

**UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**JOÃO CARLOS MARTINS**

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL NA GASOLINA COMUM**  
**ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**SANTOS/SP**

**2016**

**JOÃO CARLOS MARTINS**

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL NA GASOLINA COMUM  
ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Dissertação apresentada a Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre no Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, sob orientação do Professor Doutor Landolfo Silveira Júnior.

**SANTOS/SP**

**2016**

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

MARTINS, João Carlos.

Determinação da concentração de etanol na gasolina comum através da técnica de espectroscopia Raman / João Carlos Martins. -- 2016.

54 p.

Orientador: Prof. Dr. Landulfo Silveira Júnior.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP, 2016.

1. Espectroscopia Raman. 2. Controle de qualidade. 3. Gasolina. 4. Etanol. 5. Métodos de análise. 6. Conformidade de combustíveis.

I. SILVEIRA Jr., Landulfo. II. Determinação da concentração de etanol na gasolina comum através da técnica de espectroscopia Raman.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas - Unisanta

## DEDICATÓRIA

*Aos meus familiares que sempre estiveram ao meu lado apoiando minhas escolhas.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus que nos permitiu superar os obstáculos para concluirmos mais esta jornada.

Em especial ao professor doutor Landolfo Silveira Júnior, pela orientação, atenção, disponibilidade, paciência e prestatividade em todos os momentos em que precisamos.

Ao professor doutor Marcos Tadeu Tavares Pacheco pela direção e aconselhamentos.

Ao professor doutor José Carlos Morilla por nos dar a oportunidade de participar do programa de mestrado e acreditar em nosso desenvolvimento.

Ao professor doutor João Inácio da Silva Filho pelo apoio e reconhecimento dos artigos.

Ao amigo, irmão e professor doutor Antônio Carlos Duarte Ricciotti pelo incentivo e colaboração.

Ao amigo, irmão e professor mestre Gerson de Amorim Pinto por estar sempre junto em todos os momentos.

A Universidade Santa Cecília pela infraestrutura cedida para que pudéssemos desenvolver nossa pesquisa.

Aos amigos e demais professores do Programa de Pós-graduação Mestrado em Engenharia Mecânica da Unisanta que colaboraram para o nosso desenvolvimento.

Às secretárias do Programa de Pós-graduação Stricto Sensu senhoras Sandra e Imaculada que sempre foram atenciosas e prestativas em nossas solicitações.

## EPÍGRAFE

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

(Arthur Schopenhauer).

## RESUMO

Esta dissertação propõe-se a determinar, através da técnica de espectroscopia Raman, a concentração de etanol anidro na gasolina comum (tipo C). Este interesse nasceu da preocupação com possíveis alterações na composição do combustível, surgidos a partir da indagação de como é possível praticarem preços menores que os concorrentes, inclusive mais baixos que os preços praticados por distribuidoras para um mesmo produto, sem que incorra em atos ilícitos. Diversas técnicas são empregadas atualmente para o controle da qualidade dos combustíveis e a opção pela espectroscopia Raman foi escolhida por ser diferencial dos métodos empregados e não ter sua utilização especificamente nesse campo de análise. O objetivo foi demonstrar que o uso dessa técnica pode realizar ensaios não destrutivos sem necessidade de preparação antecipada do material ou executar a coleta das amostras diretamente em qualquer momento do processo. Além de substituir técnicas de análises laboratoriais onerosas de resultados demorados, complexas e dependentes de técnicos especializados, a utilização da espectroscopia Raman no controle de qualidade dos combustíveis, pode ser uma técnica prática de fácil operação, ágil na obtenção dos resultados e eficaz para identificação de possíveis anomalias em seus padrões. Com os ensaios realizados nas amostras de gasolina comum (tipo C), constatou-se que nem todas as amostras atendiam plenamente a regulamentação. Porém, devido à tolerância permitida estas foram consideradas dentro dos parâmetros de conformidade compreendidos. Sendo adotada a técnica de espectroscopia Raman, estes resultados são demonstrados de forma rápida e objetiva e os focos de não conformidade têm ações pontuais de fiscalização, para atendimento às especificações técnicas.

