problemas, especialmente quando emitidos por veículos com sistemas de exaustão sem catalisadores. Como resultado da eliminação do chumbo da gasolina, em muitos países (incluindo o Brasil em 1985) houve diminuição nas quantidades de chumbo na troposfera. O chumbo pode afetar a saúde humana de diversas formas, como, por exemplo, alterar o nível de algumas enzimas, acarretar problemas renais, ser carcinogênico, entre outros (GUARIEIRO, 2011).

Dessa forma, tornou-se necessária a eliminação dos derivados de chumbo da gasolina, já que esse metal também envenena os catalisadores utilizados, além de ser danoso ao meio ambiente. A composição da gasolina sofreu novas alterações, já que era preciso manter a octanagem elevada sem usar CTE ou CTM (chumbotetraetila e chumbotetrametila). Os teores de olefinas e aromáticos foram aumentados. Novos aditivos surgiram, como o MTBE (éter metiltercbutila), o ETBE (éter etiltercbutila), o TBA (álcool tercbutílico) e o MMT (metil pentadienil manganês tricarbonila) (MELLO, 2008).

2.2 ESPECIFICAÇÕES DA GASOLINA

A especificação brasileira para toda gasolina automotiva comercializada em território nacional é estabelecida, atualmente, pela portaria ANP nº 309 de 27 de dezembro de 2001, com base no Regulamento Técnico nº 5/2001.

O percentual obrigatório de adição de etanol anidro à gasolina foi estabelecido pelo artigo 9º da Lei 8723/1993 (Lei de Redução da Emissão de Poluentes.) Pela norma, esse valor da mistura pode ser fixado entre 18 e 25% (Anexo 1). As alterações no percentual são determinadas pelo Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA), integrado pelos ministérios da Agricultura, Fazenda, Minas e Energia e do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. O CIMA, presidido pelo ministro da agricultura, foi criado com a função deliberativa sobre as políticas públicas para o setor sucroalcooleiro, de acordo com o decreto nº 3.546, de 17 de julho de 2000 (MUNIZ, 2011).

A percentagem de AEAC atualmente adicionado à gasolina é definida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento através da Portaria MAPA nº 105, de 28/02/2013, que entrou em vigor a partir de 01/05/2013, e que dispõe sobre a adição de AEAC à gasolina, fixando em 25% com variação de 1% o percentual obrigatório, conforme a Resolução nº 1, de 28/02/2013, do CIMA. Entretanto, faz-se importante frisar que por conta do período realizado, o presente trabalho tem como base o disposto na Portaria MAPA nº 678 de 31/08/2011, que entrou em vigor a partir de 01/10/2011, que fixa em 20%, com variação de 1%, o percentual obrigatório de AEAC adicionado à gasolina C, de acordo com a resolução CIMA nº 1, de 31/08/2011.

2.2.1 Não Conformidade da Gasolina

A não conformidade da gasolina comercializada nos postos combustíveis pode acontecer por diversos fatores, como excesso de álcool anidro ou hidratado, adição de compostos orgânicos leves, tais como solvente de borracha, refinados e aguarrás, ou ainda pela adição de espécies mais pesadas, tais como tolueno, benzeno, xileno, dentre outros.

A adição de AEAC na gasolina em quantidades superiores à estabelecida pela ANP é uma das principais práticas de adulteração da gasolina C, sendo que em alguns casos, fiscais deste órgão já detectaram postos comercializando gasolina com até 70% de etanol anidro, cuja adição excessiva causa intensas mudanças nas propriedades físico-químicas do combustível, levando a um aumento do número de octanagem, variação na massa específica e pressão de vapor, além de transformações da curva de destilação (TAKESHITA, 2006).

De acordo com o estabelecido no art. 8.º da Resolução ANP n.º 09, de 07/03/2007, qualquer consumidor ao abastecer o seu veículo, pode solicitar a realização de um ensaio de imiscibilidade química, “teste da proveta”, no sentido de constatar possíveis fraudes com a gasolina comercializada (DIAS *et al.*, 2007).

No ano de 2007, na Grande São Paulo, diversas operações de fiscalização flagraram uma enorme quantidade de postos vendendo gasolina adulterada. A principal irregularidade encontrada foi a adição de álcool anidro acima do permitido. Foram encontradas amostras com teor acima de 50% de álcool quando o permitido era 23% e inúmeros postos foram lacrados (MENDONÇA, 2008).

Em 2012, a ANP totalizou 4001 autuações, dentre estas, 2691 a revendedores de combustíveis, e dentre estes, 602 autuações referentes a combustíveis fora de especificação. Em dezembro deste mesmo ano, 1,9% dos combustíveis líquidos no país apresentou problemas de não conformidade, ou seja, aproximadamente 2 L em cada 100 L. O etanol liderou a quantidade de combustível apreendido, com 765.220 L. Em segundo lugar, aparece a gasolina C, com 565.387 L, seguida por 482.224 litros de diesel, 230.005 L de lubrificantes, 77.008 L de gasolina aditivada e 66.809 L de querosene de aviação (ANP, 2013; O ESTADO DO MARANHÃO, 2013).

No veículo, a adulteração de combustíveis pode causar: resíduos em bicos injetores e válvulas, perda de potência, aumento de consumo, resíduos sobre as velas de ignição, resíduos na câmara de combustão e batida de pino, devido à utilização de combustível de baixa octanagem. Outro problema relacionado à prática fraudulenta é a elevação da poluição ambiental, causado pela combustão de elementos nocivos presentes nos produtos adulterantes, levando à diminuição da qualidade do ar e conseqüentemente prejuízos à saúde humana.

Os solventes mais utilizados para adulteração de gasolina são produzidos nas refinarias e polos petroquímicos, com exceção do AEAC que é produzido a partir da

fermentação de cana-de-açúcar em destilarias. Os solventes derivados do processamento do petróleo podem ser alifáticos ou aromáticos e são indispensáveis para a cadeia produtiva de diversos segmentos industriais como: fabricação de plásticos, resinas, borracha, adesivo, vernizes, tintas, defensivos agrícolas, cosméticos, detergentes, produtos de higiene e limpeza, extração de óleos vegetais, entre outras inúmeras aplicações (NASCIMENTO, 2008).

Um dos grandes fatores que incentivam a não conformidade é a grande diferença de preço dos adulterantes em relação ao da gasolina, e a facilidade na aquisição dos mesmos, que não possuindo restrição e controle mais eficaz quanto a sua venda, contribuem para agravar a sonegação de impostos e a adulteração da gasolina. Além disso, devido a sua alta solubilidade na gasolina, os adulterantes são dificilmente detectáveis por simples inspeção visual. Dados da ANP indicam que 30% de solvente e 30% de álcool a mais, em um litro de gasolina, aumentam em mais de 500% as margens de lucro do revendedor ou da distribuidora (NASCIMENTO, 2008).

Com o objetivo de coibir essa prática ilícita e proteger os interesses dos consumidores quanto à qualidade dos derivados de petróleo comercializados em todo o território brasileiro, além de promover a cultura da qualidade dos combustíveis junto à população, a ANP mantém dois programas para monitorar regularmente a conformidade da gasolina, etanol, óleo diesel e óleos lubrificantes: o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos (PMQC) e o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Lubrificantes (PMQL). Pode-se dizer que os resultados obtidos nesses programas se constituem em importante ferramenta norteadora para fiscalização da ANP e também de órgãos parceiros como Ministério Público, PROCON e Secretarias de Fazenda conveniadas (ANP, 2012).

O PMQC, regulamentado pela Resolução ANP nº 8, de 9 de fevereiro de 2011, acompanha os indicadores gerais da qualidade dos combustíveis comercializados no país com a finalidade de identificar a existência de produtos que não atendem às especificações técnicas determinadas pela ANP. Mensalmente são coletadas mais de 21 mil amostras de gasolina, etanol hidratado combustível e diesel em postos revendedores escolhidos por sorteio. As amostras são analisadas em relação a diversos parâmetros técnicos no Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da ANP (CPT, localizado em Brasília) e nos 22 laboratórios de

universidades e instituições de pesquisa contratados pela Agência, sendo seus resultados posteriormente enviados ao Escritório Central da Agência, no Rio de Janeiro. Como resultado destas ações, os índices de não conformidade dos combustíveis vêm caindo nitidamente (ANP, 2012).

No Brasil, em um total de 8.108 amostras de gasolinas analisadas em abril de 2013, foram encontradas 128 não conformidades, gerando um percentual de 1,6% de amostras não conformes. No Maranhão, em um total de 654 amostras de gasolinas analisadas entre fevereiro e abril de 2013, foram encontradas 9 não conformidades, gerando um percentual de 1,4% de amostras não conformes. Os dados obtidos para a gasolina, óleo diesel e etanol constam na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados dos índices de não conformidade dos principais combustíveis comercializados no Brasil e Maranhão

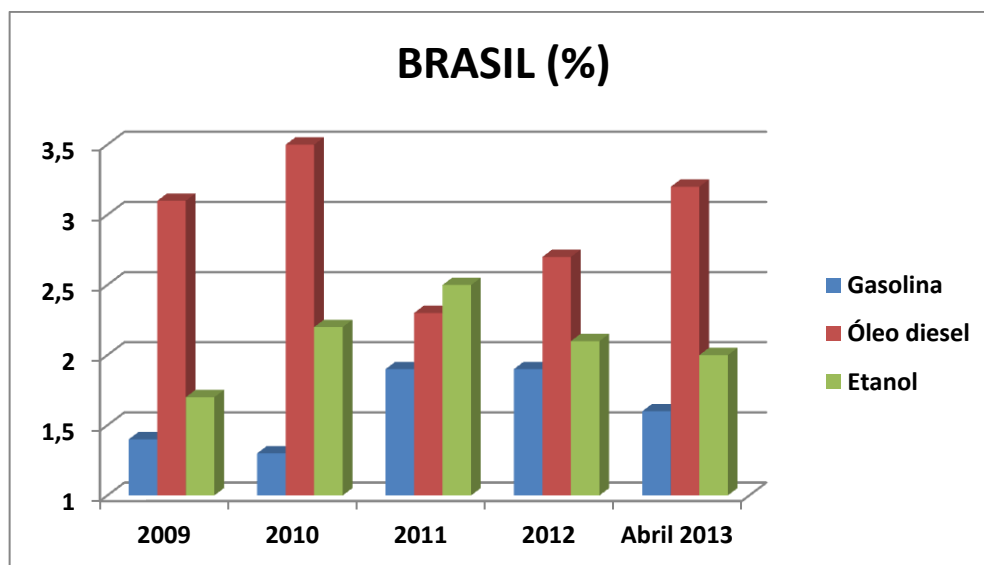
BRASIL											
PERÍODO	2009		2010		2011		2012		Abril 2013		
PRODUTOS	NT	NC	NT	NC	NT	NC	NT	NC	NT	NC	%
Gasolina	74.934	1.012	85.161	1.094	97.048	1.821	87.045	1.622	8.108	128	1,6
Óleo diesel	67.535	2.065	78.209	2.847	91.022	2.074	83.496	2.266	7.889	256	3,2
Etanol	41.350	702	44.486	966	48.645	1.199	42.843	902	4.007	82	2,0
MARANHÃO											
PERÍODO	2009		2010		2011		2012		Fev. a Abril 2013		
PRODUTOS	NT	NC	NT	NC	NT	NC	NT	NC	NT	NC	%
Gasolina	1.568	24	1.657	25	1.988	74	1.783	13	654	9	1,4
Óleo diesel	1.568	19	1.657	24	1.988	14	1.783	21	651	50	7,7
Etanol	787	34	835	32	980	51	775	38	257	19	7,4

FONTE: ANP, dados de 2009 a abril de 2013.

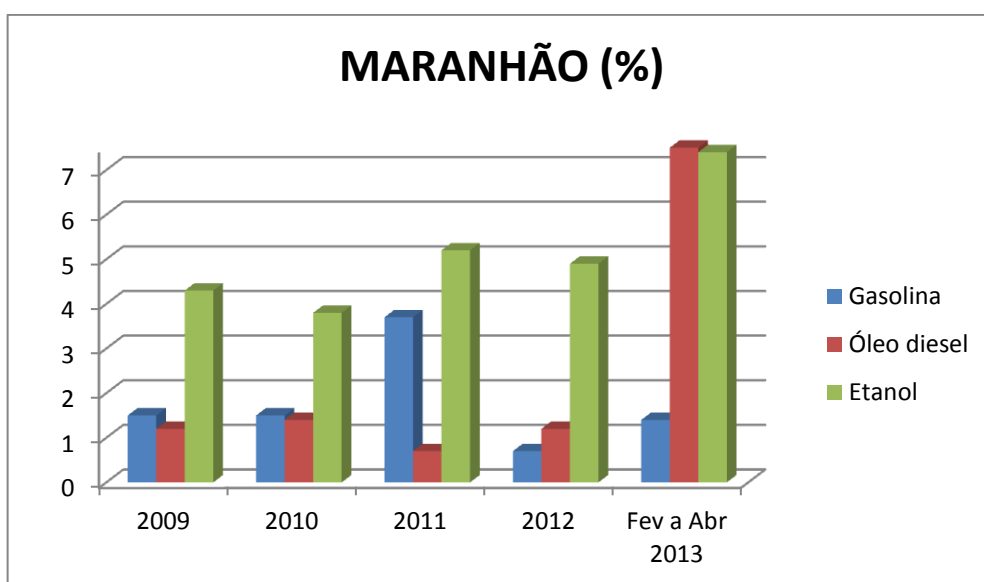
LEGENDA: NT= Número total de amostras coletadas; NC= Número de amostras não conformes de acordo com as especificações da ANP.

OBS.: Cada amostra analisada pode conter uma ou mais não conformidades.

A gasolina, o diesel e o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) apresentam escala de produção significativamente maior que as dos demais combustíveis, e por este motivo eles são considerados os principais combustíveis comercializados no Brasil. Os gráficos da Figura 1 mostram mais claramente a evolução dos níveis de adulteração dos principais combustíveis comercializados no Brasil e no Maranhão.



(a)



(b)

Figura 1 - Índices de não conformidade: (a) Brasil e (b) Maranhão.

FONTE: Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos Brasileiros da ANP (Abril 2013).

2.2.2 Métodos de Análise da Gasolina

Apesar de fiscalizações constantes, a gasolina vendida no Brasil tem sido tema frequente na mídia devido ao elevado número de casos de adulteração que ocorre no país. A ANP detecta anualmente de 1 a 3% de adulterações nas amostras coletadas, o que é um índice alto considerando o tamanho do mercado brasileiro (OZAKI, 2010). Com tanta repercussão, são muitos os consumidores preocupados

com a qualidade deste combustível, no entanto, pesquisadores de várias universidades brasileiras desempenham importante papel de realizar diversos testes no sentido de verificar se a gasolina comercializada nos postos combustíveis encontra-se condizente com as especificações estabelecidas pela ANP.

Os processos seguem uma série de normas técnicas definidas pela ANP. A densidade é um forte indício sobre a qualidade do combustível. Enquanto que a gasolina padrão tem uma densidade de cerca de $0,75 \text{ g.mL}^{-1}$, a gasolina adulterada apresenta, em geral, uma densidade menor, devido à adição de compostos orgânicos menos densos (TAKESHITA, 2006).

Em relação a adição de etanol, a legislação atual estabelece que o limite de seja de 25% na gasolina com variação de 1% em volume. Este etanol deve ser anidro, já que a gasolina deve ser isenta de água. No Brasil, a determinação do teor de etanol na gasolina é realizada de acordo com a NBR 13992, com base na extração com solvente, por meio de uma solução aquosa de NaCl adicionada à amostra. O teor alcoólico, % (v/v), na amostra é determinado pela diferença entre os volumes final e inicial de água, após a fase de separação (ALEME, 2009).

A cromatografia a gás é outro método para análise mais detalhada da gasolina. Consiste em um processo no qual a amostra a ser analisada, depois de injetada no cromatógrafo, é vaporizada e transportada por uma corrente de gás inerte, normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio através de uma fina coluna metálica preenchida com material adsorvente. Os compostos mais voláteis e de menor peso molecular passam inicialmente pela coluna, e são detectados pelo detector que, no caso, é um detector de ionização de chama (CG-FID). Pela cromatografia a gás é possível observar a adulteração de combustíveis, sendo os vários componentes da amostra separados e os resultados da análise expressos por um gráfico denominado cromatograma. Cada componente na mistura aparece como um pico no cromatograma, e a altura e área deste pico são proporcionais à concentração do componente na mistura (CÔCCO, 2008).

Apesar de muito eficiente, a análise de gasolina por CG-FID requer a comparação entre o cromatograma da amostra com outras de amostra padrão (custo elevado). Caso isto não seja possível, faz-se necessário o uso de outros métodos capazes de identificar quimicamente um composto estranho, a exemplo de espectrômetro de massa (TAKESHITA, 2006).

A espectrometria de massa, aliado a técnica da cromatografia gasosa, possibilita a caracterização pontual de cada espécie presente. Para tanto, no espectrômetro de massa a amostra é bombardeada com um feixe de elétrons, promovendo a ionização e fragmentação das moléculas. Estes íons são contados e computados em função de sua massa atômica (HARRIS, 2012).

2.3 ÁLCOOL ETÍLICO COMBUSTÍVEL

Efetivamente, a utilização de etanol como combustível para veículos automotores remonta ao desenvolvimento inicial do automóvel, há um século. Henry Ford projetou seu primeiro automóvel (Modelo T) para funcionar tanto a gasolina quanto etanol puro. Em 1923 teve início um programa de experimentação do etanol puro como combustível para os motores do ciclo Otto no Instituto Nacional de Tecnologia. Nos primeiros anos da história do automóvel, o uso do etanol como combustível não foi tão acentuado. Para os proprietários das usinas de açúcar, o álcool era ainda um subproduto, e existiam apenas pequenas destilarias de álcool hidratado, o que elevava o preço do produto. Após 1930, com a modernização industrial, a implantação de destilarias para a produção de álcool anidro foi financiada. O interesse de intensificar a produção de álcool tinha uma dupla finalidade: utilizá-lo como combustível e tornar possível a transformação dos excedentes de açúcar. Desde então, a produção de etanol vem aumentando e tornando-se cada vez mais acessível, devido à avançada tecnologia de produção e disponibilidade da biomassa (CORREIA, 2007; OZSEZEN; CANAKCI, 2011).

Os primeiros usos práticos do etanol no Brasil datam do início do século XX, quando as primeiras tentativas para uso de álcool em veículos foram realizadas pela Sociedade Nacional de Agricultura (SNA). Todavia somente nos anos 1970, com a crise do petróleo, que o Brasil passou a usar maciçamente o etanol como combustível. Neste período, o aumento excessivo do preço do petróleo e a elevação das cotas de importação, levaram o governo a buscar alternativas, entre as quais a instituição do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), possibilitando a expansão da produção de álcool com finalidade de uso carburante puro ou em mistura à gasolina e também a indústria química.