**Palavras-chave:** Espectroscopia Raman. Controle de qualidade. Gasolina. Etanol. Métodos de análise. Conformidade de combustíveis.

## ABSTRACT

This dissertation proposes to determine, through the technique of Raman spectroscopy, the concentration of anhydrous ethanol in ordinary gasoline (type C). This interest arose from the concern with possible changes in the composition of the fuel, arising from the question of how it is possible to practice lower prices than competitors, even lower than the prices charged by distributors for the same product, without incurring in illegal acts. Several techniques are currently employed to control the quality of fuels and the choice of Raman spectroscopy was chosen because it is a differential of the methods employed and not specifically used in this field of analysis. The objective was to demonstrate that the use of this technique can perform non destructive tests without the need of advance preparation of the material or perform the collection of the samples directly at any moment of the process. In addition to replacing onerous laboratorial analysis techniques with time-consuming, complex and dependent results of specialized technicians, the use of Raman spectroscopy in fuel quality control can be a practical technique that is easy to operate, agile in obtaining the results and effective for identifying possible anomalies in their patterns. With the tests performed on the common gasoline samples (type C), it was found that not all the samples fully complied with the regulations. However, due to the permitted tolerance, these were considered within the compliance parameters included. If the Raman spectroscopy technique was adopted, these results be demonstrated in a fast and objective way and the foci of nonconformity have punctual actions of inspection, to meet the technical specifications.

**Keywords:** Raman spectroscopy. Quality control. Gasoline. Ethanol. Methods of analysis. Conformity of fuels.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Provetas do ensaio de teor de etanol anidro em gasolina automotiva. ....	24
Figura 2. Perfil cromatográfico da gasolina tipo A de acordo com ASTM 6729. ....	25
Figura 3. Espectro RMN <sup>1</sup> H de uma gasolina C com baixo teor de olefinas.....	27
Figura 4. Espectrograma de um composto desconhecido da gasolina aditivada identificado como isoparafínico com 10 carbonos.....	29
Figura 5. Imagem ilustrativa do espalhamento de luz. ....	31
Figura 6. Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes). .....	32
Figura 7. Frascos de vidro com as amostras de combustíveis.....	34
Figura 8. Diagrama esquemático do espectrômetro Raman no infravermelho próximo.....	35
Figura 9. Laboratório de espectroscopia Raman.....	36
Figura 10. Imagem ilustrativa da posição do porta amostras em relação ao “Raman probe”, movimentado apenas no sentido horizontal.....	37
Figura 11. Espectro da gasolina padrão (gasolina A) sem tratamento de retirada de fluorescência. ....	38
Figura 12. Espectro da gasolina A com linha de tendência por polinômio de ordem 4. ....	39
Figura 13. Espectro da gasolina A final após a subtração polinomial. ....	39
Figura 14. Comparativo entre o espectro da gasolina padrão (gasolina A) sem tratamento de retirada de fluorescência e mesmo espectro após a retirada da fluorescência pela rotina Modpoly.....	40
Figura 15. Espectro da gasolina padrão (gasolina tipo A) com a sobreposição do espectro de etanol.....	41
Figura 16. Espectros Raman de etanol, gasolina tipo A (padrão) e amostras de gasolina tipo C de diferentes postos de combustível. As letras “a”, “b”, “c”, “d” e “e” representam regiões do espectro da gasolina C que possuem picos do etanol, porém estes picos estão com deslocamento de suas posições originais no etanol. ....	42
Figura 17. Intensidade do pico mais intenso do etanol (884 cm <sup>-1</sup> ) encontrado nas amostras de gasolina. ....	43

Figura 18. Curva de calibração com a equação a partir do pico de intensidade do etanol em $884\text{ cm}^{-1}$ .....	44
Figura 19. Porcentagem de etanol anidro nas amostras de gasolina comum (tipo C). .....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais constituintes, propriedades e processo de obtenção da gasolina. .....	17
Tabela 2. Especificações das gasolinas comum e premium (1).....	17
Tabela 3. Índice de octanagem da gasolina comercial.....	20
Tabela 4. Composição química das classes de hidrocarbonetos obtidas pelo método cromatográfico para as amostras de gasolina tipo A.....	26
Tabela 5. Atribuições das diferentes regiões do espectro de RMN <sup>1</sup> H e a região da integral dos grupos usado na análise das gasolinas ( $\delta$ em relação ao padrão interno TMS). .....	28
Tabela 6. Interpretação de fragmentos de um composto desconhecido. ....	29
Tabela 7. Posição e composto do pico do espectro de gasolina padrão (tipo A) no deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ). .....	40
Tabela 8. Posição dos picos do espectro Raman de etanol relacionados com a atribuição de suas vibrações.....	41

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	- Sociedade Americana de Testes e Materiais ( <i>American Society for Testing and Materials</i> )
CPT	- Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da ANP
EAC	- Etanol Anidro Combustível
EHC	- Etanol Hidratado Combustível
IAD	- Índice de antidetonante
MON	- Número de Octano Motor ( <i>Motor Octane Number</i> )
MS	- Espectroscopia de Massa ( <i>Mass Spectroscopy</i> )
MTBE	- Éter metil terciário butílico ( <i>methyl tert - butyl ether</i> )
NBR	- Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas
PFE	- Exposição potencial futura ( <i>Potential Future Exposure</i> )
PMQC	- Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis
REM	- Radiação Eletromagnética
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
RON	- Número de Octano de Pesquisa ( <i>Research Octane Number</i> )

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

h	-	Hora
kg	-	Quilograma
kPa	-	Quilopascal
m	-	Metro
mg	-	Miligrama
mL	-	Mililitro
mW	-	Miliwatt
nm	-	Nanômetro
°C	-	Grau Celsius
s	-	Segundos
$\nu$	-	Frequência da radiação
$\delta$	-	Delta

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
1.1	Objetivo geral .....	15
1.2	Objetivos específicos .....	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1	Gasolina .....	16
2.1.1	Octanagem .....	19
2.1.2	Tipos de gasolina comerciais .....	21
2.2	Etanol.....	22
2.3	Métodos de análise .....	23
2.3.1	Teste de proveta (visual) .....	23
2.3.2	Cromatografia gasosa .....	24
2.3.3	Espectroscopia por ressonância magnética .....	26
2.3.4	Espectroscopia de massa.....	28
2.3.5	Espectroscopia Raman.....	30
2.4	Processamento de espectros Raman .....	32
2.4.1	Fluorescência ( <i>background</i> ) .....	32
2.4.2	Ruídos de fluorescência .....	33
2.4.3	Raios cósmicos.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
3.1	Coleta das amostras .....	34
3.2	Aquisição dos espectros .....	34
3.3	Tratamento dos dados .....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
4.1	Comparações dos espectros.....	38
4.2	Análise da qualidade da gasolina comum tipo C.....	43
4.3	Controle da qualidade dos combustíveis.....	46
5	CONCLUSÃO .....	47
5.1	Trabalhos futuros .....	47
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	49

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande variação nos preços praticados pelo mercado de combustíveis. Diante dessa variação surgem dúvidas em relação à possibilidade de comerciantes praticarem preços demasiadamente mais baixos que seus concorrentes. Inclusive, em alguns casos, mais baixos que os preços de distribuição, sem que se pratiquem atos ilícitos, como sonegação de impostos, alterações na medição de vazão da bomba abastecedora ou mesmo mudanças na composição do combustível.

Segundo Pimenta (2001), com a abertura do mercado de combustíveis, fraudadores passaram a agir no país, adulterando o combustível com solventes de vários tipos, dentre eles óleo diesel, querosene, aguarrás e solvente para borracha (SPB ou benzina industrial). Os combustíveis de qualidade inferior são geralmente vendidos a preços muito abaixo do preço daqueles de qualidade. Devido a essa infração, os postos que vendem combustíveis dentro das especificações são vítimas de concorrência desleal. Em geral, os solventes comerciais possuem menor taxaço fiscal que a gasolina, o que pode gerar também um problema de receita para a União (PEREIRA, *et al.*, 2006).