Na segunda metade da década de 1980, com a diminuição do preço do petróleo e a falta de subsídio do governo ao álcool, ocorreu uma forte retração no consumo desse combustível. Atualmente, fatores como a preocupação com o meio ambiente e a possível escassez de combustíveis fósseis levaram a um novo interesse pelo etanol (MARCOCCIA, 2007). Além disso, o lançamento no Brasil dos veículos *flex fuel* em escala comercial, em 2003, proporcionou ao setor sucroenergético a retomada do crescimento e dos investimentos que estavam adormecidos desde a crise do Proálcool na década de 1980. De acordo com dados disponibilizados pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) em 2012, três anos após o lançamento dos primeiros modelos *flex*, as vendas atingiram, aproximadamente, 80% do total de veículos leves comercializados no país e, em 2011, a frota total de veículos bicombustíveis ultrapassou a marca de 50%, conforme estimativas realizadas pela União da Indústria de Cana-de-açúcar naquele ano (DUAILIBE, 2012).

Estima-se que a demanda atual do mundo por esse combustível seja de cerca de 120 bilhões de litros, sendo os Estados Unidos da América (EUA), o Brasil e a União Europeia (UE) os maiores demandantes com 57, 27 e 22 bilhões de litros, respectivamente. É necessário frisar que somente o Brasil adiciona mais de 10% de álcool à gasolina (limite entre 20% e 25%) como aditivo oxigenante deste produto (TÁVORA, 2011).

Em território brasileiro é utilizado dois tipos de álcool etílico combustível:

- ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL (AEAC) – Adicionado à gasolina A para obtenção dos diversos tipos de gasolina C;
- ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO COMBUSTÍVEL (AEHC) – Não é usado na formulação da gasolina C, sendo indicado para utilização como combustível em motores de combustão interna de ignição por centelha (Takeshita, 2006).

O uso do AEAC adicionado à gasolina serve para aumentar a octanagem e reduzir as emissões de poluentes à atmosfera. Nos EUA, por exemplo, desde que o uso de MTBE (éter metil terc-butílico) como aditivo foi vetado, devido ao fato de comprometer a qualidade da água subterrânea, o etanol foi escolhido como a principal alternativa (FERREIRA *et al.*, 2004).

As especificações do AEAC e do AEHC constam no Anexo 2, com base no Regulamento Técnico n.º 7/2005 da Resolução ANP n.º 36, de 06/12/2005:

2.4 CAPACITORES E DIELÉTRICOS

2.4.1 Dielétricos

Os materiais dielétricos são caracterizados pela habilidade de armazenar carga elétrica (elevada capacitância) e suas respostas inertes em relação a um campo elétrico, isto é, variação da capacitância, características de perda, resistência a isolamentos, força dielétrica, taxa de envelhecimento e dependência da temperatura em relação às propriedades mencionadas (SALMAZO; ALVES; NOBRE, 2006).

Quando o espaço entre as placas de um capacitor é ocupado por um dielétrico, material isolante como plásticos, parafina ou óleo mineral, a capacitância aumenta por um fator numérico que é característico do dielétrico, um fato descoberto experimentalmente por Michael Faraday, a qual ele chamou de constante dielétrica do material isolante, representada pela letra grega *kapa* (k) (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2010). A razão para esse aumento é que o campo elétrico entre as placas de um capacitor diminui na presença do dielétrico. Deste modo, para uma determinada carga nas placas, a diferença de potencial V diminui e a capacitância (Q/V) aumenta (TIPLER; MOSCA, 2009).

A constante dielétrica, assim como a densidade ou o calor específico, é uma propriedade do material. Materiais facilmente polarizáveis possuem constantes dielétricas maiores do que as de materiais mais difíceis de polarizar. A Tabela 4 mostra as constantes dielétricas de diferentes materiais isolantes.

Tabela 4 - Constante dielétrica de alguns materiais

Material	Constante dielétrica (k)
Ar (1 atm)	1,00054
Poliestireno	2,6
Papel	3,5
Óleo de transformador	4,5
Pirex	4,7
Mica	5,4
Porcelana	6,5
Silício	12
Etanol	25
Água (20°C)	80,4
Água (25°C)	78,5
Alumina (Al_2O_3)	9
Titanato de Bário ($BaTiO_3$)	1500
Para o vácuo, $k = 1$	

FONTE: Halliday *et. al* (2010).

A capacitância de um capacitor é dada por $C_0 = Q/V_0$, e a capacitância na presença do dielétrico é dada por $C = Q/V$. A carga Q é a mesma nos dois casos e, como V é menor do que V_0 conclui-se que a capacitância C com o dielétrico é maior do que C_0 . Quando o espaço entre as placas se encontra completamente preenchido com o dielétrico, a razão C sobre C_0 , que equivale à razão entre V_0 e V , denomina-se constante dielétrica k do material, que frequentemente é chamada permissividade relativa (ϵ_r). (NAIDU; KAMARAJU, 1996; YOUNG; FREEDMAN, 2009).

$$k = \frac{C}{C_0} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: k é a constante dielétrica e C_0 é capacitância no vácuo.

De acordo com a Norma ABNT NBR 12133 de 1991:

A permissividade relativa (ϵ_r) do ar seco, livre de dióxido de carbono e à pressão atmosférica normalizada é igual a 1,00053, de modo que na prática a capacitância C_a no ar com eletrodos da mesma configuração pode ser normalmente usada no lugar de C_0 para determinar a permissividade ϵ_r com suficiente precisão.

2.4.2 Visão Atômica de Dielétricos

Considerando os aspectos atômicos e moleculares, existem duas possibilidades quando submetemos um dielétrico a um campo elétrico.

No caso de dielétricos polares, como as moléculas de água, os dipolos elétricos, que são permanentes devidos a uma distribuição não uniforme de carga no seu interior, tendem a se alinhar com um campo elétrico externo (Figura 2). Como as moléculas estão constantemente se chocando umas com as outras devido à agitação térmica, o alinhamento não é perfeito, mas tende a aumentar quando o campo elétrico aumenta ou quando a temperatura diminui, já que nesse caso a agitação térmica é menor.

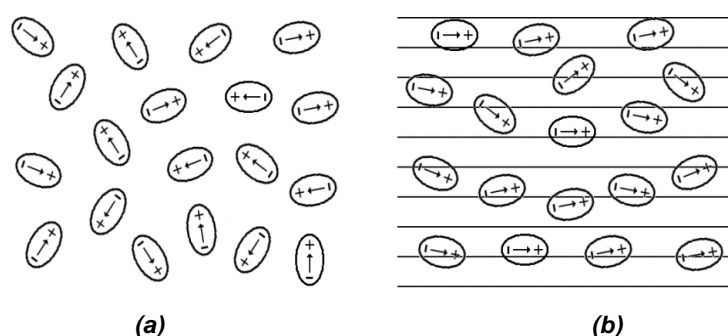


Figura 2 - (a) Moléculas polares orientadas aleatoriamente na ausência de um campo elétrico externo. (b) Moléculas polares orientadas alinhadas parcialmente na presença de um campo elétrico externo.

FONTE: Mendonça (2008)

Em dielétricos apolares, que não apresentam momentos de dipolo elétricos permanentes, as moléculas adquirem momentos dipolares por indução quando são submetidas a um campo elétrico externo, pois este tende a alongar as moléculas, deslocando momentaneamente o centro das cargas negativas em relação ao centro das cargas positivas.

Na Figura 3, (a) mostra um dielétrico apolar sem aplicação de nenhum campo elétrico externo. Em (b), um campo elétrico externo E_0 é aplicado, separando ligeiramente os centros das distribuições positiva e negativa. O resultado é uma acumulação de carga positiva na face direita da placa dielétrica, e de carga negativa na face esquerda. A placa como um todo, permanece eletricamente neutra, não havendo excesso de carga em qualquer elemento de volume no interior do dielétrico. E em (c), as cargas superficiais induzidas aparecem de tal maneira que o campo E' ,

por elas criado, se opõe ao campo externo E_0 . O campo resultante E dentro do dielétrico, que é o vetor soma de E_0 e E' , aponta no mesmo sentido de E_0 , mas tem módulo menor. Deste modo, o efeito do dielétrico é enfraquecer o campo elétrico aplicado dentro do dielétrico (YOUNG; FREEDMAN, 2009; TIPLER; MOSCA, 2009).

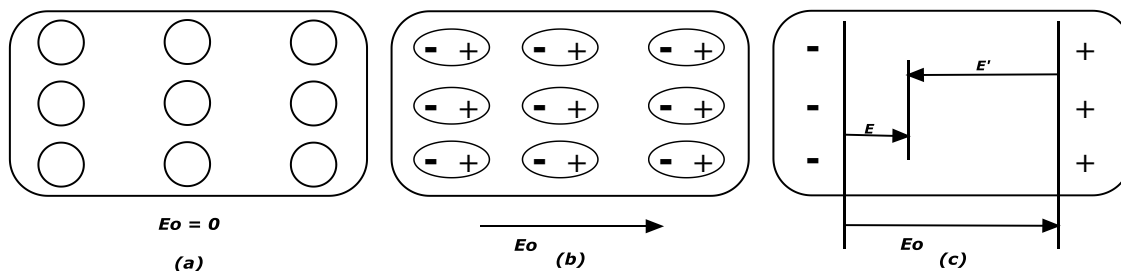


Figura 3 – Representação esquemática do processo de polarização.
 FONTE: Halliday; Resnick & Walker (2010)

2.4.3 Polarização de Dielétricos

Quando um dipolo elétrico é submetido a um campo eletrizado, a extremidade positiva deste dipolo é atraída para a direita, e a negativa para a esquerda, por uma força F (ou torque) que atuará sobre o dipolo para orientá-lo com o campo aplicado, ou seja, o campo elétrico fornece um trabalho ao dipolo para girá-lo até que sua direção e sentido seja os mesmos do campo (Figura 4). Este processo de alinhamento do dipolo é denominado polarização, portanto, podemos dizer que polarização é o alinhamento induzido ou permanente dos momentos de dipolo de moléculas ou átomos por efeito de um campo externo.

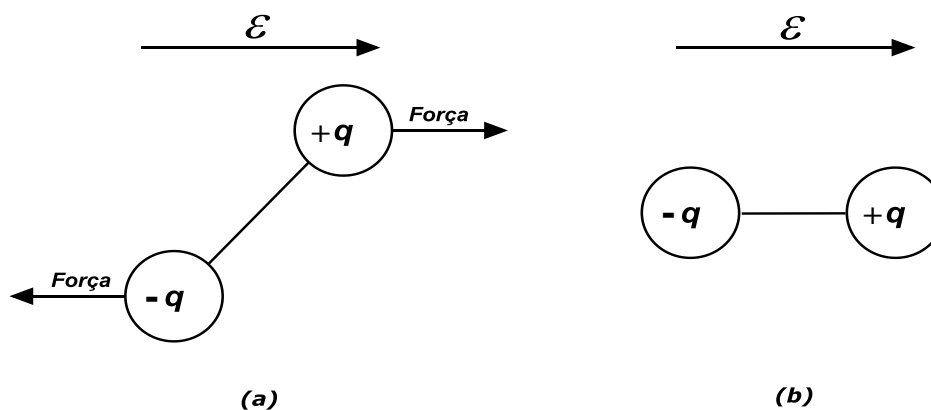


Figura 4 - (a) Forças impostas (torque) agindo sobre um dipolo elétrico devido a um campo elétrico.
 (b) Alinhamento final do dipolo como o campo.
 FONTE: Lira (2011)

Os materiais dielétricos (ou isolantes) podem apresentar quatro tipos de polarizações: eletrônica, iônica, molecular e de cargas espaciais (VASCONCELOS, 2010).

2.4.3.1 Polarização eletrônica

A polarização eletrônica, também conhecida como dipolo induzido ou deslocamento elétrico, é comum para todos os materiais dielétricos. É ocasionado por um ligeiro deslocamento dos elétrons que circundam o núcleo atômico para a direção do eletrodo positivo e, por sua vez o núcleo atômico é ligeiramente deslocado para a direção do eletrodo negativo havendo formação de um pequeno dipolo (Figura 5). A polarização eletrônica é considerada uma polarização rápida, pois a frequência de ressonância está na faixa da luz visível e ultravioleta, em torno de 10^{16} Hz (VASCONCELOS, 2010).

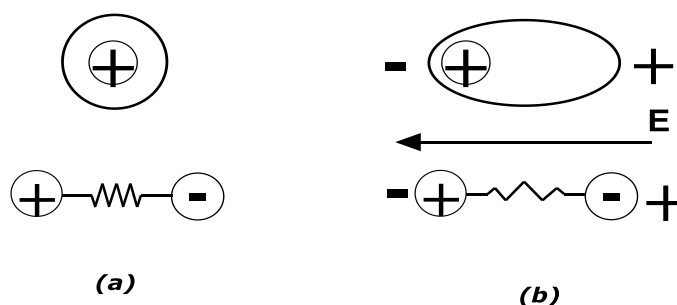


Figura 5 - (a) Sem campo elétrico aplicado e (b) com campo elétrico aplicado.
FONTE: Tipler & Mosca (2009)

2.4.3.2 Polarização iônica

A polarização iônica ou deslocamento iônico é comum em materiais que possuem rede cristalina ocupada por cátions e ânions. Sob a influência de um campo elétrico, os momentos de dipolo são gerados pelo deslocamento dos íons para as respectivas polaridades opostas em relação ao campo. É considerada também uma polarização rápida, apresentando respostas na região do infravermelho, ou seja, da ordem de 10^{13} Hz (SALMAZO; ALVES; NOBRE, 2006; VASCONCELOS, 2010).

2.4.3.3 Polarização molecular

A polarização molecular ou polarização por orientação de dipolos permanentes é um fenômeno que envolve a rotação de moléculas não simétricas pelo campo elétrico aplicado. Existem dois importantes mecanismos para essa polarização. O primeiro é que o campo elétrico aplicado à molécula pode causar uma mudança na distribuição de carga e isso induz um dipolo elétrico que é o responsável pela polarizabilidade de distorção. O segundo é que a molécula de alguns materiais tem momento de dipolo permanente mesmo na ausência de um campo elétrico. Se um campo elétrico é aplicado a esse material a molécula tende a girar alinhando o dipolo a direção do campo o que corresponde a polarização de orientação (VASCONCELOS, 2010).

Devido a sua estrutura não simétrica, as moléculas denominadas polares possuem momento de dipolo elétrico intrínseco, mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Nessas moléculas os centroides das distribuições de carga negativas e positivas estão permanentemente separados por uma determinada distância.

Como exemplo mais simples temos as moléculas diatômicas formadas por átomos diferentes, como o HCl. Para essa molécula o elétron do hidrogênio desloca-se parcialmente em direção à estrutura do Cl, desta forma, resulta em um excesso de carga negativa na extremidade do cloro. Outro exemplo bastante conhecido de molécula polar é a molécula de água, H_2O . Essa molécula tem um momento de dipolo permanente porque é “dobrada” no centro, com os eixos O-H formando um ângulo de $104,45^\circ$ entre si e comprimento da ligação O-H de $0,958 \text{ \AA}$ (Figura 6).

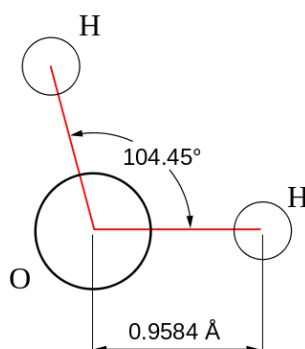


Figura 6 – Estrutura da molécula de água isolada em equilíbrio geométrico.

FONTE: Lavorenti (2002).

Como dito anteriormente, o comportamento de uma substância composta por moléculas polares como dielétricos é notavelmente diferente de uma substância composta de moléculas não polares. Neste último caso, a aplicação de um campo elétrico externo induz um pequeno momento de dipolo em cada molécula. Na substância polar, os dipolos já estão presentes em grande quantidade, porém, na ausência do campo elétrico externo, são orientados aleatoriamente, de modo a não apresentar um momento de dipolo resultante mensurável (SCHMIDT, 2010).

Um campo elétrico externo alinha tais dipolos, fornecendo como efeito macroscópico uma intensa polarização. Como resultado obtém-se uma constante dielétrica muito maior em dielétricos polares que em apolares (SCHMIDT, 2010). A constante dielétrica relativa da água a 20 °C, por exemplo, é 80, enquanto para um líquido típico não polar esse valor se mantém em torno de 2.

2.4.3.4 Polarização de cargas espaciais

Esse tipo de polarização ocorre em dielétricos multifásicos, ou seja, polímeros cristalinos e cerâmicas heterogêneas. Neste caso, quando uma das faces do material possui resistividade muito diferente da outra, um campo elétrico externo aplicado causa um acúmulo de cargas elétricas nas interfaces. Esta região de carga espacial compreende um volume muito maior que o ocupado pela região não homogênea entre si (FUZARI JUNIOR, 2011).

2.4.4 Efeitos da Frequência Sobre a Constante Dielétrica

Na orientação dos dipolos em um dielétrico, há um retardo, tanto na formação dos dipolos induzidos de moléculas apolares quanto no alinhamento dos dipolos permanentes de moléculas polares, pois os dipolos da estrutura necessitam de um tempo para se orientarem no sentido do campo (SARAIVA 1988; SALMAZO; ALVES; NOBRE, 2006).

Se a corrente aplicada é alternada, a polarização do dielétrico será dependente da frequência. Em valores próximos de 10^{13} Hz, o efeito da polarização

decrece, pois o deslocamento iônico inicia-se, elevando a intensidade do campo elétrico, aumentando o fator de perda e contribuindo para a menor constante dielétrica. Em altas frequências, o dipolo será incapaz de seguir o campo (a frequência de oscilação é menor que a frequência do campo), e a contribuição do fator de perda ocorre por meio de deslocamentos iônicos (SALMAZO; ALVES; NOBRE, 2006; EL-NAHASS; FARAG; ABU-SAMAHA; ELESH, 2014).

Em frequências baixas, os quatro tipos de polarizações (eletrônica, iônica, molecular e de cargas espaciais) poderão acompanhar o campo, e em frequências muito altas, apenas a polarização eletrônica consegue acompanhar o campo (Figura 7). Deste modo, a polarização e, conseqüentemente, a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência (MENDONÇA, 2008).

Quanto mais baixa a frequência, maior a polarização e mais alto será o valor da constante dielétrica. Conseqüentemente maior será a capacitância do capacitor preenchido por esse dielétrico. A constante dielétrica também é dependente da temperatura, pois esta interfere na agitação térmica de líquidos e gases (SCHMIDT, 2010).

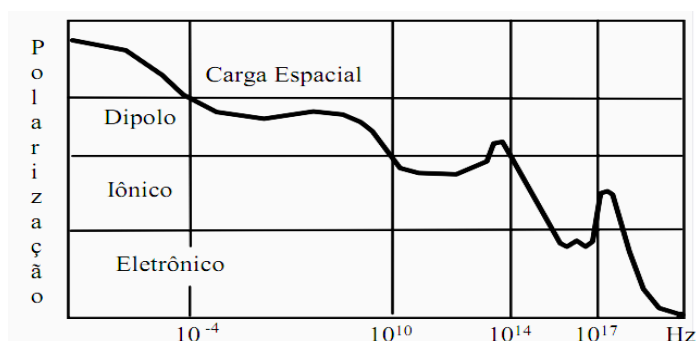


Figura 7 - Polarização versus frequência
Fonte: Salmazo *et al.* (2006)

2.4.5 Capacitância

A Capacitância expressa a habilidade de um sistema de condutores e dielétricos que permite armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático. O dispositivo utilizado em um circuito elétrico para armazenar essa carga é chamado de capacitor (MUSSOI; VILLAÇA, 2000). Um capacitor simples consiste em uma única placa plana composta por dois condutores, ou eletrodos, separados por um material dielétrico, conforme pode ser visto na Figura 8. O

dielétrico deve ser um material puro, pois esta propriedade determina o comportamento elétrico do aparelho (SALMAZO; ALVES; NOBRE, 2006).