Devido à elevada miscibilidade dos solventes orgânicos na gasolina, o combustível adulterado geralmente não apresenta alterações visualmente perceptíveis. Além disso, muitos dos compostos presentes nesses solventes fazem parte da composição original da gasolina. Este fato dificulta a detecção de adulterações com esses produtos, exigindo muitas vezes o uso de instrumentos analíticos caros e de alta eficiência, disponíveis somente em laboratórios de análises químicas, que demandam tempo e experiência do operador, sendo necessário nesses casos um técnico treinado para realizar os testes e interpretar os dados gerados nas análises (PIANTOLA, *et al.*, 2011).

Na análise da qualidade dos combustíveis, em geral, podem ser usadas técnicas como espectrometria de massas, ressonância magnética, espectrometria de infravermelho e cromatografia gasosa (SKROBOT, *et al.*, 2005). Nesse último caso, muitas vezes é necessária uma coluna cromatográfica de no mínimo 100 m para a verificação da qualidade da gasolina.

O teste mais simples que pode ser feito para a verificação da qualidade dos combustíveis é o teste visual, onde se avalia o aspecto e a densidade diretamente nos pontos de vendas. Entretanto, este é ineficaz na detecção de outros compostos orgânicos e de fraudes mais elaboradas (PIANTOLA, *et al.*, 2011) no qual o fraudador realizou ajustes na densidade do produto final.

O Governo Federal, preocupado com o avanço das fraudes nos combustíveis, instituiu a Política Energética Nacional e as atividades relativas ao monopólio do petróleo dentro do Conselho Nacional de Política Energética da Agência Nacional do Petróleo (ANP), através da promulgação da Lei 9.478/1997 (CASA CIVIL, 1997). Preocupado com o avanço das fraudes de combustíveis, a ANP criou então o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), visando atender ao disposto no artigo 8º da Lei 9.478/1997, em particular os incisos que tratam da garantia de qualidade e do suprimento de combustíveis ao mercado nacional. Os principais objetivos do PMQC são o levantamento dos indicadores gerais da qualidade dos combustíveis comercializados no país e a identificação de focos de não conformidade, visando orientar e aperfeiçoar a atuação da área de fiscalização da ANP (ANP, 2016).

O PMQC é o instrumento que a ANP utiliza para verificar a qualidade dos principais combustíveis líquidos comercializados no Brasil. Por meio do programa, identificam-se focos de não conformidade, ou seja, a existência de produtos que não atendem às especificações técnicas, e planejam-se ações de fiscalização do abastecimento. O programa teve início no último trimestre de 1998 e, desde então, cresceu em abrangência territorial, escopo de produtos monitorados e número de análises realizadas, passando a alcançar todas as Unidades da Federação em 2005.

A cada mês são coletadas mais de 18 mil amostras de gasolina, etanol hidratado e diesel em postos revendedores escolhidos por sorteio. As amostras são analisadas no Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) da ANP, localizado em Brasília, e nos laboratórios de universidades e instituições de pesquisa contratados e/ou conveniados. Os laboratórios enviam os resultados das análises diretamente ao Escritório Central da ANP, no Rio de Janeiro (ANP, 2015).

A utilização da espectroscopia Raman no controle de qualidade de combustíveis pode ser uma ferramenta para a realização de ensaios de qualidade, pois é de fácil operação, com a vantagem da realização de ensaios não destrutivos nas amostras *in loco*. Desta forma, essa inspeção da qualidade dos combustíveis

pode ser efetuada em qualquer momento desde o seu refino até o abastecimento. Os resultados são demonstrados de forma rápida e prática, possibilitando ações pontuais contra os focos de não conformidade e nos produtos que não atendam às especificações técnicas.