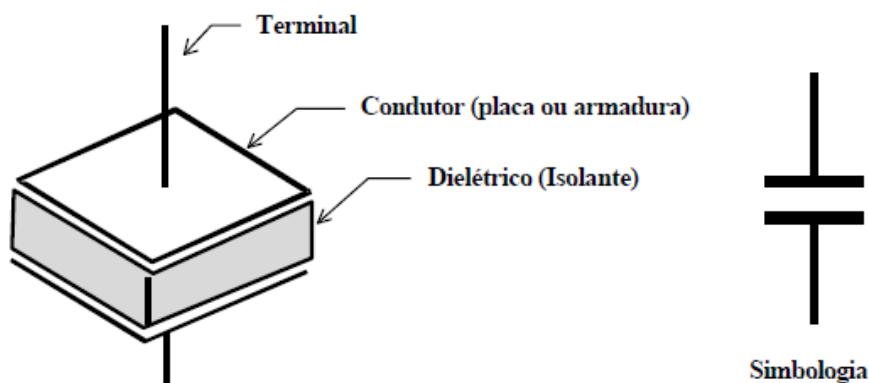


Figura 8 – Capacitor de placas paralelas: elementos construtivos e simbologia
Fonte: Mussoi; Villaça (2000).

A quantidade de carga armazenada na placa de um capacitor é diretamente proporcional à diferença de potencial entre as placas. O quociente entre carga, dada em Coulomb (Q) e a diferença de potencial ou tensão, dada em volts (V) é então uma constante para um determinado capacitor e recebe o nome de capacitância (C) (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2010), conforme mostra a expressão abaixo:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (\text{Equação 2})$$

A unidade de capacitância no Sistema Internacional de Unidades (SI) é Coulomb por volt, que é chamado de farad (F), em homenagem ao experimentalista inglês Michael Faraday (TIPLER; MOSCA, 2009). Dizemos, então, que um dispositivo tem a capacitância de 1 Farad quando uma carga de 1 Coulomb armazenada estabelecer um potencial elétrico de 1 Volt (MUSSOI; VILLAÇA, 2000). O que pode ser definido como:

$$1 \text{ farad} = 1 \text{ F} = 1 \text{ C/V}$$

Um *farad* vem a ser um valor muito grande de capacitância e, portanto, geralmente são usados submúltiplos como o microfarad ($1\mu\text{F} = 10^{-6} \text{ F}$) ou o picofarad ($1\text{pF} = 10^{-12} \text{ F}$) (TIPLER; MOSCA, 2009).

2.4.6 Trabalhos Realizados com sensores para detecção de não conformidade em Combustíveis

Atualmente, diversos pesquisadores vêm desenvolvendo trabalhos baseados em medidas elétricas, no sentido de detectar a não conformidade de gasolina ou outro combustível fóssil.

Nascimento (2008) propôs um fotômetro microcontrolado para análise *screening* de gasolinas utilizando um diodo emitindo luz no infravermelho próximo (*LED-NIR*) como fonte de radiação, um fotorresistor a base de PbSe com detector infravermelho e um microcontrolador como unidade de controle. O instrumento, portátil e microcontrolado, foi aplicado com sucesso na análise *screening* para verificar adulteração por querosene e por solvente de tintas em amostras de gasolina.

Queiroz (2009) apresentou sensores de eletrodos interdigitados depositados sobre substratos de vidro e recobertos com filmes finos de óxido de titânio dopado com prata e quitosana com o objetivo de estudar medidas de capacitância elétrica em função da frequência em misturas de etanol e água. Os resultados mostraram que a formação da dupla camada na interface do líquido com a superfície do sensor contribui de maneira significativa para as capacitâncias dos sensores na região de baixa frequência. Os sensores foram utilizados para compor uma “língua eletrônica” para avaliação de etanol, água e suas misturas. O dispositivo foi capaz de distinguir vários tipos de amostras.

Possetti (2009) Apresentou um estudo sobre a aplicabilidade de uma rede de período longo (LPG) aliado a um transdutor intrínseco à fibra ótica para identificação da conformidade de gasolinas comercializadas no Brasil. O dispositivo foi caracterizado preliminarmente, quanto ao índice de refração de diferentes substâncias. O transdutor foi colocado ainda em contato com amostras de gasolina tipo C, conforme e não conformes à legislação brasileira. Medidas de massas específicas das amostras também foram utilizadas para treinar e testar redes neurais artificiais (RNA). Desse modo, obteve-se um sistema de medição inteligente apto a avaliar a conformidade de gasolinas.

Wiziack *et al.* (2009) elaboraram um conjunto de transdutores baseado em uma matriz de sensores de microbalança de quartzo aliado a um conjunto de capacitores obtidos de um detector de impressões digitais. O conjunto de

transdutores funcionalizado por películas moleculares e poliméricas é utilizado para a estimativa de não conformidades de gasolinas, e em particular para determinar o teor de etanol. Os resultados indicam que o sistema híbrido supera os sensores individuais, mesmo se a quantificação de etanol estiver relacionada com a variabilidade de formulação da gasolina.

Vasconcelos (2010) desenvolveu um protótipo portátil e de baixo custo para monitorar a presença de substâncias contaminantes e a concentração de biodiesel no diesel utilizando medidas de capacitância. O método de espectroscopia de infravermelho foi empregado para validação do método. As amostras de biodiesel/diesel de distribuidoras e postos de combustíveis foram analisadas quanto ao teor das misturas e presenças de substâncias que alteraram a conformidade.

Lee *et al.* (2011) desenvolveram um sensor químico inteligente e portátil baseado em microfibras orgânicas colorimétricas para detecção da não conformidade da gasolina no que tange a adição de diluentes, tolueno e metanol. O método baseia-se monitoração visual da transição de cor azul a vermelho (ou azul a violeta) quando um polidiacetileno conjugado (PDA) é exposto a gasolina fora de conformidade.

Oseev *et al.* (2013) desenvolveram um sensor de cavidade com cristal fônico para determinação em tempo real das propriedades da gasolina no que se refere ao índice de octanagem (RON) e ao teor de etanol anidro. O método baseia-se no espectro de transmissão do sensor preenchido com a mistura gasolina com 10% de etanol e valores de RON 80, 91, 98 e 98. E ainda gasolina com RON 98 e concentrações de etanol entre 0 e 12,5%. A análise mostrou o potencial do sensor para distinguir gasolinas com diferentes índices de octanagem e variações no percentual de etanol, principalmente no intervalo entre 0 e 10%.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Determinar o teor de AEAC em amostras de gasolina comercial por meio da constante dielétrica (permissividade relativa), utilizando um sensor capacitivo acoplado a uma ponte LCR, em comparação com o teste da proveta e massa específica.

3.2 ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral proposto, pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- Analisar o efeito da adição de AEAC em gasolina tipo A na variação da constante dielétrica, na faixa de frequência de 0,1 a 2,0 kHz, fazendo uso do sensor capacitivo;
- Analisar o efeito da adição de AEAC em gasolina tipo A na propriedade de massa específica;
- Desenvolver modelo estatístico que relacione o teor de AEAC com o parâmetro dielétrico e com a massa específica do material;
- Fazer predição sobre teor de AEAC em amostras de gasolina C, comercializadas em postos revendedores de combustíveis, utilizando o método proposto no referido trabalho, e comparação com a massa específica e o método de referência NBR 13992.

4 METODOLOGIA

Nesse capítulo estão relacionados os equipamentos, materiais, reagentes e descrições dos métodos para preparo das misturas, análise das constantes dielétricas de AEAC da gasolina A, gasolina C e gasolinas com diferentes teores de AEAC, realização do teste da proveta e determinação da massa específica.

Os ensaios foram realizados no Laboratório do Núcleo de Combustível, Catálise e Ambiental (NCCA), localizado no Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET) e no Laboratório da Central de Energia, localizado no Prédio da Pós-graduação em Química, Campus do Bacanga (UFMA).

As caracterizações dos combustíveis (AEAC e gasolina) foram realizadas no Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis (LAPQAP), Campus do Bacanga (UFMA).

4.1 REAGENTES

Gasolina A (Granel Química LTDA); Gasolina C (Granel Química LTDA); Gasolina C (Postos combustíveis); Álcool etílico anidro combustível (Granel Química LTDA); Álcool etílico (QUIMEX); Cloreto de sódio (ISO FAR); Acetona (ISO FAR); Hexano (ISO FAR).

4.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Para as caracterizações da gasolina A e do AEAC foram utilizados os seguintes equipamentos: densímetro automático DA645 (KYOTO), destilador atmosférico automático HDA628 (HERZOG), analisador de infravermelho IROX2000 (GRABNER), pHmetro LAB827 (METRON) e condutivímetro DM32 (DIGIMED).

As medidas de capacitância e constante dielétricas das amostras foram obtidas por meio de um sensor capacitivo de cilindros concêntricos (Figura 9) acoplado a uma ponte LCR modelo 816 (GW-INSTTEK);

Para o teste da proveta utilizou-se proveta graduada de 100 mL de acordo com certificado de calibração RBC 3648/11 (Anexo 3).

4.3 PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

4.3.1 Preparo das Soluções GA/AEAC

Considerando a porcentagem de álcool anidro adicionado à gasolina tipo A de 20 ± 1 %, optou-se pelo preparo de soluções com percentuais de AEAC em torno dessa concentração, portanto, as soluções GA/AEAC foram preparadas com frações volumétricas de 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 e 30% de AEAC.

Segundo TAKESHITA (2006), o preparo das misturas de combustíveis deve ser realizado de maneira a evitar perdas por evaporação, erros de dosagem e consequentes erros nas medidas. Portanto, para que essas condições fossem mantidas, o preparo das soluções foi realizado em ambiente refrigerado a 18°C e as vidrarias com as amostras somente abertas para retirada das alíquotas necessárias às adições.

4.3.2 Obtenção das Amostras de Gasolina

A coleta e armazenamento das amostras de gasolina comercial (método NBR 14883) foram realizados de maneira a evitar perdas de compostos voláteis por evaporação mantendo assim as propriedades físico-químicas do combustível. Para recolhimento das amostras nos postos revendedores, usaram-se frascos de vidro âmbar (1L) previamente limpos e secos tomando o cuidado de preencher no máximo 80% de sua capacidade para garantir a homogeneização adequada do combustível. No laboratório, os frascos fechados eram mantidos em ambiente refrigerado em torno de 4°C por no mínimo 24 horas, antes de serem abertos para extração da alíquota necessária para as análises.

As amostras de gasolina A utilizadas para o preparo das misturas foram obtidas diretamente da distribuidora e as condições de coleta e armazenamento foram análogas as da gasolina comercial.

4.4 MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA (PERMISSIVIDADE RELATIVA)

As medidas de constante dielétrica (permissividade relativa) foram realizadas após o preparo das soluções GA/AEAC. Antes de cada análise, estabilizou-se o equipamento fazendo as leituras em circuito aberto e, em seguida, com circuito fechado, no sentido de diminuir possíveis interferências de capacitâncias parasitas geradas pelos cabos e conexões que ligam a ponte LCR à base do sensor capacitivo. Após estabilização, as medidas nas amostras eram realizadas.

Inicialmente, mediu-se o valor da capacitância no ar, ou seja, sem a presença da amostra (C_0). Em seguida, mergulhou-se o sensor capacitivo na amostra, e após um tempo médio de 30 segundos, media-se a capacitância (C). O valor da constante dielétrica (k) ou permissividade relativa (ϵ_r) foi obtido por meio do quociente entre C e C_0 , de acordo com a equação 1.

Para fazer as medidas de capacitância, utilizou-se um sensor capacitivo formado por dois cilindros concêntricos separados por um anel de material isolante ligado a uma ponte LCR (Figura 9). Quando a cavidade entre os tubos cilíndricos do lado de maior comprimento do sensor é preenchida com gasolina, etanol ou amostras GA/AEAC, a capacitância varia de acordo com as características físico-químicas das mesmas (VASCONCELOS, 2009).



(a)



(b)

Figura 9 - Estrutura do sistema capacitivo: (a) Ponte LCR com pontas de testes conectadas ao sensor capacitivo acoplado a base para o frasco (b) detalhes do sensor capacitivo.

Os ensaios foram realizados em triplicatas e os dados foram coletados a temperatura ambiente de $18,0 \pm 1$ °C, no mesmo dia e em local fechado, para que se obtivesse um resultado confiável, visto que a variação de temperatura influencia na leitura do sensor capacitivo e na volatilidade de compostos presentes na gasolina.

4.5 MEDIDAS DE MASSA ESPECÍFICA

A densidade das amostras foi determinada segundo método ASTM D 1298 em densímetro digital Kyoto Eletronics, que fornece densidade relativa 20/4 e massa específica a 20 °C com base na frequência de oscilação das amostras dentro

de um tubo em U. Para tanto, o mesmo foi calibrado utilizando os parâmetros de massas específicas do ar atmosférico e da água destilada, respectivamente, 0,00120 e 0,99819 g.cm⁻³. Por sua vez, os ensaios foram realizados utilizando aproximadamente 5 mL de amostra, em procedimentos de triplicata.

4.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Com o intuito de fazer uma avaliação mais precisa do efeito da variável independente (teor de AEAC), sobre as variáveis dependentes (constante dielétrica e massa específica), fez-se o tratamento estatístico utilizando o programa Statistica versão 11.0 de número AGA206F371407FA-A , que consistiu nas seguintes etapas:

- a) Determinação do coeficiente de determinação (R^2), que fornece uma avaliação mais precisa da linearidade por meio das equações lineares e polinomiais da curva de calibração;
- b) Testes estatísticos F (ajuste e erro puro) com intervalo de confiança de 95%, que avalia se a análise de regressão foi significativa ou não;
- c) Teste de significância do ajuste do modelo, usando como ferramenta a Análise de Variância (ANOVA) para verificação da qualidade do ajuste do modelo.
- d) Análise do perfil do gráfico de resíduos, que é considerado um parâmetro de indicação da falta de ajuste do modelo;
- e) Método estatístico t, com intervalo de confiança de 95%, para comparação dos resultados obtidos pelo modelo proposto (constante dielétrica) com outros métodos utilizados para análise da qualidade da gasolina comercial (no caso, teste da proveta).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS

Esta seção apresenta os resultados referentes à caracterização dos combustíveis utilizados no preparo das amostras para as quais se fez as medidas das constantes dielétricas: gasolina A e álcool etílico anidro combustível (AEAC), conforme procedimentos descritos na metodologia apresentada.

5.1.1 Gasolina A

Na Tabela 5 são fornecidos os resultados referentes à densidade, curvas de destilação, teor de AEAC, octanagem e teor de hidrocarbonetos para a gasolina A.

Em relação à curva de destilação, as temperaturas dos percentuais da gasolina evaporados e do ponto final de ebulição (PFE) estão abaixo do máximo estabelecido na portaria que são de 65, 120, 190 e 220 °C, para 10, 50, 90% e PFE, respectivamente, indicando a conformidade da mesma. O resíduo de 1,1% também se encontra abaixo dos 2% estabelecidos. A análise demonstra que a gasolina não apresenta adição de AEAC, e o número de octano motor (MON) encontra-se no limite mínimo estabelecido, que é 82. Os percentuais de benzeno, aromáticos e olefinas estão abaixo das quantidades máximas estabelecidas, que são 1,2; 57,0 e 38,0%, respectivamente.

Tabela 5 - Resultados da caracterização da gasolina tipo A utilizada no prepara das misturas

Densidade a 20°C (kg. m ⁻³)	Destilação (Temperatura °C)					AEAC (%)	MON
	10%	50%	90%	PFE	Resíduo		
717,1	55,1	85,1	145,5	182,9	1,1	0,0	82,0
Composição de hidrocarbonetos (%)							
Benzeno	Tolueno	m-xileno	o-xileno	p-xileno	Aromáticos	Olefinas	Saturados
0,4	5,1	1,2	0,5	1,2	17,9	6,1	76,1

5.1.2 Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)

Na Tabela 6 são fornecidos os resultados referentes à densidade, pH, condutividade, teor alcoólico e teor de hidrocarbonetos para o AEAC, segundo Regulamento Técnico n.º 7/2005, anexo à Resolução ANP n.º 36, de 06 de dezembro de 2005.

De acordo com a referida portaria, o valor máximo de densidade do AEAC a 20 °C é 791,5 kg.m⁻³, o valor máximo de condutividade elétrica é 500 µS.m⁻¹, o valor mínimo de teor alcoólico é 99,3% e o limite máximo de hidrocarbonetos requerido na importação, distribuição e revenda é 3%. Portanto, o AEAC utilizado nos procedimentos se encontra dentro dos parâmetros estabelecidos pela portaria da ANP.

Tabela 6 - Resultados da caracterização do AEAC

Densidade a 20 °C (kg. m ⁻³)	pH	Condutividade	Teor alcoólico (°INPM)	Teor de hidrocarbonetos (%)
789,4	5,7	224,9	99,9	1,0

5.2 CONSTANTE DIELÉTRICA DO ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL (AEAC)

Na Tabela 7 são mostrados os resultados das medições das constantes dielétricas para o AEAC, nas frequências de 0,1 a 2,0 kHz.

Tabela 7 - Valores das constantes dielétricas do AEAC em diversas frequências

Frequência (kHz)	Constante dielétrica	Frequência (kHz)	Constante dielétrica
0,1	1934,687	1,1	40,487
0,2	553,290	1,2	39,313
0,3	271,480	1,3	36,547
0,4	165,827	1,4	32,960
0,5	114,933	1,5	26,663
0,6	89,703	1,6	35,257
0,7	75,813	1,7	26,317
0,8	62,740	1,8	26,697
0,9	53,913	1,9	24,990
1,0	52,143	2,0	25,413

Percebem-se valores elevados e variações acentuadas de constantes dielétricas entre as frequências 0,1 a 0,3 kHz, o que pode ser justificado pela alta

frequência de oscilação dos dipolos das moléculas em relação ao campo, comprometendo assim as medidas e o limite de detecção. Entre as frequências 0,3 a 0,6 kHz percebem-se variações menos acentuadas, de 22 a 39% aproximadamente, o que demonstra maior estabilidade, garantindo melhor resolução nas medidas e conseqüentemente melhor detecção em contaminações de pequenas proporções de AEAC nas amostras. E, entre 0,7 até 2,0 kHz observam-se variações menores dos valores de constante dielétrica, o que representa também uma boa estabilidade, mas, no entanto, essa característica compromete a detecção do AEAC nas amostras de gasolina. O gráfico da Figura 10 mostra o comportamento das variáveis para tais resultados.