### **1.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem por objetivo demonstrar que a espectroscopia Raman pode ser empregada no controle de qualidade de combustíveis, através da análise espectral de amostras de gasolina comum (tipo C) de uma mesma marca coletadas em postos de abastecimento da região de Santos, SP.

### **1.2 Objetivos específicos**

Especificamente pretende-se:

- a) Obter o padrão espectral da gasolina A e da gasolina C;
- b) Comparar os picos espectrais das gasolinas “A” e “C”;
- c) Obter a concentração do etanol na gasolina C e avaliar a conformidade da adição de etanol na gasolina;
- d) Aplicar as ferramentas e recursos de TI para tratamento, processamento e análise dos dados.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Gasolina

A gasolina é um produto combustível, derivado intermediário do petróleo. É uma mistura de hidrocarbonetos saturados que contém de cinco a oito átomos de carbono por molécula (MORRISON e BOYD, 1996; SOLOMONS e FRYHLE, 1996). Além dos hidrocarbonetos, a gasolina também possui compostos oxigenados e pode conter compostos de enxofre e de nitrogênio. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220 °C (ABNT, 2009).

Como resultante do processo de refino do petróleo a gasolina básica possui uma composição complexa de hidrocarbonetos (Tabela 1). A sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como nafta leve obtida a partir da destilação direta do petróleo, nafta craqueada 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 obtida de um processo que produz isoparafinas de alta octanagem a partir de isobutanos e olefinas, dentre outros.

Tabela 1. Principais constituintes, propriedades e processo de obtenção da gasolina.

Grupo de constituintes	Átomos de carbono	Processo de obtenção	Faixa de ebulição (°C)	Índice de octano
Normal e isobutano	4	Destilação e craqueamento catalítico	0	92
Parafínicos normais e ramificados, naftênicos e aromáticos	5 a 8	Destilação	30 a 120	40 a 70
Parafínicos normais e ramificados, naftênicos e aromáticos.	8 a 12	Destilação	90 a 215	35 a 55
Parafínicos e olefínicos normais e ramificados, aromáticos e naftênicos.	5 a 12	Craqueamento catalítico	40 a 215	80 a 84
Parafínicos normais e ramificados e aromáticos.	5 a 10	Reforma catalítica	40 a 215	85 a 90
Parafínicos ramificados e normais.	5 a 8	Alcoilação	40 a 150	90 a 95
Parafínicos ramificados e normais.	5 e 6	Isomerização	30 a 80	80 a 84
Parafínicos normais e ramificados, naftênicos.	5 a 12	Hidrocrackeamento catalítico	40 a 215	70 a 73
Parafínicos e olefínicos normais e ramificados, naftênicos e aromáticos	5 a 10	Coqueamento retardado	30 a 150	65 a 68

Fonte: (PETROBRAS DISTRIBUIDORA - BR, 2016).

As propriedades físico-químicas utilizadas no controle de qualidade das gasolinas (A e C) são especificadas pela portaria 40 da ANP, conforme Tabela 2 (RANP, 2013).

Tabela 2. Especificações das gasolinas comum e premium (1).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT NBR	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	-	(2)	(3)	(2)	(3)	visual	
Aspecto	-	(4)				14954 (5)	D4176 (5)
Teor de etanol anidro combustível	% volume	(6)	(7)	(6)	(7)	13992 -	- D5501 (8)
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	Anotar				7148 14065	D1298 D4052

Destilação						9619	D86
10% evaporado, máximo	°C	65,0					
50% evaporado, máximo		120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máximo		190,0					
PFE, máximo		215,0					
Resíduo, máximo	% volume	2,0					
Nº de Octano Motor - MON, mínimo (9)	-	-	82,0	-	-	-	D2700
Índice Antidetonante - IAD, mínimo (9) (10)	-	-	87,0	-	91,0	-	D2699 D2700
Pressão de Vapor a 37,8°C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 (máx.)	45,0 a 62,0	69,0 (máx.)	14149 14156 -	D4953 D5191 D5482 D6378
Goma atual lavada, máximo	mg/100 mL	5				14525	D381
Período de indução a 100°C, mínimo (12)	min	-	360	-	360	14478	D525
Corrosividade ao cobre a 50°C, 3h, máximo	-	1				14359	D130
Teor de enxofre, máximo (13)	mg/kg	-	50	-	50	- - - - -	D2622 D3120 D5453 D6920 D7039 D7220
Benzeno, máximo (14)	% volume	-	1,0	-	1,0	15289 - 15441	D3606 D5443 D6277
Teor de silício	mg/kg	Anotar				-	D7757
Hidrocarbonetos: (14)(15)						14932	D1319
Aromáticos, máximo	% volume	-	35	-	35		
Olefínicos, máximo		-	25	-	25		
Saturados		Anotar					

(1) É permitida a utilização de aditivos, conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos que apresentam compostos químicos à base de ferro ou metais pesados

(2) De incolor a amarelada, isenta de corante

- 
- (3) De incolor a amarelada, se isenta de corante, cuja utilização é permitida, no teor máximo de 50 ppm, com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação
- 
- (4) Límpido e isento de impurezas
- 
- (5) Procedimento 1
- 
- (6) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação. Considera-se o limite máximo de 1 % em volume
- 
- (7) O teor de etanol anidro combustível (EAC) a ser misturado à gasolina A para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com a legislação vigente
- 
- (8) Este método não se aplica para gasolina C com teor de etanol inferior a 20%
- 
- (9) Os ensaios de número de octano MON e RON deverão ser realizados com a adição de EAC à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina A
- 
- (10) Índice Antidetonante é a média aritmética dos valores de número de octano determinados pelos métodos MON e RON
- 
- (11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de vapor
- 
- (12) O ensaio de Período de indução deverá ser realizado após a adição de etanol anidro à gasolina A, no teor de um ponto percentual acima do valor em vigor na data da produção da gasolina A
- 
- (13) A análise de teor de enxofre deve ser realizada e reportada no Certificado da Qualidade com a adição de etanol anidro combustível à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina
- 
- (14) Os teores de Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos, Hidrocarbonetos Olefínicos e Hidrocarbonetos Saturados podem ser realizados na gasolina A e devem ser reportados no Certificado da Qualidade considerando a adição de etanol anidro combustível à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina
- 
- (15) Alternativamente, é permitida a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e saturados por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados, prevalecerão os valores determinados pelo ensaio realizado conforme a norma ABNT NBR 14932 ou ASTM D1319
- 

Fonte: (RANP, 2013).

### 2.1.1 Octanagem

A qualidade da gasolina pode ser considerada também através do chamado índice de octanagem. O índice de octanagem é uma característica de combustíveis utilizados em motores de combustão, trata-se de uma medida de tendência de batimento do combustível em um motor. No motor à combustão interna, a mistura ar + combustível é comprimida dentro da câmara de combustão onde ocorre a sua explosão. Quanto mais a gasolina resistir à compressão sem sofrer a explosão, maior sua qualidade, eficiência e potência transferida ao motor.

Quanto maior o índice de octanagem, mais ela será resistente à compressão, conseqüentemente maior será sua qualidade. Existem substâncias chamadas antidetonantes (chumbo tetraetila, cloreto de etileno, etanol e o éter metil-terc-butílico - MTBE) que fazem com que a gasolina resista mais à compressão, ou seja, eles aumentam a sua octanagem (AL-SAHHAF, *et al.*, 2011).

Segundo Ferreira (2007), quando se diz que uma gasolina tem, por exemplo, octanagem 80, significa que a mistura desta gasolina com o ar no motor de explosão resiste à mesma compressão sem detonação que uma mistura de 80% de isooctano com 20% de heptano.