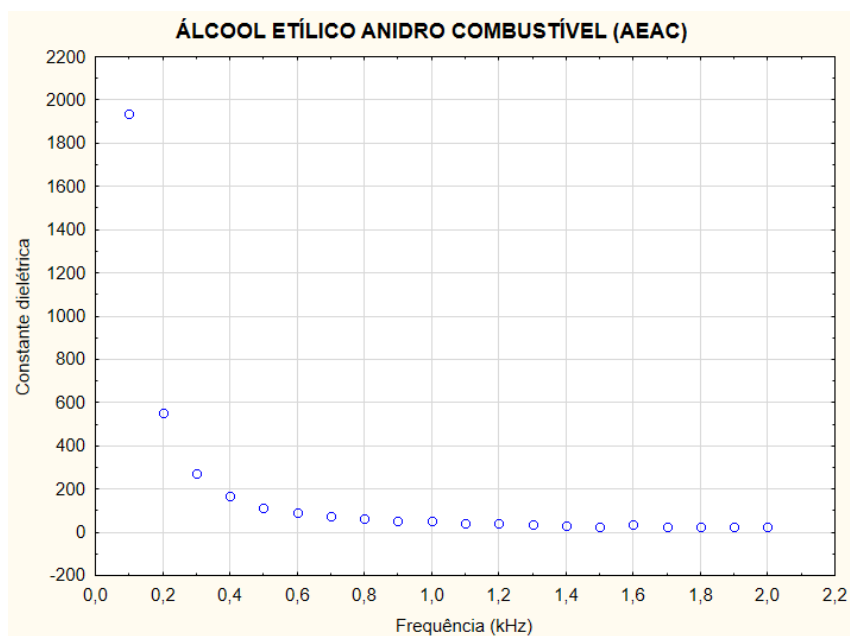


Figura 10 - Variação da constante dielétrica do AEAC em função da frequência.

A análise nos leva a concluir que, quanto maior a frequência, menor é a constante dielétrica, bem como a variação entre seus valores médios. Como a corrente fornecida ao sistema é alternada, a polarização do dielétrico, no caso o AEAC, é dependente da frequência. Em baixas frequências, os quatro tipos de polarização (eletrônica, iônica, molecular e de cargas espaciais) acompanham o campo, e em frequências muito altas, os íons não se deslocam em relação ao campo elétrico, pois a frequência de oscilação dos íons é menor que a frequência do campo, apenas a polarização eletrônica acompanha (SALMAZO; ALVES; NOBRE, 2006). Como no AEAC ocorre a polarização de orientação, suas moléculas acompanham o campo elétrico apenas em frequências muito baixas. Portanto, a

polarização e, por conseguinte a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência.

Com base nessa análise, as frequências na faixa de 0,3 a 0,6 kHz foram escolhidas para que as medidas de constante dielétrica das misturas gasolina A/AEAC fossem realizadas.

5.3 CONSTANTES DIELÉTRICAS DAS GASOLINAS TIPO A

Na tabela 8 são apresentados resultados das constantes dielétricas da gasolina A (GA) utilizada no preparo das misturas em comparação com os resultados de outras duas amostras de gasolinas tipo A (GA2 e GA3), provenientes de diferentes lotes. O objetivo desse teste é identificar se há diferença significativa entre os valores das constantes dielétricas para tais gasolinas e consequentemente verificar se o método de análise com o sensor capacitivo pode ser aplicado para qualquer amostra de gasolina C, independente da gasolina A que a constitui.

Tabela 8 - Valores das constantes dielétricas de gasolinas tipo A.

Frequência (kHz)	GA	GA2	GA3
0,1	1,577	1,620	1,567
0,2	1,663	1,653	1,567
0,3	1,700	1,663	1,890
0,4	1,623	1,640	1,633
0,5	1,647	1,613	1,633
0,6	1,577	1,633	1,583
0,7	1,590	1,653	1,630
0,8	1,620	1,653	1,637
0,9	1,633	1,657	1,750
1,0	1,623	1,637	1,677
1,1	1,633	1,640	1,617
1,2	1,633	1,647	1,650
1,3	1,720	1,667	1,623
1,4	1,653	1,643	1,580
1,5	1,647	1,633	1,633
1,6	1,766	1,660	1,650
1,7	1,627	1,643	1,633
1,8	1,703	1,657	1,613
1,9	1,613	1,680	1,653
2,0	1,643	1,660	1,653

De acordo com Mendonça (2008), a capacitância da mistura tem seus valores relacionados a efeitos de polarização. Todo material dielétrico sofre uma polarização elétrica quando submetido a um campo elétrico. A polarização é menor nos materiais apolares, pois estes têm apenas dipolos induzidos pelo campo. Materiais polares apresentam polarização adicional por conta de seus dipolos permanentes.

Portanto, como a gasolina tipo A é um dielétrico apolar, os resultados mostram baixos valores de constante dielétrica para as amostras analisadas. Além disso, estes são próximos, variando de $k = 1,567$ para a amostra 3 em 0,1 kHz a $k = 1,890$ para a mesma amostra 3 em 0,3 kHz. Observa-se também que quase totalidade das medidas apresentam resultados de $k \approx 1,6$ (Figura 11), levando-nos a inferir que o sensor capacitivo pode ser utilizado em qualquer amostra de gasolina e que esta quando isenta de contaminantes pode ser analisada em qualquer frequência, pois não houve variação significativa, o que nos leva a crer que o fator preponderante para a escolha da faixa de 0,3 a 0,6 kHz para a análise das misturas deve ser o AEAC, que apresentou comportamentos peculiares em cada frequência.

Percebe-se também que para gasolina A do lote 3, na frequência de 0,3 kHz, os valores de constante dielétrica sofrem uma brusca variação ($k \approx 1,9$) em comparação com as demais. Esse comportamento, que nos leva a descartar inicialmente tal frequência para análise do teor de AEAC, pode ser atribuído à presença de harmônicos na corrente elétrica. Harmônicos são correntes ou tensões com frequências múltiplas ímpares da frequência da energia fundamental (60 Hz) e são criados por cargas não lineares que extraem pulsos abruptamente ao invés da maneira senoidal estável, ou dito de outro modo, um sinal contém harmônicos quando ele é deformado em relação a um sinal senoidal (MORENO, 2001).

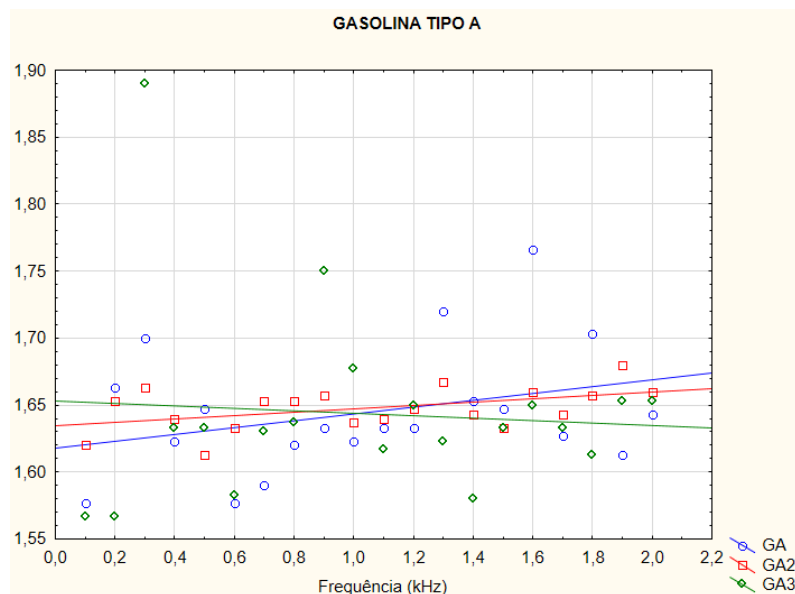


Figura 11 - Variação da constante dielétrica das gasolinas tipo A em função da frequência.

Segundo POCINHO (2009), para comparar médias de duas ou mais populações aplica-se a ANOVA (o teste F), desde que a variável em estudo tenha distribuição normal ou aproximadamente normal. Se F observado for maior igual ao F crítico, para um mesmo nível de significância, considera-se que as médias diferem em função do tratamento, mas se F observado for menor que F crítico, consideram-se as médias iguais, ou seja, para poder-se afirmar que duas ou mais médias populacionais não sejam diferentes ao nível de significância de 95%, é necessário que a variabilidade dentro das amostras e entre as amostras seja a menor possível. Assim procedeu-se a realização do teste F para os valores de constantes dielétricas das gasolinas tipo A, cujos resultados podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados do teste F para os valores das constantes dielétricas das gasolinas tipo A testadas

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F calculado	Valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0001747	2	0,0000873	0,034770527	0,96584749	3,158843
Dentro dos grupos	0,14319455	57	0,00251218	-	-	-
Total	0,14336925	59	-	-	-	-

Os dados apresentados mostram que a variabilidade dentro e entre as amostra é pequena e que F calculado ($F_{2,57} \approx 0,035$) é 90 vezes menor que o F crítico ($F_{2,57} \approx 3,16$), portanto os valores das constantes dielétricas obtidas para as gasolinas tipo A podem ser consideradas iguais. Podemos observar ainda que o

valor p confirma a conclusão da estatística F. Quando o valor de F calculado é menor que F crítico, o valor de p será maior que o grau de significância (neste caso de 0,05) (VIRGILLITO, 2010). Portanto o valor p encontrado (0,96584749) também indica que não estamos dentro da área de rejeição da hipótese inicial.

5.4 CONSTANTES DIELÉTRICAS DA AMOSTRA DE GASOLINA A CONTAMINADA COM 20% DE AEAC

A Figura 12 mostra o gráfico das medições das constantes dielétricas para uma amostra de gasolina A contaminada com 20% de AEAC. Tal análise tem como objetivo a verificação da melhor faixa de frequência para as análises do teor de AEAC em gasolina comercial com base no comportamento da referida amostra sob as frequências de 0,1 a 2,0 kHz.

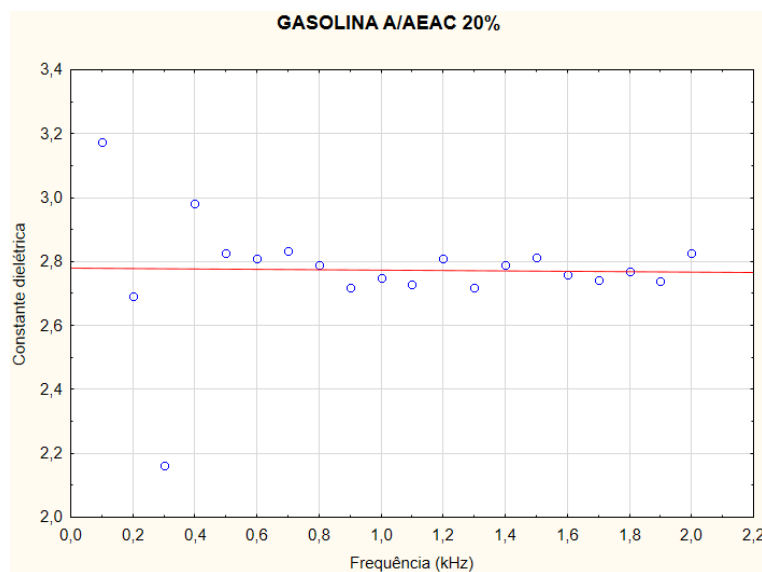


Figura 12 - Variação da constante dielétrica de GA/AEAC 20% em função da frequência.

Na tabela 10 constam as constantes dielétricas obtidas para a amostra. Percebe-se que os valores obtidos ficaram em torno de 2,8, com exceção das frequências 0,1 e 0,3 kHz com constantes dielétricas 3,173 e 2,163, respectivamente, o que pode ser atribuído a polarização total mais elevada para as primeiras frequências e ainda a presença de harmônicos. Tal comportamento semelhante em maioria das frequências pode ser atribuído ao percentual maior da gasolina na amostra, tornando o composto praticamente apolar devido à predominância dos dipolos induzidos. Tal fato corrobora a escolha da faixa de 0,3 a

0,6 kHz para a análise do teor de AEAC nas amostras das misturas de gasolina A/AEAC, gasolina comercial e gasolina não conforme.

Tabela 10 - Valores das constantes dielétricas da mistura gasolina A/AEAC 20% nas frequências de 0,1 a 2,0 kHz

Frequência (kHz)	k
0,1	3,173
0,2	2,693
0,3	2,163
0,4	2,983
0,5	2,827
0,6	2,810
0,7	2,833
0,8	2,790
0,9	2,720
1,0	2,750
1,1	2,730
1,2	2,810
1,3	2,717
1,4	2,790
1,5	2,813
1,6	2,760
1,7	2,743
1,8	2,770
1,9	2,740
2,0	2,827

5.5 CONSTANTES DIELÉTRICAS DA GASOLINA A CONTAMINADA COM AEAC (16 A 30%)

A gasolina C apresenta uma constante dielétrica com valor intermediário aos valores da gasolina A e do AEAC, pois se constitui uma mistura desses dois compostos (MENDONÇA, 2008). Assim, devido a sua polaridade, quanto maior o percentual de AEAC na mistura, maior será a constante dielétrica da mesma.

A Tabela 11 mostra as constantes dielétricas obtidas para a gasolina A (GA) com teor de AEAC de 16 a 30%, para um total de 8 medições feitas em triplicata para cada um dos três ensaios, a temperatura constante de 20 °C. A média \pm desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação (CV) foram determinados para garantir a confiabilidade dos resultados, ou seja, a repetitividade e a precisão intermediária.

Tabela 11 - Valores das constantes dielétricas de GA/AEAC.

Frequência 0,3 kHz								
AEAC (%)	16	18	20	22	24	26	28	30
k médio	2,49	2,71	2,91	3,23	3,48	3,96	4,49	4,92
Desvio padrão	0,013	0,045	0,122	0,013	0,071	0,084	0,081	0,284
CV (%)	0,529	1,683	4,173	0,417	2,053	2,122	1,799	5,786
Frequência 0,4 kHz								
AEAC (%)	16	18	20	22	24	26	28	30
k médio	2,48	2,70	2,90	3,15	3,48	3,78	4,25	4,70
Desvio padrão	0,027	0,028	0,081	0,031	0,067	0,060	0,172	0,282
CV (%)	1,128	1,063	2,825	0,995	1,952	1,584	4,043	6,008
Frequência 0,5 kHz								
AEAC (%)	16	18	20	22	24	26	28	30
k médio	2,47	2,68	2,90	3,15	3,44	3,76	4,18	4,52
Desvio padrão	0,024	0,050	0,090	0,064	0,056	0,080	0,135	0,167
CV (%)	0,989	1,880	3,112	2,017	1,630	2,135	3,232	3,686
Frequência 0,6 kHz								
AEAC (%)	16	18	20	22	24	26	28	30
k médio	2,48	2,69	2,90	3,14	3,44	3,75	4,13	4,44
Desvio padrão	0,022	0,028	0,073	0,056	0,041	0,047	0,124	0,170
CV (%)	0,873	1,047	2,507	1,779	1,204	1,243	2,993	3,829

As constantes dielétricas médias para cada mistura apresentaram baixos valores de desvio padrão e os coeficientes de variação ficaram entre 0,5 a 6,0% para as frequências de 0,3 e 0,4 kHz e 0,5 a 4,0% para as frequências de 0,5 e 0,6 kHz, demonstrando boa precisão e baixa variação entre os valores encontrados para o método aplicado.

As Figuras 13, 14, 15 e 16 mostram a distribuição dos valores das constantes dielétricas médios contra as proporções de GA/AEAC nos modelos linear e quadrático, com intervalo de confiança de 95%.

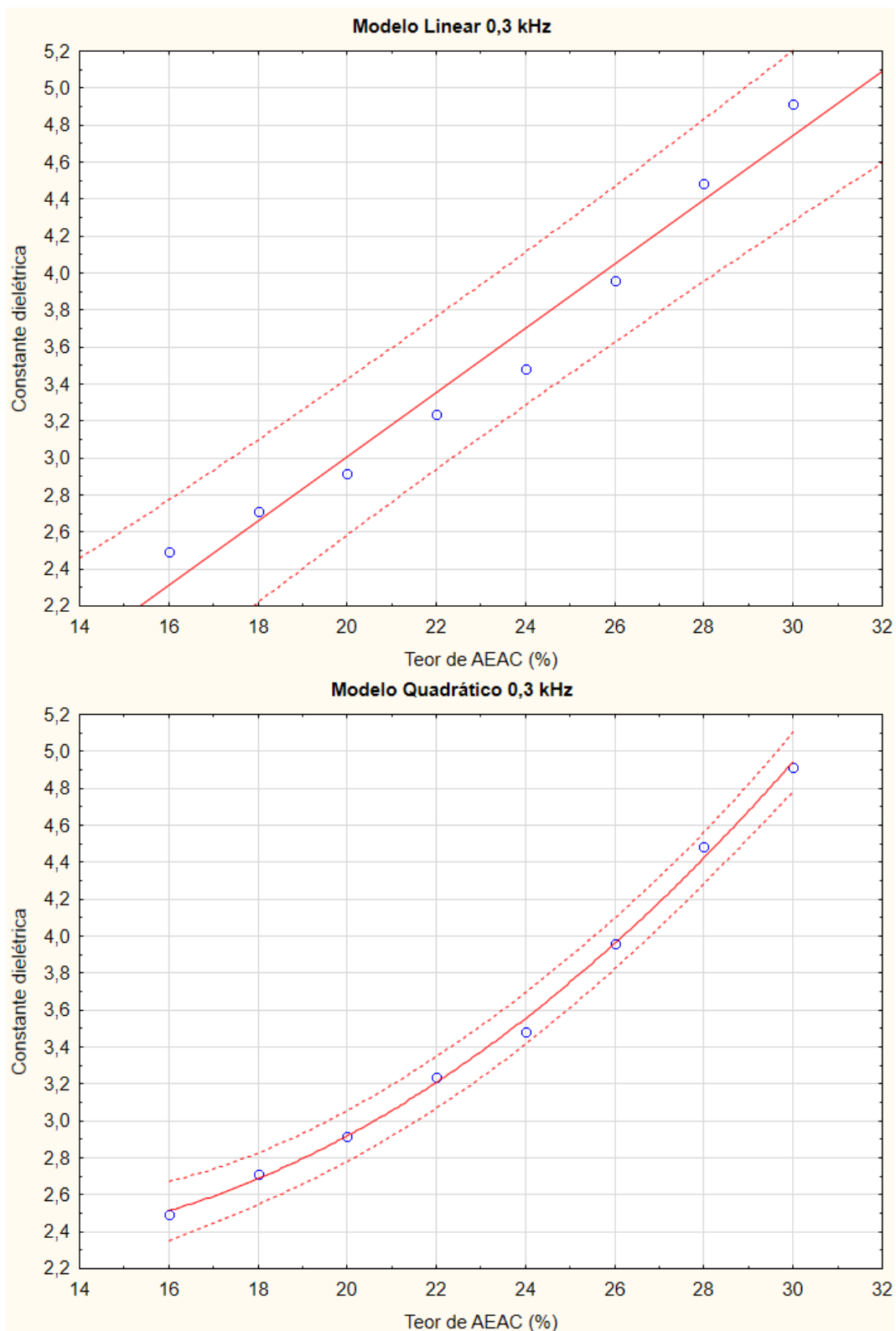


Figura 13 - Variação da constante dielétrica de GA/AEAC na frequência de 0,3 kHz: modelos linear e quadrático.

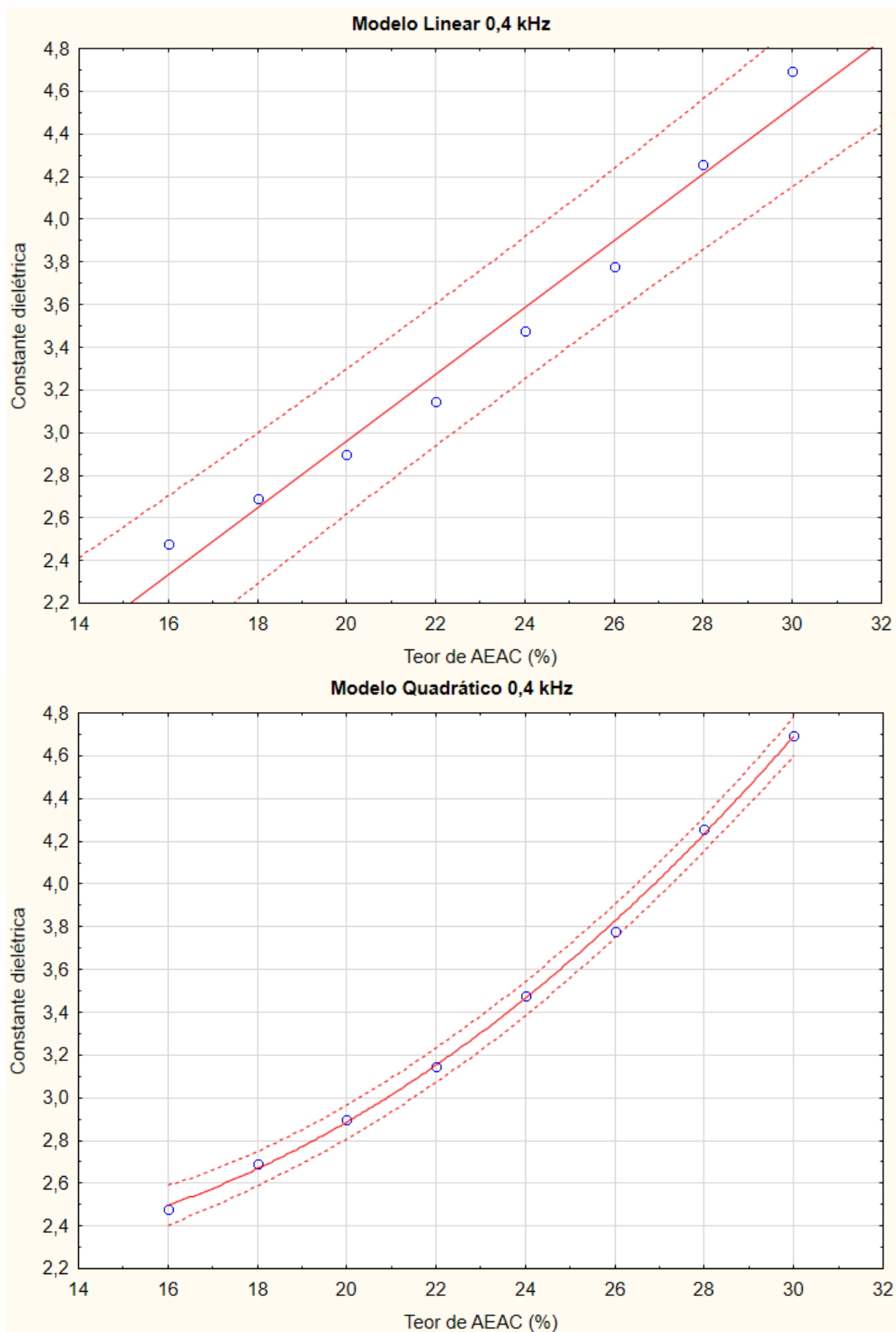


Figura 14 - Variação da constante dielétrica de GA/AEAC na frequência de 0,4 kHz: modelos linear e quadrático.

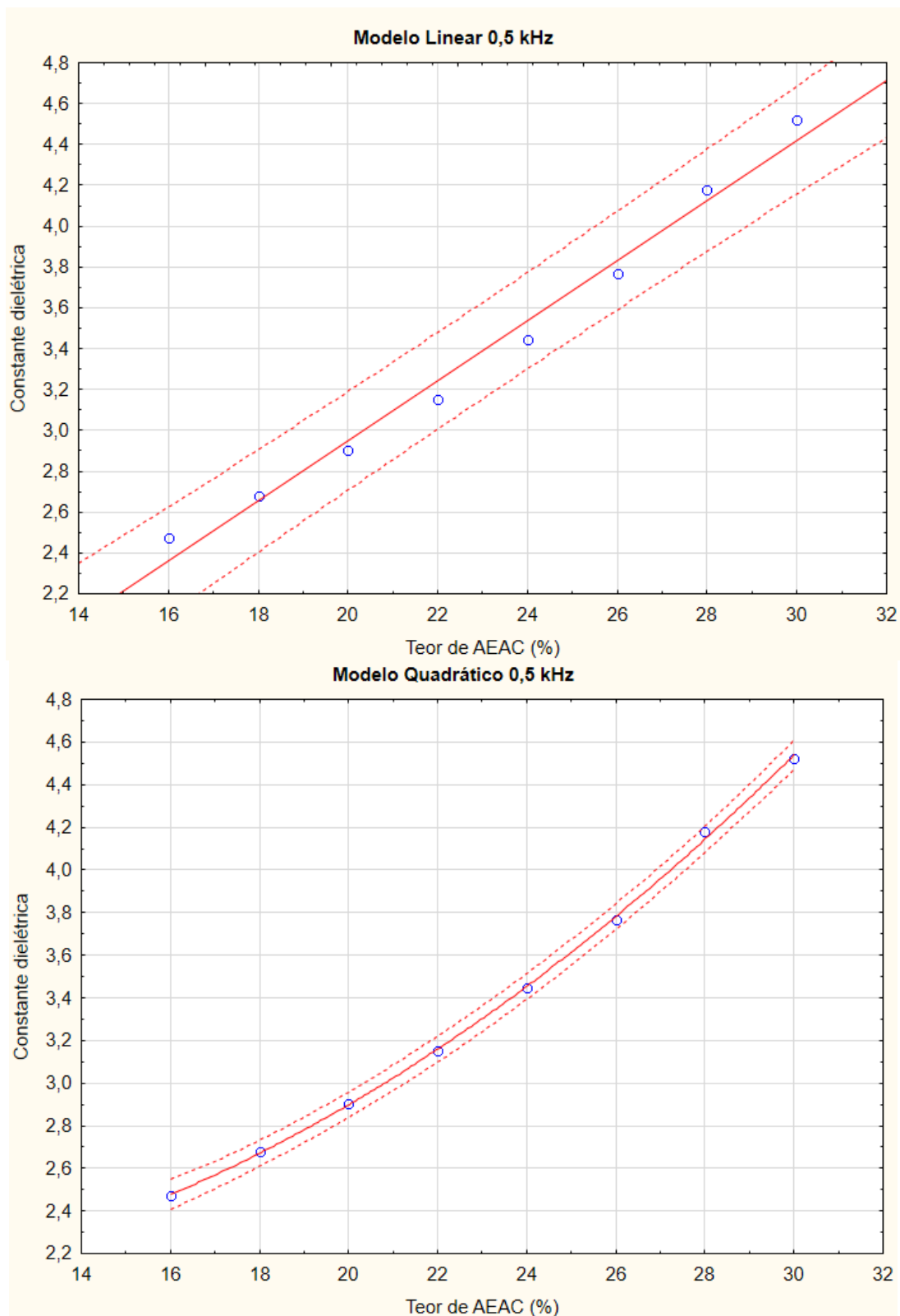


Figura 15 - Variação da constante dielétrica de GA/AEAC na frequência de 0,5 kHz: modelos linear e quadrático.

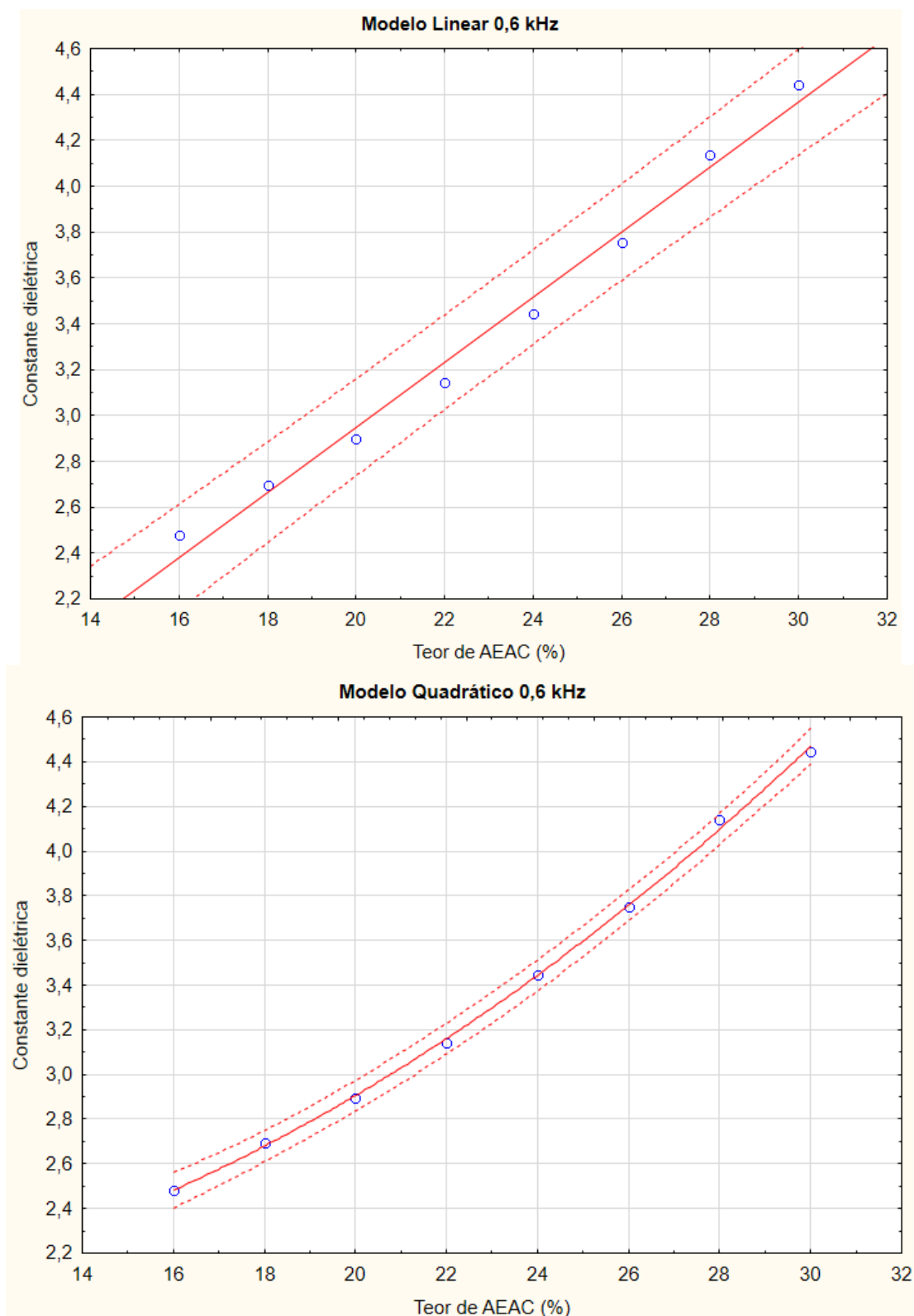


Figura 16 - Variação da constante dielétrica de GA/AEAC na frequência de 0,6 kHz: modelos linear e quadrático.

5.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS DAS CONSTANTES DIELÉTRICAS

A Tabela 12 mostra os valores dos coeficientes de determinação, que também foram utilizados para avaliar a linearidade do método. No modelo linear, apenas a frequência 0,6 kHz apresentou resultado significativo, com valor de 0,99163. No modelo quadrático, todas as frequências apresentaram resultados significativos, com valores acima de 0,995.

Tabela 12 - Curvas de calibração e coeficientes de determinação de GA/AEAC.

Frequência (kHz)	Modelo Linear	R ²	Modelo quadrático	R ²
0,3	$k = 0,1737 x - 0,4686$	0,97626	$k = 0,0072 x^2 - 0,1582 x + 3,1965$	0,99834
0,4	$k = 0,1658 x - 0,3760$	0,98063	$k = 0,0078 x^2 - 0,1943 x + 3,6018$	0,99768
0,5	$k = 0,1473 x + 0,0024$	0,98731	$k = 0,0042 x^2 - 0,0457 x + 2,1343$	0,99960
0,6	$k = 0,1419 x + 0,1106$	0,99163	$k = 0,0036 x^2 - 0,0240 x + 1,9425$	0,99931

Entretanto, mesmo com a utilização dos coeficientes de determinação como referência para avaliação da linearidade, vale verificar a robustez dos modelos, por mérito da significância estatística das curvas de calibração e da análise da distribuição normal dos resíduos, utilizando Análise de Variância (ANOVA) (SILVA, 2002). A Tabela 13 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) para as frequências medidas (0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 kHz), através da aplicação do teste F. De acordo com BRANDÃO (2007), o teste F avalia a significância da análise de regressão, o erro puro e a falta de ajuste, que medem quanto da variação da resposta é explicado pelo modelo. Além disso, a tabela de análise de variância nos fornece dados suficientes para deduzir se o modelo proposto é adequado para explicar a relação desses fatores com a resposta.

Tabela 13 - Resultados da análise de variâncias das constantes dielétricas de GA/AEAC.

Fontes	Frequência 0,3 kHz				Frequência 0,4 kHz				F Tabela
	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F calculado	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F calculado	
Regressão Linear	15,20	1	15,20	486,02	13,86	1	13,86	366,91	4,30
Resíduo	0,69	22	0,03	0,00	0,83	22	0,04	0,00	-
Falta de ajuste	0,45	6	0,08	5,18	0,52	6	0,09	4,39	2,74

Continuação da Tabela 13

Erro puro	0,23	16	0,01	0,00	0,31	16	0,02	0,00	-
Total	15,89	23	0,00	0,00	14,69	23	0,00	0,00	-
Regressão quadrática	15,62	2	7,81	611,11	14,36	2	7,18	447,61	3,47
Resíduo	0,27	21	0,01	0,00	0,34	21	0,02	0,00	-
Falta de ajuste	0,03	5	0,01	0,47	0,02	5	0,00	0,23	2,85
Erro puro	0,23	16	0,01	0,00	0,31	16	0,02	0,00	-
TOTAL	15,89	23	0,00	0,00	14,69	23	0,00	0,00	-
	Frequência 0,5 kHz				Frequência 0,6 kHz				
Regressão Linear	10,94	1	10,94	827,80	10,15	1	10,15	974,12	4,30
Resíduo	0,29	22	0,01	0,00	0,23	22	0,01	0,00	-
Falta de ajuste	0,15	6	0,02	2,79	0,11	6	0,02	2,61	2,74
Erro puro	0,14	16	0,01	0,00	0,12	16	0,01	0,00	-
TOTAL	11,23	23	0,00	0,00	10,38	23	0,00	0,00	-
Regressão quadrática	11,08	2	5,54	782,74	10,25	2	5,13	865,88	3,47
Resíduo	0,15	21	0,01	0,00	0,12	21	0,01	0,00	-
Falta de ajuste	0,01	5	0,00	0,15	0,01	5	0,00	0,24	2,85
Erro puro	0,14	16	0,01	0,00	0,12	16	0,01	0,00	-
TOTAL	11,23	23	0,00	0,00	10,38	23	0,00	0,00	-

O teste da significância estatística foi realizado comparando os valores dos F calculados e F de ajuste, para os modelos linear e polinomial de segunda ordem, em relação aos valores de F tabelados. Uma regra prática que podemos empregar é considerar a regressão como útil para fins de previsão se o valor de MQ_R / MQ_r , ou seja, o F calculado for pelo menos, cerca de dez vezes o valor do ponto da distribuição F com o número apropriado de graus de liberdade, no nível de confiança escolhido (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Os dados apresentados na Tabela 13 mostram que os valores de F calculado são estatisticamente significativos, pois são muito superiores aos valores dos F tabelados, no nível de 95%.

Entre os valores de F calculados, para os modelos lineares, observa-se uma superioridade em relação ao F tabelado de no mínimo 85,33 vezes para a frequência de 0,4 kHz até 226,54 vezes para a frequência de 0,6 kHz. Os valores dos F

calculados para o modelo quadrático também estão acima dos valores dos F tabelados no mesmo nível de confiança. Observa-se que na frequência de 0,4 kHz o valor foi 128,99 vezes maior, chegando a 249,53 vezes na frequência de 0,6 kHz (Tabela 14). Além disso, nota-se que os valores obtidos para o modelo quadrático são superiores aos obtidos para o modelo linear, o que nos leva a deduzir inicialmente que o modelo quadrático é o mais adequado para explicar a variação da resposta.

Como os valores das constantes dielétricas foram obtidos em triplicata é interessante calcular o F de ajuste a fim de se obter uma análise mais rigorosa. Se o experimento fornece respostas em replicata, elas podem ser utilizadas para se obter uma estimativa do erro aleatório. Com essa estimativa, tem-se um critério quantitativo para julgar se o modelo escolhido é uma boa representação das observações, ou se é preciso modificá-lo. (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Na tabela 14 podemos verificar que para os modelos lineares, os valores de F ajuste calculados apresentam uma pequena superioridade em relação aos valores dos F ajuste crítico no nível de 95% ($F_{6,16} = 2,74$), com exceção do valor obtido na frequência de 0,6 kHz, que foi 0,9 vezes menor. Para o modelo polinomial de segunda ordem, os valores de F ajuste calculados foram baixos, apresentando-se menores que o valor de F ajuste no nível de 95% ($F_{5,16} = 2,85$). De acordo com NETO, SCARMINIO & BRUNS (2010), o teste F da razão MQ_{faj} / MQ_{ep} avalia se o modelo está (ou não) bem ajustado às observações. Valores altos de MQ_{faj} / MQ_{ep} significarão muita falta de ajuste, e vice-versa. Com isso, podemos observar claramente que para os valores F de ajuste do modelo quadrático há pouca falta de ajuste, pois os resultados são inferiores aos valores de F ajuste tabelados no mesmo nível.