**Tabela 3. Índice de octanagem da gasolina comercial.**

<b>Classificação</b>	<b>Índice de octanagem (IAD)</b>	<b>Aditivos antidetonantes</b>
Gasolina comum	87	Etanol
Gasolina aditivada	87	Possui etanol e detergentes (dispersantes)
Gasolina premium	91	Possui etanol em menor concentração e os mesmos detergentes da gasolina aditivada
Gasolina podium	95	Possui etanol, detergentes e baixo teor de enxofre

Vale ressaltar que o índice de octanagem não indica a composição da gasolina, sendo um parâmetro de comportamento em relação à combustão no motor.

A octanagem é determinada por três métodos analíticos realizados com motores padrão para observação da detonação ocasionada pelo combustível, sendo eles RON, MON e IAD.

O Método RON (*Research Octane Number*) consiste em promover uma avaliação da resistência à detonação do combustível com o motor em baixa rotação com carga plena (ASTM D2699, 2015). O Método MON (*Motor Octane Number*), ao contrário do RON, a resistência a detonação do combustível é avaliada a altas rotações do motor em plena carga (ASTM D2700, 2016). O Método IAD (Índice Antidetonante) é obtido a partir da média aritmética entre os métodos RON e MON  $[(RON + MON)/2]$ , para que seja traçada a octanagem do combustível testado.

Os resultados obtidos nestes métodos apontam o índice de detonação do combustível, e desta forma garantir a qualidade e evitar que o combustível venha a causar danos aos veículos.

### 2.1.2 Tipos de gasolina comerciais

Atualmente podem-se encontrar diferentes tipos de gasolina nos postos de combustíveis. Porém, os diferenciais estão na octanagem e nas misturas realizadas (Tabela 3). Os tipos de gasolina comerciais são:

- Gasolina comum (gasolina C): é a gasolina tipo A (pura, obtida direto da refinaria) e que recebe a adição de uma porcentagem de etanol anidro, que varia entre 25% e 27% (a porcentagem depende de portarias da ANP em função da política de preço dos combustíveis).
- Gasolina comum (gasolina C) aditivada: é a gasolina tipo A adicionada de um pacote de aditivos que tem como principal função ações detergentes e dispersantes no motor, além do etanol anidro. Esses aditivos são adicionados para minimizar a formação de depósitos nos carburadores e nos bicos injetores, reduzindo a probabilidade de falha e desgaste dos motores.
- Gasolina comum (gasolina C) premium: é uma gasolina que apresenta a mesma formulação da gasolina C aditivada, porém possui maior octanagem. Também contém etanol anidro em sua composição, mas na proporção de 25% (MAPA, 2015). É menos poluente que a gasolina comum.
- Gasolina comum (gasolina C) Podium (exclusiva da BR Distribuidores) (PETROBRAS DISTRIBUIDORA - BR, 2015): Trata-se de uma gasolina que apresenta a mesma formulação da gasolina C aditivada com uma quantidade de enxofre de aproximadamente 97% menor que nos outros tipos, portanto mais limpa. Além disso, sua octanagem também é mais elevada, desta maneira possui melhor desempenho em carro com motor de alta compressão.

Estes diversos tipos de gasolina sugerem a melhora do desempenho dos veículos e também sua manutenção, porém o preço também varia na maioria dos casos.

## 2.2 Etanol

O etanol é composto por dois átomos de carbono, cinco átomos de hidrogênio e uma hidroxila ( $C_2H_5OH$ ), obtido através da fermentação e posterior destilação de carboidratos presentes em vegetais tais como milho, beterraba, mandioca e no Brasil principalmente cana-de-açúcar. Nas usinas produtoras de etanol, a cana-de-açúcar passa por diversos processos, até se obter, por destilação em colunas de aquecimento, evaporação e condensação, tanto etanol anidro quanto etanol hidratado (MANOCHIO, 2014).

Sua utilização como aditivo à gasolina está estabelecida por lei, sendo atualmente este percentual em torno de 27% com tolerâncias de  $\pm 1\%$ . Além de ser usado como combustível, na sua forma pura ou misturado à gasolina, o etanol é também matéria prima industrial, largamente utilizada na fabricação de perfumes, materiais de limpeza, solventes, tintas entre outros.