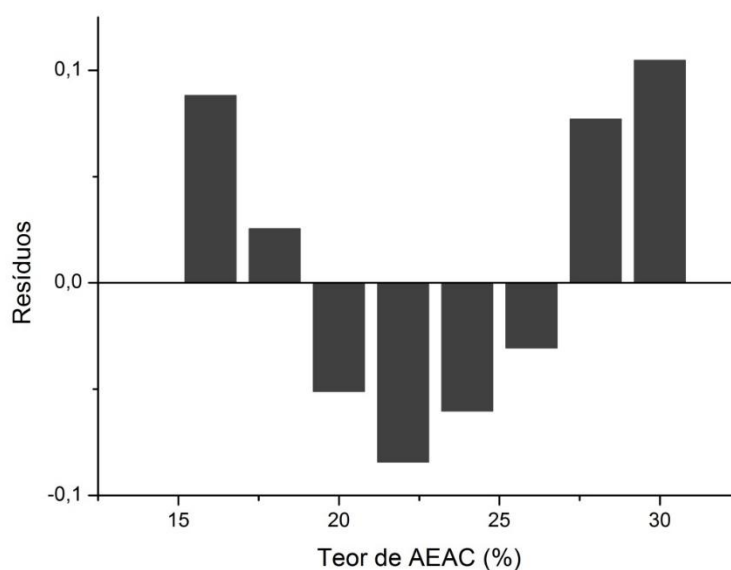
Entre os valores obtidos para os testes F, os resultados mais significativos foram obtidos para o modelo quadrático, pois apresentaram valores maiores para o F calculado da regressão e valores menores para o F de ajuste em comparação com os valores tabelados da distribuição F no mesmo nível de confiança. Dentre as quatro frequências testadas, observa-se que na frequência de 0,6 kHz os resultados foram mais significativos ainda, pois o F calculado da regressão quadrática apresentou maior superioridade em relação ao F tabelado e o F de ajuste, que era 0,9 para o modelo linear, reduziu-se para 0,1, um valor que representa pouca falta de ajuste. Portanto, esses resultados indicam claramente que o modelo quadrático,

obtido na frequência 0,6 kHz, é mais ajustado que o modelo linear, sendo o mais propício para prever a concentração de AEAC na gasolina.

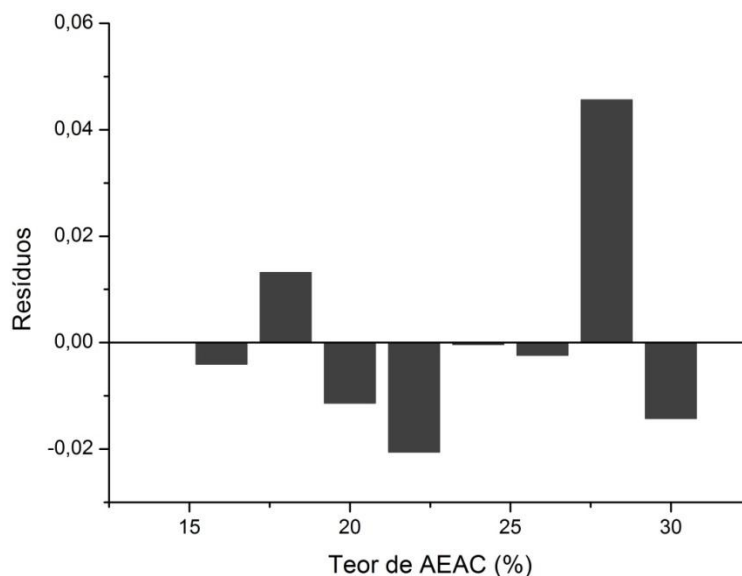
Tabela 14 - Comparação dos valores de F calculado e F ajuste em relação aos F tabelado.

Frequência (kHz)	Regressão Linear		Regressão Quadrática	
	F calculado/ F _{1,22} = 4,30	F ajuste calculado/ F _{6,16} = 2,74	F calculado/ F _{2,21} = 3,47	F ajuste calculado/ F _{5,16} = 2,85
0,3	113,0	1,8	176,1	0,2
0,4	85,3	1,6	128,9	0,1
0,5	192,5	1,0	225,6	0,05
0,6	226,5	0,9	249,5	0,1

Avaliou-se também o resíduo para a frequência 0,6 kHz. O perfil do gráfico dos resíduos é outro parâmetro que indica se o modelo apresenta falta de ajuste. Os resíduos devem apresentar uma distribuição aleatória sem padrão geométrico definido (SILVA, 2002). O gráfico da Figura 17 indica uma estrutura não aleatória para o modelo linear, com aspecto curvilíneo, onde os resíduos positivos estão nas extremidades e os negativos concentrados na região central do gráfico, por outro lado, para o modelo quadrático há um padrão aleatório dos resíduos, permitindo ratificar que este modelo é realmente o mais adequado para descrever o efeito do AEAC na constante dielétrica da gasolina C.



(a)



(b)

Figura 17 - Gráficos da distribuição dos resíduos para as constantes dielétricas contra as concentrações de AEAC na frequência 0,6 kHz: (a) linear e (b) quadrática.

5.7 AVALIAÇÃO DO MÉTODO DA CONSTANTE DIELÉTRICA

O método foi utilizado para determinar o teor de AEAC em gasolinas do tipo C comercializadas em postos combustíveis situados na região metropolitana da Grande São Luís. A coleta das amostras foi realizada de maneira aleatória em cinco diferentes postos da capital, utilizando o procedimento descrito na parte experimental para a coleta e preservação das amostras.

As constantes dielétricas das amostras foram medidas em triplicata, e as médias foram aplicadas na equação da curva de calibração do modelo quadrático na frequência de 0,6 kHz com o intuito de determinar a porcentagem de AEAC presente em cada um dos combustíveis coletados. Os resultados dessas análises encontram-se na Tabela 15. Observa-se que todos os resultados encontram-se no limite definido pela portaria MAPA nº 678 que fixa em 20% ($\pm 1\%$) o percentual obrigatório de adição de AEAC à gasolina automotiva brasileira.

Tabela 15 - Resultado da Análise do teor de AEAC das amostras de gasolinas tipo C, obtidas nos postos combustíveis, para o modelo quadrático da frequência de 0,6 kHz.

$k = 0,0036 x^2 - 0,0240 x + 1,9425$		
Amostra	k	x = Teor de AEAC (%)
GC1	2,827	19,358
GC2	2,877	19,786
GC3	2,960	20,470
GC4	2,920	20,140
GC5	2,950	20,390

A análise do teor de AEAC da gasolina C, obtida nos postos revendedores, também foi realizada através do teste da proveta (método NBR 13992) a temperatura ambiente de $20,0 \pm 0,1$ °C no mesmo dia e em local fechado com baixa temperatura para que se obtivessem resultados em acordo com as condições de calibração da proveta.

Por meio do teste t as medidas obtidas com os métodos da proveta e do sensor capacitivo foram comparadas em relação ao teor de AEAC na gasolina. A Tabela 16 mostra os resultados dos dois métodos para cinco medidas de gasolina tipo C e um gráfico de comparação é representado na Figura 18. Observa-se que os resultados obtidos pelo método do sensor capacitivo além de se situarem na faixa de 20% ($\pm 1\%$) apresentam maior exatidão em comparação com os resultados do teste da proveta. A gasolina do posto 1 analisada pelo teste de referência (teste da proveta) apresentou resultados abaixo do limite mínimo estabelecido pela portaria MAPA nº 678.

Tabela 16 - Resultado comparativo das análises dos teores de AEAC (%) das gasolinas tipo C, obtidas nos postos combustíveis, usando o método do sensor capacitivo e o teste da proveta.

Amostra	Constante dielétrica	Teste da proveta	Diferença
GC1	19,358	18,400	-0,960
GC2	19,786	20,600	0,810
GC3	20,470	20,600	0,130
GC4	20,140	20,600	0,460
GC5	20,390	20,600	0,210
Média	20,029	20,160	0,131
Desvio padrão	0,460	0,984	0,665
T calculado	97,360	45,818	0,441

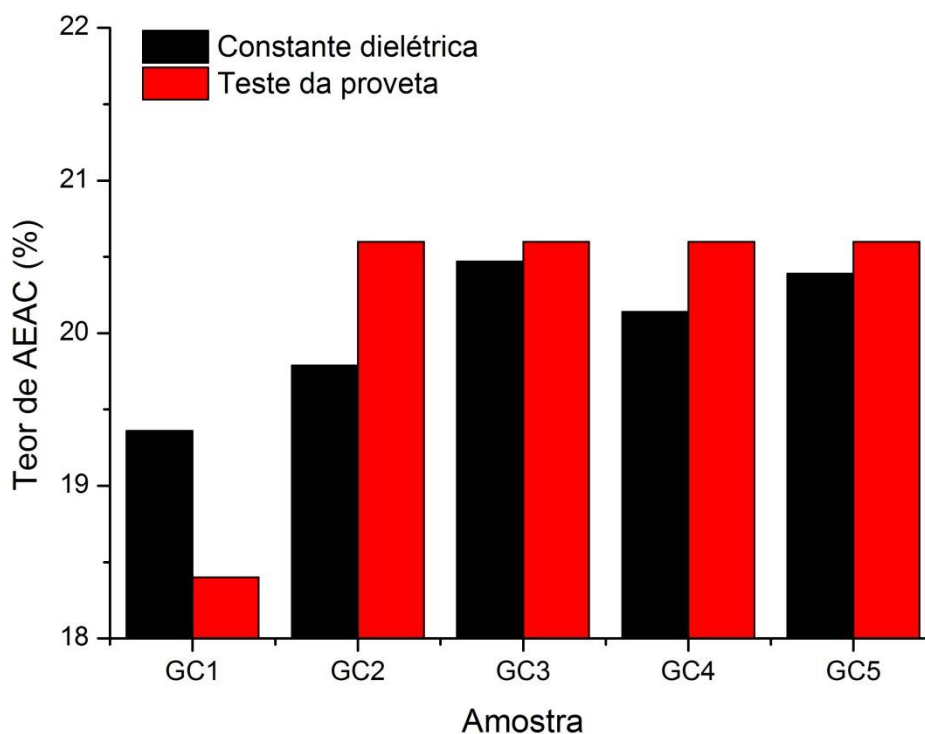


Figura 18 – Resultado do teor de AEAC na gasolina C dos postos revendedores.

Para verificar se existem variações significativas entre os métodos, aplicou-se o teste t. Esse teste compara a quantidade de variabilidade devida às diferenças previstas nos resultados entre dois grupos com a variabilidade total nos resultados dos sujeitos. As diferenças previstas são calculadas como uma diferença entre os resultados médios entre os dois grupos (POCINHO, 2009).

Aplicando o referido teste, no nível de significância de 95%, obteve-se o intervalo de confiança $\mu_{TP} - \mu_{cap} = [-0,989; 1,251]$.

Neste intervalo, o valor zero está incluído, portanto não se pode afirmar que as médias dos valores obtidos para o teste da proveta e constante dielétrica sejam diferentes. Assim, os dois métodos podem ser considerados iguais ao nível de significância de 95% (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Para ratificar a avaliação de que ambos os métodos são iguais, se faz necessária a comparação dos desvios padrão com o teste F. O referido teste baseia-se na hipótese nula de que as duas variações da população em estudo são iguais e consiste na razão entre as duas variâncias amostrais, cujo resultado calculado é comparado com o valor crítico de F ao nível de significância desejado (SKOOG *et al*, 2004). Para os valores obtidos o F calculado foi 4,57.

Comparando a razão das duas variâncias amostrais com o valor tabelado de 95% de confiança $F_{4,4} = 6,39$ observa-se que a razão entre os quadrados dos desvios padrão de 4,57 não superou o valor tabelado, logo a hipótese nula não é rejeitada, ou seja, não se pode afirmar que as medidas sejam diferentes ao nível de significância de 95%.

Além disso, encontramos na Tabela 16 que o t calculado para a diferença entre as médias dos dois métodos é 0,441, portanto menor que o t tabelado, para o mesmo nível de significância de 95% e 4 graus de liberdade, que corresponde a 2,776. Neste caso, há mais que 5% de chance de que os dois conjuntos de resultados esteja na faixa do erro experimental, portanto concluímos que os resultados não são significativamente diferentes (HARRIS, 2012).

5.8 SIMULAÇÃO DE NÃO CONFORMIDADE EM GASOLINA C

Amostras de gasolina A e de AEAC foram adicionadas a gasolina tipo C (GC4) com finalidade de observar a resposta do sensor capacitivo mediante a leitura dessas novas amostras não conformes. Os volumes utilizados e as respostas obtidas encontram-se na tabela 17 e um gráfico de comparação é representado na figura 19.

Tabela 17 - Valores dos teores de AEAC (%) em simulação de amostras não conformes utilizando o sensor capacitivo e o teste da proveta.

Amostra	Constante dielétrica	Teste da proveta	Diferença	Valor teórico
S1	10,150	11	-0,85	10
S2	13,710	13	0,71	12,5
S3	31,410	32	-0,59	30,43
S4	45,090	41	4,09	40,74
S5	59,180	50	9,18	50
Média	31,908	29,4	2,508	-
Desvio padrão	20,751	17,126	4,217	-
T calculado	3,438	3,838	1,329	-

Legenda: S1= 50 ml GC4 + 50 ml GA; S2= 50 ml GC4 + 30 ml GA; S3 = 50 ml GC4 + 7,5 ml AEAC; S4 = 50 ml GC4 + 17,5 ml AEAC; S5 = 50 ml de GC4 + 30 ml AEAC.

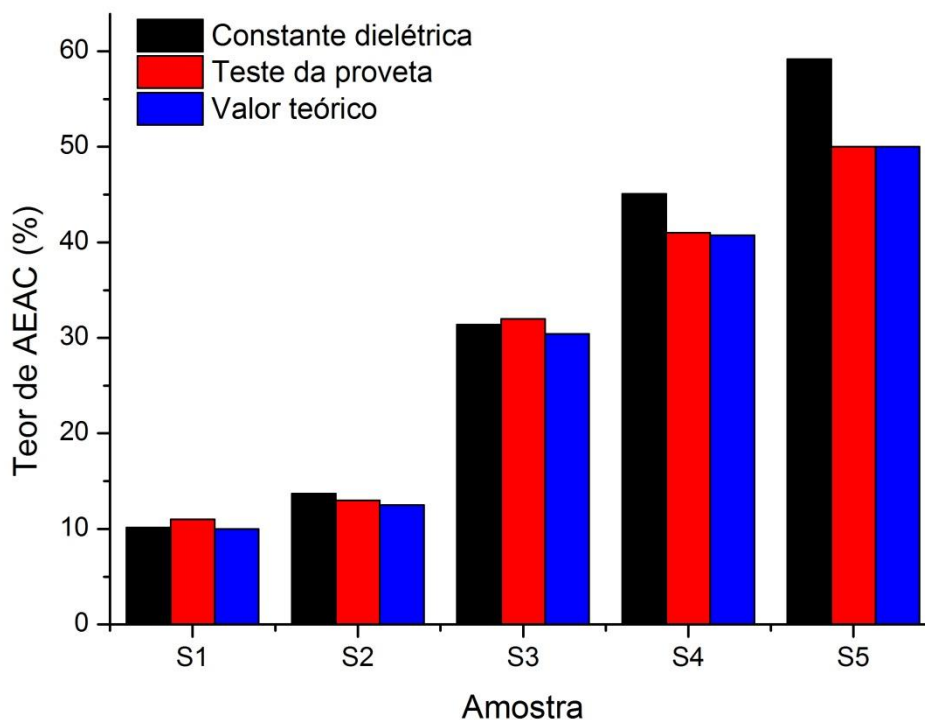


Figura 19 – Resultado do teor de AEAC na simulação de amostras não conformes de gasolina C através de constante dielétrica e teste da proveta

Inicialmente, pode-se inferir que os valores teóricos do teor de AEAC frente ao sensor capacitivo e ao teste da proveta encontram-se bem próximos, entretanto, podemos perceber que para as amostras em torno de 50% de AEAC, os resultados para o sensor capacitivo, mesmo detectando a não conformidade, apresentam-se acima do esperado (aproximadamente 59%). Tal comportamento pode ser justificado, pela presença cada vez maior do AEAC na amostra, que por conta de sua propriedade polar, eleva os valores da constante dielétrica e, por conseguinte o valor do teor de AEAC nas gasolinas observadas, corroborando assim a escolha do modelo quadrático para as análises, e não o linear, para as análises.

Com os valores obtidos para a simulação das amostras não conformes, fez-se o teste t e o teste F de maneira semelhante ao aplicado para a gasolina comercial, para verificar se a diferença entre os dois métodos é significativa.

O intervalo de confiança obtido no teste t $\mu_{TP} - \mu_{cap} = [-25,23; 30,24]$ inclui o valor zero, portanto não há evidência de que as médias dos valores obtidos para o teste da proveta e constante dielétrica sejam diferentes.

Comparando a razão das duas variâncias amostrais com o valor tabelado de 95% de confiança $F_{4,4} = 6,39$ observa-se que o F calculado obtido ($F_{4,4} = 1,47$) não superou o valor tabelado, logo a hipótese nula não é rejeitada, ou seja, não se pode afirmar que as medidas sejam diferentes ao nível de significância de 95%.

Além disso, encontramos na Tabela 17 que o t calculado para a diferença entre as médias dos dois métodos é 1,329, portanto menor que o t tabelado, para o mesmo nível de significância de 95% e 4 graus de liberdade, que corresponde a 2,776. Neste caso, há mais que 5% de chance de que os dois conjuntos de resultados esteja na faixa do erro experimental, portanto concluímos que os resultados não são significativamente diferentes.

5.9 MASSAS ESPECÍFICAS DAS GASOLINAS CONTAMINADAS COM AEAC

Medidas de massas específicas também foram realizadas com as amostras GA/AEAC com o propósito de propor um modelamento para predição do teor de AEAC na gasolina comercial, e em seguida analisar os resultados frente aos valores obtidos através das constantes dielétricas e do teste da proveta. A Tabela 18 mostra os resultados obtidos para as amostras de gasolina A (GA) com teor de AEAC de 16 a 30%, com incrementos de 2%, para um total de 8 medições feitas em triplicata para cada um dos três ensaios, a temperatura constante de 20 °C. A média, desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação (CV) foram determinados para garantir a confiabilidade dos resultados.

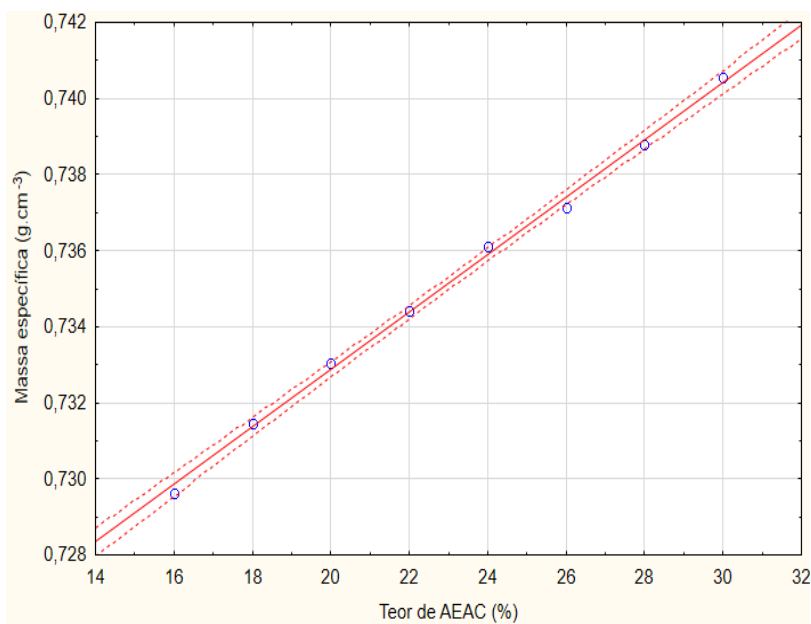
Tabela 18 - Valores das massas específicas das misturas de gasolina A/AEAC

AEAC (%)	16	18	20	22	24	26	28	30
ME média (g.cm⁻³)	0,730	0,731	0,733	0,734	0,736	0,737	0,739	0,740
Desvio Padrão	0,0010	0,0017	0,0026	0,0018	0,0014	0,0018	0,0013	0,0019
CV (%)	0,141	0,229	0,356	0,246	0,196	0,240	0,182	0,258

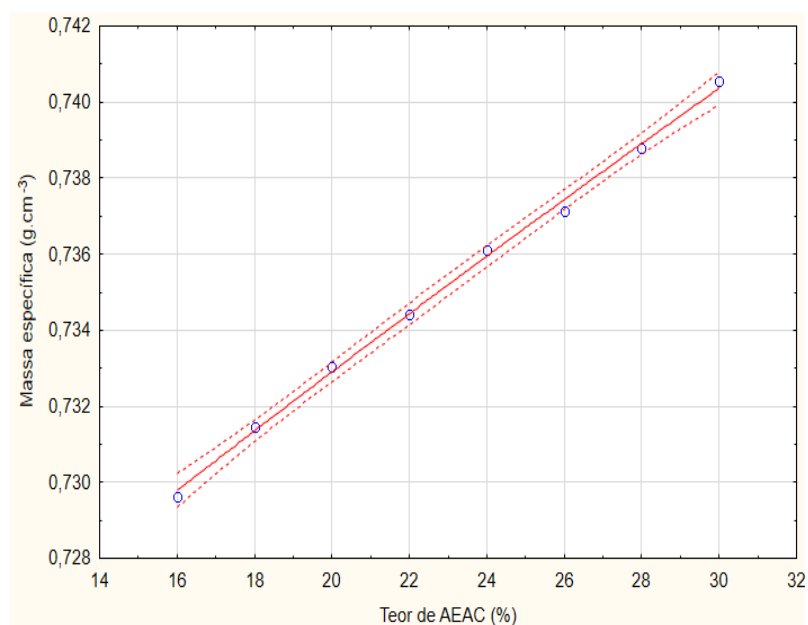
As massas específicas médias para cada mistura apresentaram baixos valores de desvio padrão e os coeficientes de variação obtidos ficaram entre 0,1 a

0,4%, o que demonstra precisão na faixa estabelecida e baixa variação entre os valores encontrados para o método aplicado.

A figura 20 mostra a distribuição dos valores das massas específicas médias contra as proporções de GA/AEAC nos modelos linear e quadrático, com intervalo de confiança de 95%.



(a)



(b)

Figura 20 – Variação da massa específica das misturas gasolinas A/AEAC: (a) modelo linear e (b) modelo quadrático

5.10 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS DA MASSA ESPECÍFICA

Os valores dos coeficientes de determinação também foram utilizados para avaliar a linearidade do método. A Tabela 19 apresenta os coeficientes de determinação. Tanto para o modelo linear quanto para o quadrático, os resultados mostraram-se significativos, com valores acima de 0,997, demonstrado pela linearidade das curvas de GA/AEAC contra a massa específica variável de resposta (Figura 20).

Tabela 19 – Curvas de calibração e coeficientes de determinação dos valores de massas específicas das amostras GA/AEAC.

MODELO LINEAR	R ²	MODELO QUADRÁTICO	R ²
$\rho = 0,0008 x - 0,7178$	0,99776	$\rho = -0,00000241 x^2 - 0,009 x + 0,7165$	0,99783

Foi realizada a análise estatística utilizando ANOVA para avaliar a qualidade dos resultados e o teste F foi aplicado para determinar se a regressão foi significativa ou não. A Tabela 20 apresenta os resultados para o teste.

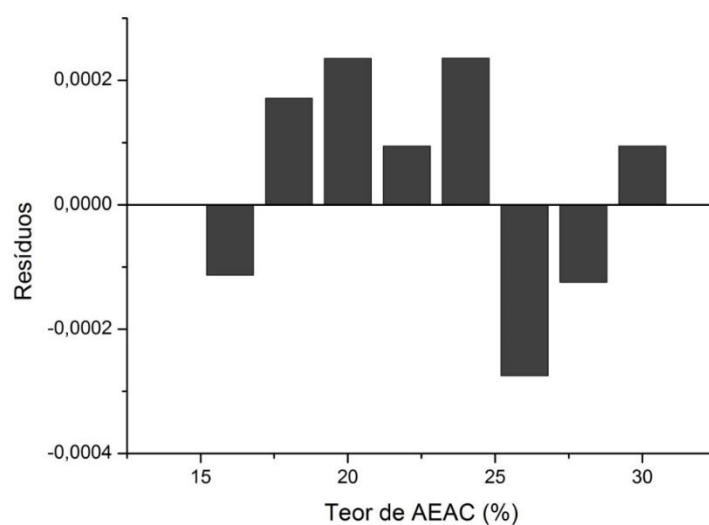
Tabela 20 – Resultado da análise de variância das massas específicas das amostras GA/AEAC.

Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão linear	0,000288	1	0,000288	126,74	4,30
Resíduo	0,000050	22	0,000002	0,00	-
Falta de ajuste	0,000001	6	0,000000	0,04	2,74
Erro puro	0,000049	16	0,000003	0,00	-
TOTAL	0,000338	23	0,00	0,00	-
Regressão quadrática	0,0002880	2	0,00014400	60,56	3,47
Resíduo	0,0000499	21	0,00000238	0,00	-
Falta de ajuste	0,0000007	5	0,00000013	0,04	2,85
Erro puro	0,0000490	16	0,00000308	0,00	-
TOTAL	0,000338	23	0,00	0,00	-

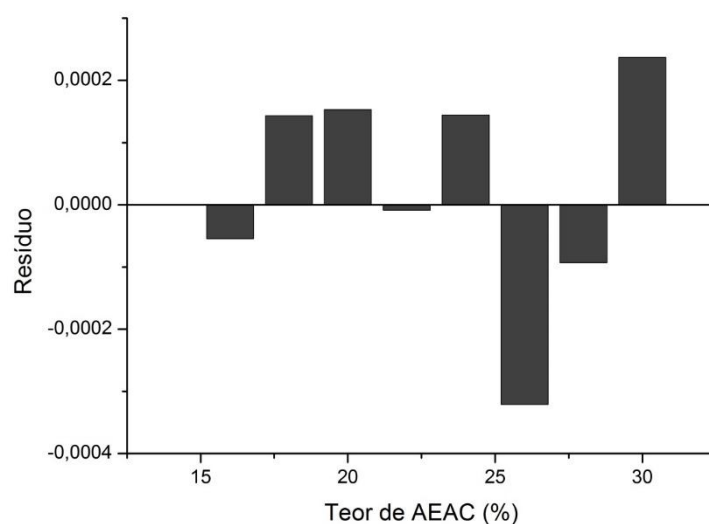
Os modelos estabelecidos mostraram boa concordância com os dados obtidos nos experimentos. Para o modelo linear, o valor de F calculado ($F_{1,22} = 126,74$) é aproximadamente 29 vezes maior do que o valor do F tabelado ($F_{1,22} = 4,30$) e o F de ajuste calculado ($F_{6,16} = 0,04$) é 68 vezes menor do que o F de ajuste tabelado ($F_{6,16} = 2,74$). No modelo quadrático, o valor de F calculado ($F_{2,21} = 60,56$) é aproximadamente 17 vezes maior do que o valor do F tabelado ($F_{2,21} = 3,47$) e o F de ajuste calculado ($F_{5,16} = 0,043$) é 66 vezes menor do que o F de ajuste tabelado ($F_{5,16} = 2,85$). Portanto, os modelos estabelecidos demonstram boa concordância

com os dados obtidos nos experimentos e se mostram propícios para uma possível análise do teor de AEAC na gasolina.

Avaliou-se também o resíduo para os dados referentes à massa específica. Os gráficos da Figura 21 indicam padrões aleatórios de resíduos, tanto para o modelo linear quanto para o quadrático, permitindo ratificar que ambos são adequados para descrever o efeito do AEAC na massa específica da gasolina C.



(a)



(b)

Figura 21 – Gráficos da distribuição dos resíduos para a massa específica contra as concentrações de AEAC: (a) linear e (b) quadrática

5.11 AVALIAÇÃO DO MÉTODO DA MASSA ESPECÍFICA

O método foi utilizado para determinar o teor de AEAC nas gasolinas comerciais, utilizadas para o método da constante dielétrica.

As massas específicas das amostras foram medidas em triplicata e as médias foram aplicadas nas equações da curva de calibração para os modelos linear e quadrático com o intuito de determinar a percentagem de AEAC presente em cada um dos combustíveis coletados. Os resultados das massas específicas e do teor de AEAC encontram-se na Tabela 21. Os valores de massa específica encontram-se na faixa estabelecida para a gasolina comercial. De acordo com TAKESHITA (2006), a gasolina comum tem massa específica entre 0,72 e 0,78 g.cm⁻³. Entretanto, para o teor de AEAC, os resultados encontram-se fora dos limites definidos pela portaria MAPA nº 678. Tal justificativa repousa no fato de que, ao contrário da curva de calibração da constante dielétrica que pode ser aplicado para qualquer gasolina, a curva de calibração para o modelo proposto serve apenas para a gasolina utilizada no preparo das misturas, na qual houve uma variação de massa específica de 0,73 a 0,74 g.cm⁻³ para um teor de contaminação de AEAC de 16 a 30%, respectivamente.

Para as gasolinas comerciais analisadas, percebe-se que apenas as dos postos 2 e 5 com massas específicas 0,73927 e 0,73136 g.cm⁻³, respectivamente, ficaram na faixa utilizada para elaboração do modelo. As gasolinas dos postos 1 e 3, com valores 0,74202 e 0,74106 g.cm⁻³, respectivamente, ficaram acima e a gasolina do posto 4 com valor 0,72700 g.cm⁻³ ficou abaixo.

Ademais, não há como detectar pequenas contaminações de AEAC na gasolina comercial através deste modelamento, pois a massa específica é mais adequada para detecção em escalas microscópicas. No referido trabalho, a detecção ocorre em escala subatômica, que é mais adequada para a leitura através da constante dielétrica.

Tabela 21 – Resultado da análise do teor de AEAC nas amostras de gasolina tipo C, obtidas nos postos combustíveis, para os modelos linear e quadrático.

Amostra	ρ	$x = \text{teor de AEAC (\%)}p = 0,0008 x + 0,7178$	$x = \text{teor de AEAC (\%)}p = - 0,00000241 x^2 + 0,0009 x + 0,7165$
GC1	0,74202	31,93	32,33
GC2	0,73927	28,31	28,50
GC3	0,74106	30,67	30,98
GC4	0,72700	12,17	12,53
GC5	0,73136	17,91	18,02

Por meio do teste t as medidas obtidas com os métodos da proveta e da massa específica também foram comparadas em relação ao teor de AEAC na gasolina. A Tabela 22 mostra os resultados dos dois métodos para cinco medidas de gasolina tipo C e um gráfico de comparação é representado na Figura 22.

Tabela 22 – Valores dos teores de AEAC (%) das gasolinas tipo C, obtidas nos postos combustíveis, usando as massas específicas e o teste da proveta.

Amostra	Massa específica - linear	Teste da proveta	Diferença
GC1	31,93	18,400	-13,53
GC2	28,31	20,600	-7,71
GC3	30,67	20,600	-10,07
GC4	12,17	20,600	8,43
GC5	17,91	20,600	2,69
Média	24,20	20,160	-4,04
Desvio padrão	8,71	0,984	9,23
T calculado	6,22	45,818	0,98
Amostra	Massa específica - quadrático	Teste da proveta	Diferença
GC1	32,33	18,400	-13,93
GC2	28,50	20,600	-7,90
GC3	30,98	20,600	-10,38
GC4	12,53	20,600	8,07
GC5	18,02	20,600	2,58
Média	24,47	20,160	-4,31
Desvio padrão	8,72	0,984	9,26
T calculado	6,27	45,818	1,04

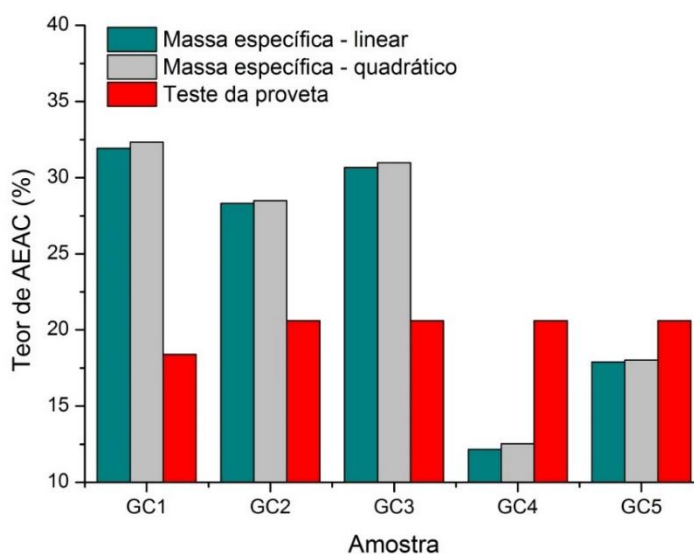


Figura 22 – Resultado do teor de AEAC na gasolina C dos postos revendedores

Para verificar se existem variações significativas entre os métodos, aplicou-se o teste t e o teste F, de modo análogo ao aplicado para o método da constante dielétrica, no nível de significância de 95%. Os intervalos de confiança obtidos para o teste t e os valores de F calculados encontram-se na tabela 23.

Tabela 23 – Resultado do tratamento estatístico para as gasolinas tipo C, obtidas nos postos combustíveis, usando o método da massa específica e o teste da proveta.

Teste	Modelo Linear	Modelo quadrático
$\mu_{ME} - \mu_{TP}$	[-4,9; 13,048]	[-4,7; 13,352]
$F_{4,4} = 6,39$	78,84	79,21
$T_4 = 2,776$	0,98	1,04

Nos intervalos de confiança obtidos, o valor zero está incluído, portanto não se pode afirmar que as médias dos valores obtidos para teste da proveta e massa específica sejam diferentes. Assim, para esse teste, os métodos podem ser considerados iguais ao nível de significância de 95%.

Entretanto, comparando a razão das variâncias amostrais com o valor tabelado de 95% de confiança $F_{4,4} = 6,39$ observa-se que a razão entre os quadrados dos desvios padrão de 78,84 para o modelo linear e 79,21 para o modelo quadrático ficaram muito acima do valor tabelado, logo a hipótese nula é rejeitada, ou seja, pode-se afirmar que as medidas das massas específicas e as do teste da proveta são diferentes ao nível de significância de 95%.

5.12 SIMULAÇÃO DE NÃO CONFORMIDADE DA GASOLINA C

Amostras não conformes submetidas à análise do sensor capacitivo também foram utilizadas para análise através da massa específica. Os volumes utilizados e as respostas obtidas encontram-se na tabela 24 e um gráfico de comparação é representado na figura 23.

Tabela 24 – Valores dos teores de AEAC (%) em simulação de amostras não conformes utilizando o método da massa específica e o teste da proveta.

Amostra	Massa específica - linear	Teste da proveta	Diferença	Valor teórico
S1	20,87	11	9,87	10
S2	37,03	13	24,03	12,5
S3	44,58	32	12,58	30,43
S4	53,91	41	12,91	40,74
S5	59,71	50	9,71	50
Média	43,22	29,4	13,82	-
Desvio padrão	15,21	17,126	5,90	-
T calculado	6,35	3,839	5,24	-
Amostra	Massa específica – quadrático (%)	Teste da proveta (%)	Diferença	Valor teórico (%)
S1	20,93	11	9,93	10
S2	37,88	13	24,88	12,5
S3	46,55	32	14,55	30,43
S4	58,13	41	17,13	40,74
S5	65,93	50	15,93	50
Média	45,88	29,4	16,48	-
Desvio padrão	17,60	17,13	5,43	-
T calculado	5,83	3,84	6,79	-

Legenda: S1= 50 ml GC4 + 50 ml GA; S2= 50 ml GC4 + 30 ml GA; S3 = 50 ml GC4 + 7,5 ml AEAC; S4 = 50 ml GC4 + 17,5 ml AEAC; S5 = 50 ml de GC4 + 30 ml AEAC.

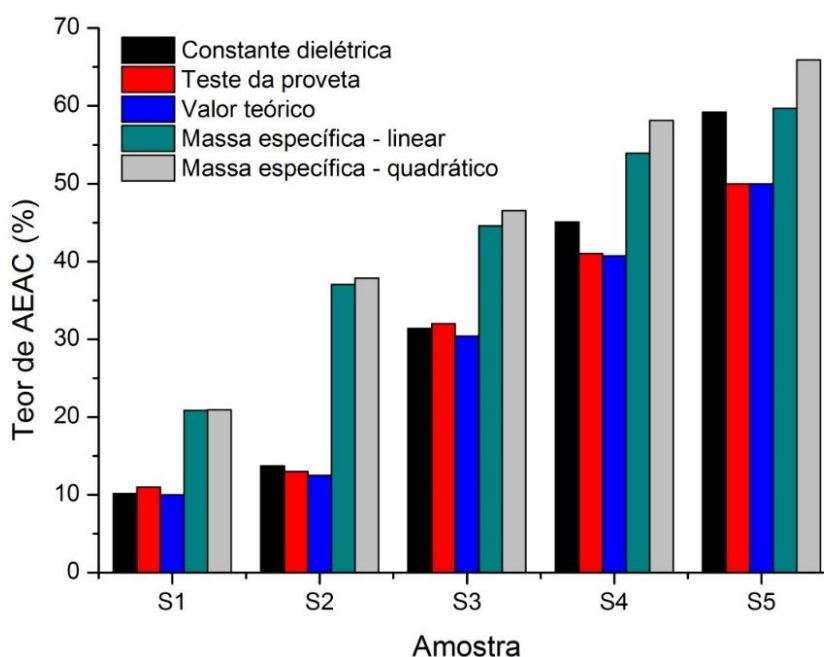


Figura 23 - Resultado do teor de AEAC na simulação de amostras não conformes de gasolina C através de constante dielétrica, teste da proveta e massa específica.

Para verificar se existem variações significativas entre os métodos, aplicou-se o teste t e o teste F, no nível de significância de 95%. Os intervalos de confiança obtidos para o teste t e os valores de F calculados encontram-se na tabela 25.

Tabela 25 – Resultado do tratamento estatístico para a simulação de amostras não conformes, usando o método da massa específica e o teste da proveta

Teste	Modelo Linear	Modelo quadrático
$\mu_{ME} - \mu_{TP}$	[-9,82; 37,46]	[-10,81; 39,77]
$F_{4,4}$	1,27	1,06
$T_4 = 2,776$	5,24	6,79

Para os intervalos de confiança obtidos, o valor zero está incluído, portanto não se pode afirmar que as médias dos valores obtidos para teste da proveta e massa específica sejam diferentes. Deste modo, para a simulação, os métodos podem ser considerados iguais ao nível de significância de 95%.

Comparando a razão das variâncias amostrais com o valor tabelado de 95% de confiança $F_{4,4} = 6,39$ observa-se que a razão entre os quadrados dos desvios padrão de 1,27 para o modelo linear e 1,06 para o modelo quadrático ficaram abaixo do valor tabelado, logo a hipótese nula não é rejeitada.

Por outro lado, encontramos na Tabela 25 que o t calculado para a diferença entre as médias dos dois métodos é 5,24 para o modelo linear e 6,79 para o modelo quadrático, portanto maior que o t tabelado, para o mesmo nível de significância de 95% e 4 graus de liberdade, que corresponde a 2,776. Neste caso, há menos que 5% de chance de que os dois conjuntos de resultados esteja na faixa do erro experimental, portanto concluímos que os resultados são significativamente diferentes entre os métodos utilizados para as gasolinas não conformes.

De fato, os resultados corroboram que a massa específica não se mostra um método significativo para detecção da conformidade da gasolina comercial no que tange a exatidão do teor de AEAC. O intervalo obtido de valores de massa específica, tanto para as amostras conforme quanto para as não conformes analisadas, ficou entre 0,72 a 0,77g.cm⁻³, enquadrando-se perfeitamente no intervalo aceitável de massa específica para as gasolinas tipo C, que corresponde a 0,72 a 0,78 g.cm⁻³.

6 CONCLUSÕES

Através dos valores das medidas das constantes dielétricas do AEAC, em 20 faixas de frequências, percebeu-se que as faixas de 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 kHz são as mais adequadas para analisar o teor de AEAC na gasolina, e dentre estas, a faixa de 0,6 kHz apresentou valores ainda mais significativos.

Através de teste estatístico F percebeu-se que o método desenvolvido da constante dielétrica pode ser aplicado para qualquer tipo de gasolina, independente do distribuidor.

Na otimização do método do sensor capacitivo, os modelos de regressão quadrática explicaram adequadamente a variação dos dados para as frequências testadas com valores de coeficientes de determinação R^2 superiores a 0,99 e representaram de maneira significativa a relação entre as variáveis independentes e dependentes no intervalo de confiança de 95%.

Os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA) e no gráfico da distribuição de resíduos corroboram que os valores obtidos de constantes dielétricas para as amostras GA/AEAC são estatisticamente mais significativos na frequência de 0,6 kHz.

O método do sensor capacitivo no intervalo de confiança de 95% não apresenta diferença significativa dos valores obtidos pelo método da proveta quando comparado à razão das duas variâncias amostrais para as amostras de gasolina C obtida nos postos revendedores e para a simulação das amostras não conformes.

O método da massa específica apresentou valores de coeficientes de determinação e ANOVA significativos para os modelos linear e quadrático, entretanto, estatisticamente, houve diferença frente ao teste da proveta, tanto para a gasolina comercial quanto para a simulação das amostras não conformes.

Portanto, o método do sensor capacitivo mostrou-se uma eficiente ferramenta para determinação do teor de AEAC na gasolina C comercializada nos postos revendedores de combustíveis e o método da massa específica mostrou-se eficiente apenas para a gasolina utilizada no preparo das amostras. Ademais, observou-se que a gasolina A e o AEAC, utilizados no preparo das amostras, encontram-se aptos para fins preditos, mostrando-se com valores condizentes com os parâmetros estabelecidos pela ANP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEME, H. G.; COSTA, L. M.; BARBEIRA, P. J.S.; Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis. **Talanta**, v. 78, p. 1422 – 1428, 2009.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: www.anp.com.br. Acesso em: 10 fev. 2013.

ANP autuou 4 mil postos de combustíveis em 2012. **O estado do Maranhão**, São Luís, p. 8, 09 de fev. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12133: **Líquidos isolantes elétricos – Determinação do fator de perdas dielétricas e da permissividade relativa (constante dielétrica)**. Rio de Janeiro, 1991. 7p.

AYRES, A. J. S.; FREITAS, T. A. Análise do mercado de combustíveis no Brasil e no Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Combustíveis fósseis: carvão e petróleo**. 1 ed. Londrina: EDUEL, 2009.

BR-DISTRIBUIDORA, Petrobrás Distribuidora S. A. Disponível em: www.br.com.br. Acesso em: 26 ago. 2012.

BRANDÃO, K. S. R. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico do óleo de mamona (*Ricinus Communis L.*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)**. 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. (Org.). **Processamento de petróleo e gás**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BRUNI, P. P. B. **Comportamento dos preços e a formação de cartéis na etapa de revenda do mercado de gasolina brasileiro**. 2005. 89 f. Monografia (Graduação em economia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CÔCCO, L. C. **Previsão de propriedades físico-químicas e composição química da gasolina a partir de espectros no infravermelho**. 2008. 828 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CORREIA, E. L. **A retomada do uso de álcool combustível no Brasil**. 2007. Dissertação (Mestrado em Economia Aplicada) – Faculdade de Economia e Administração, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2007.

DELGADO, R. C. O. B.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR, V. J. Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology. **Fuel processing technology**, v. 88, p. 365 – 368, 2007.

DIAS, J. A. *et al.* **Entendendo a adulteração de combustíveis**. 3 ed. Grupo de combate à adulteração de combustíveis do ministério público federal no estado de São Paulo, 2007.

DUALIBE, A. K. (Org.). **Combustíveis no Brasil: desafios e perspectivas**. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2012.

EL-NAHASS, M. M.; FARAG, A. A. M.; ABU-SAMAHA, F. S. H.; ELESH, E. Temperature and frequency dependencies of AC and dielectric characterizations of copper tetraphenyl porphyrin thin films. **Vacuum**, v. 99, p. 153-159, 2014.

FERREIRA JÚNIOR, E. S.; PINTO, R. A. A.; CAVALCANTE, G. H. R.; MARQUE, E. P.; MARQUES, A. L. B. Determinação de chumbo em gasolina por espectrometria de absorção atômica. **Caderno de Pesquisa**, v. 19, n. especial, 2012.

FERREIRA, S. M. *et al.* Comportamento da gasolina com etanol (E-20) e da gasolina pura após a simulação de um vazamento em colunas de laboratório. **Geologia USP Série Científica**, São Paulo, v. 4, n. 2, p. 91-102, 2004.

FUZARI JÚNIOR, G. C. **Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina**. Tese (Doutorado em Ciência dos materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2011.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: Uma breve revisão. **Revista Virtual de Química: Artigo**, 16 de novembro de 2011. v. 3, n. 5, p. 434 - 445, 2011. Disponível em: www.uff.br/rvq. Acesso em: 03 set. 2012.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física 3: eletromagnetismo**. 8 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2010.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 8 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, 2012.

KNIGHT, R. D. **Física 3: Uma abordagem estratégica**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

LAVORENTI, A. Água como solvente ionizante: soluções aquosas. **Ensino de Ciências – Química**. Piracicaba, 2002.

LEE, J.; BALAKRISHNAN, S.; CHO, J.; JEON, S.; KIM, J. Detection of adulterated gasoline using colorimetric organic microfibers. **Jornal of materials chemistry**, Seul, v. 21, p. 2648-2655, 2011.

LIRA, M. **Materiais dielétricos**. Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Piauí, 2011

LOBO, M. T. G. Tudo sobre gasolina. **Revista Cultivar**, p. 06-09, 2002.

MACIEL, M. S. **Tributos incidentes sobre os combustíveis**. Câmara dos deputados, Brasília, 2011.

MARCOCCIA, R. **A participação do etanol brasileiro em uma nova perspectiva na matriz energética mundial**. 2007. 95f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2007.

MELLO, D. **Caracterização do resíduo sólido formado em motor automotivo à gasolina por meio de técnicas analíticas**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2008.

MENDONÇA, L. G. D. **Microsensor capacitivo para avaliação da qualidade de combustíveis automotivos**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008.

MILANEZ, A. Y.; NYKO, D.; GARCIA, J. L. F.; REIS, B. L. S. F. S. O déficit de produção de etanol no Brasil entre 2012 e 2015: determinantes, consequências e sugestões de política. **BNDES Setorial** v. 35, p. 277 – 302, 2012

MORENO, H. **Harmônicas nas instalações elétricas**. 1 ed. Instituto Brasileiros do Cobre, São Paulo, 2001.

MUNIZ, L. Governo reduz a mistura de etanol à gasolina. **Portal Dia de Campo: Notícias**, 05 de setembro de 2011. Disponível em: www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias. Acesso em: 29/08/2012.

MUSSOI, F. L. R.; VILLAÇA, M. V. M.; **Capacitores**. 3 ed. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

NAIDU, M. S.; KAMARAJU, V.; **High voltage engineering**. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1996.

NASCIMENTO, E. C. L. **Um fotômetro microcontrolador LED-NIR, portátil e de baixo custo para análise screening de gasolinas tipo C**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. , **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

OSEEV, A.; ZUBTSOV, M.; LUCKLUM, R. Gasoline properties determination with phononic crystal cavity sensor. **Sensors and actuators B: Chemical**, Magdeburg, 2013.

OZAKI, S. T. R. **Detecção de adulteração de combustíveis com sensores poliméricos eletrodepositados e redes neurais artificiais**. 2010. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010.

OZSEZEN, A. N.; CANACKI, M. Performance and combustion characteristics of alcohol-gasoline blends at wide-open throttle. **Energy**, Izmit, v. 36, p. 2747-2752, 2011.

PENHA, M. N. C. **Biodiesel etílico de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*): otimização e caracterização**. 2008. 52 f. Monografia (Graduação em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2008.

POCINHO, M. **Manual de estatística volume 1: Teoria e exercícios passo-a-passo**. 2009. Instituto Superior Miguel Torga, Coimbra, 2009.

POSSETTI, G. R. C. **Sensor inteligente à fibra ótica para análise da qualidade da gasolina brasileira**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

QUEIROZ, D. P. **Sensores de filmes finos para avaliação de etanol combustível**. 2009. 118 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2009.

SALMAZO, L. O.; ALVES, W.; NOBRE, M. A. L.; **Materiais dielétricos – Correlação: Propriedades e defeitos**. 1 ed. Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2006.

SARAIVA, D. B. **Materiais elétricos**. 1 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 1988.

SCHMIDT, W. **Materiais elétricos: isolantes e magnéticos**. 3 ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 2010.

SILVA A. P.; ALVES, M. C. C. Como iniciar a validação de métodos analíticos. **Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia**, São Paulo, 2006.

SILVA, F. C. **Desenvolvimento de métodos para análises de agrotóxicos organofosforados e organoclorados em água e solo utilizando as técnicas de extração MEFS, EFS e análises por CG/DNF, CG/DSM**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

SINDIPETRO. Disponível em: www.anp.com.br. Acesso em: 15 set. 2012.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do refino do petróleo: tecnologia e economia**. 3 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2012.

TAKESHITA, E. V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: Análise dos parâmetros físico-químicos**. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

TÁVORA, F. L. História e economia dos biocombustíveis no Brasil. **Centro de Estudos da Consultoria do Senado**, Brasília, 2011.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros volume 2: eletricidade e magnéticos, óptica**. 6 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2009.

VASCONCELOS, A. C. S. **Desenvolvimento de um protótipo para monitorar a concentração do biodiesel no diesel por capacitância**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

WIZIACK, N. K. L.; CATINI, A.; SANTONICO, M.; D'AMICO, A; PAOLESSE, R.; PATERNO, L. G.; FONSECA, F. J.; DI NATALE, C. A sensor array based on mass and capacitance transducers for the detection of adulterated gasolines. **Sensors and actuators B**, n. 140, p. 508-513, 2009. Disponível em: www.elsevier.com/locate/snb. Acesso em: 30 de out. de 2012.

VASCONCELOS, A. C. S. **Método de análise da constante dielétrica do biodiesel por sensor capacitivo**. 2009. 36 f. Monografia. – Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

VIRGILLITO, S. B. **Estatística aplicada**. 4 ed. São Paulo: Edicon, 2010.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física III: eletromagnetismo**. 12 ed. São Paulo: Addison Wesley, 2009.

ZANELLI, A. *et al.* Chemiresistors for ethanol detection in hydrocarbons. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 148, p. 147 – 152, 2010.

Anexos

Anexo 1

Especificações da gasolina comum tipo C

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES DA GASOLINA COMUM		MÉTODO	
		TIPO A	TIPO C	ABNT/NBR	ASTM (1)
Aspecto	-	(1)	(2)	Visual	
Cor	-	(4)	(4)	Visual	
AEAC	% vol	1 máx (5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	kg.m ⁻³	Anotar	Anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação				NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0		
90% evaporado, máx. (7)	°C	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	% vol.	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON, mín.	-	(8) (9)	82,0 (9)	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante – IAD, mín. (10)	-	(8)	87,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8°C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 ml	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100 °C	Min	(12) (13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50 °C, 3h, máx.	-	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	% vol	1,2	1,0	-	D 3606 D 5443 D 6277

Chumbo, máx. (5)	g.L ⁻¹	0,005	0,005	-	D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (14) (16)	% vol	-	-	MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45		
Olefínico, máx. (17)	-	38	30	-	-

FONTE: Portaria ANP nº 309/2001.

(1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

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

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

(4) Límpido e isento de impurezas.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Anexo 2

Especificações do AEAC e do AEHC

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES		MÉTODO	
		AEAC	AEHC	ABNT/NBR	ASTM (1)
Aspecto	-	(2)	(2)	Visual	
Cor	-	(3)	(4)	Visual	
Acidez total (como ácido acético), Max.	mg.L ⁻¹	30	30	9866	D 1613
Condutividade elétrica, Max.	µS.m ⁻¹	500	500	10547	D 1125
Massa específica a 20°C	kg.m ⁻³	791,5 máx.	807,6 a 811,0 (5)	5992	D 4052
Teor alcoólico	°INPM	99,3 mín.	92,6 a 93,8 (5)	5992	-
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Resíduo por evaporação, máx. (6).	mg/100 mL	-	5	8644	-
Teor de hidrocarbonetos, máx. (6).	% vol.	3,0	3,0	13993	
Íon cloreto, máx. (6)	mg.kg ⁻¹	-	1	10894/10895	D 512 (7)
Teor de etanol, mín. (8).	% vol.	99,6	95,1	-	D 5501
Íon sulfato, máx. (9)	mg.kg ⁻¹	-	4	10894/12120	-
Ferro, máx. (9)	mg.kg ⁻¹	-	5	11331	-
Sódio, máx. (9)	mg.kg ⁻¹	-	2	10422	-
Cobre, máx. (9)	mg.kg ⁻¹	0,07	-	10893	-

FONTE: Dias, J. A. *et. al* (2007).

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

(2) Límpido e isento de impurezas.

(3) Incolor antes da adição de corante, segundo especificação constante da Tabela II deste Regulamento Técnico, que deverá ser adicionado no teor de 15 mg/L proporcionando ao produto a cor laranja.

(4) Incolor.

(5) Aplicam-se na Importação, Distribuição e Revenda os seguintes limites para massa específica e teor alcoólico do AEHC: 805,0 a 811,0 e 92,6 a 94,7 respectivamente.

(6) Limite requerido na Importação, Distribuição e Revenda, não sendo exigida esta análise para emissão do Certificado da Qualidade pelos Produtores.


(7) Procedimento C e modificação constante na ASTM D4806.

(8) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana-de-açúcar ou em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por outros tipos de álcool.

(9) O produtor deverá transcrever no Certificado da Qualidade o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 1º do Art.5º da presente Resolução.


(10) Deverá ser determinado no AEAC que tiver sido transportado ou produzido em local que possua equipamentos ou linhas de cobre, ou ligas que contenham este metal.

Anexo 3



LABORATÓRIO DE VOLUME - REDE BRASILEIRA DE CALIBRAÇÃO
*Laboratório de Calibração Acreditado pelo Cgcre/Inmetro de acordo com a
 ABNT NBR ISO/IEC 17025 sob o nº CAL 272*

Certificado de Calibração nº RBC 3648/11 Pág. 01 / 01



Contratante : Masterlabor Instrumentos e Serviços Ltda - EPP
 Rua Manoel Augusto Ferreirinha, 510 - Nova Gerti - SCS - SP

Solicitante : Fernando Carvalho Silva
 Av. dos Portugueses, S/N - Bacanga - São Luis - MA

Objeto da calibração : Proveta graduada Fabricante : Laborglas
 Nº de série : Não consta Modelo : Sem tampa
 Capacidade máxima: 5 a 100 mL Divisão de escala : 1 mL
 Nº de identificação : RBC 3648/11

Data do recebimento do objeto: 04/04/2011 Data da calibração: 14/04/2011
 Data da emissão do certificado: 14/04/2011 Local da calibração: Masterlabor

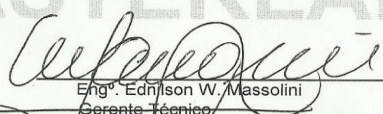
Condições ambientais durante a calibração:
 Temperatura: 19,7 ±0,06°C Umidade relativa do ar: 61,9 ±1,9%U.R. Pressão atmosférica: 926 ±0,5hPa

Padrões utilizados na calibração (Rastreabilidade) :
Identificação ML do Padrão: 170 Picnômetro de Vidro - Certificado de Calibração RBC5864/07 - Órgão Masterlabor / RBC - Calibrado em 07/08/2007 - Próxima em 31/08/2012
Identificação ML do Padrão: 244 Termômetro Digital - Certificado de Calibração 2450/09 - Órgão Certi/RBC - Calibrado em 22/06/2009 - Próxima em 30/06/2011
Identificação ML do Padrão: 325 Balança Analítica - Certificado de Calibração RBC8536/10 - Órgão Masterlabor/RBC - Calibrado em 27/09/2010 - Próxima em 30/09/2012

Procedimento de Calibração:
 Calibração realizada por gravimetria pesada por diferença, segundo o procedimento PCAL 002 versão 02

Resultados da Calibração:

Valor do volume nominal (mL)	Valor do volume medido (média de 5 medições) (mL)	Erro (mL)	Incerteza expandida do volume medido (mL)	Fator de abrangência (k)
50	49,87	0,13	0,41	2,00
59	58,87	0,13	0,41	2,00
60	59,80	0,20	0,41	2,00
61	60,94	0,06	0,41	2,00
62	61,89	0,11	0,41	2,00
63	62,95	0,05	0,41	2,00
99	98,70	0,30	0,41	2,00
100	99,68	0,32	0,41	2,00


 Eng. Edilson W. Massolini
 Gerente Técnico

Observações:

- 1 - A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão da medição multiplicada pelo fator de abrangência k, que para uma distribuição normal corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão de medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.
- 2 - Este certificado atende os requisitos da norma NBR ISO/IEC 17025 e é válido exclusivamente para o objeto calibrado, descrito nas condições especificadas, não sendo extensivo a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares.
- 3 - Este certificado atende aos requisitos de acreditação do Cgcre/Inmetro, que avaliou a competência do laboratório e comprovou sua rastreabilidade a padrões nacionais de medida (ou ao Sistema Internacional de Unidades - SI).
- 4 - Este certificado de calibração somente pode ser reproduzido em sua forma integral.
- 5 - Esta calibração não isenta o instrumento do controle metrológico estabelecido na regulamentação metrológica.

MASTERLABOR INSTRUMENTOS E SERVIÇOS LTDA - EPP
 Rua Manoel Augusto Ferreirinha, 510 - B. Nova Gerti - CEP 09580-020 - São Caetano do Sul - SP - Brasil
 e-mail: qualidade@masterlabor.com.br - www.masterlabor.com.br - Fone/Fax: (11) 4232-7374

Certificado de calibração RBC 3648/11 da proveta de 100 mL utilizada para realização do teste da proveta