O etanol hidratado é o etanol combustível vendido nos postos, enquanto o etanol anidro é utilizado misturado à gasolina. O etanol hidratado possui em sua composição 95% de etanol e 5% de água, enquanto o etanol anidro possui em média 99,6% de etanol e 0,4% de água.

Conforme determinado na Resolução ANP nº 19, para ser diferenciado o etanol anidro combustível (EAC), que é adicionado à gasolina, recebe adição de corante laranja enquanto que o etanol hidratado combustível (EHC) deve apresentar-se "límpido e incolor" (PETROBRAS DISTRIBUIDORA - BR, 2016; RANP, 2015).

Nos anos de 1989 e 1990, quando o mercado brasileiro passava por um momento de escassez de produção de etanol combustível, foi utilizado o metanol como substituto na adição com a gasolina A. O metanol, também conhecido como álcool metílico foi banido a partir de setembro de 1991, pois é considerado altamente tóxico, potencial cancerígeno e com ação corrosiva para o uso como combustível para veículos comuns. Além da sua toxicidade e propriedades cancerígenas, é miscível com água a exemplo do etanol, no caso de vazamento de gasolina com adição de metanol a partir de um reservatório subterrâneo de um posto de combustível, poderá contaminar o lençol freático caso entre em contato com o solo (SANTOS, 2002). O metanol mesmo com estes índices de agressividade ao ser

humano e ao meio ambiente é bastante utilizado nas indústrias químicas como solvente industrial, fabricação de plástico, produção de biodiesel entre outros.

### 2.3 Métodos de análise

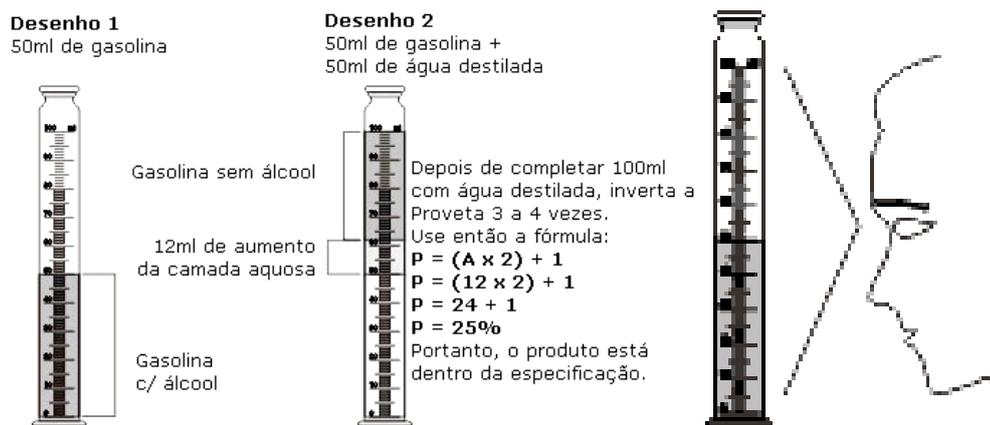
A qualidade dos combustíveis no Brasil é definida por um conjunto de características físico-químicas especificadas nas Resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (RANP, 2013). Estas especificações estabelecem limites para cada característica, de modo a assegurar a qualidade de todo combustível comercializado no país.

Um combustível que não atenda aos requisitos mínimos especificados acarreta danos ao motor e a outros componentes do veículo, rendimento insatisfatório, perda de potência, aumento do consumo e prejuízos ao meio ambiente pela maior emissão de gases e material particulado (IPT, 2016).

Dentre os métodos de análise adotados para a verificação da qualidade dos combustíveis, destacam-se: visual, cromatografia gasosa, espectroscopia por ressonância magnética nuclear, espectroscopia de massas e espectrometria por infravermelho. A Resolução ANP nº 58, de 17.10.2014, estabelece o regulamento técnico que trata do controle da qualidade do combustível automotivo líquido adquirido pelo revendedor varejista. Esta resolução estabelece que a análise do combustível deve ser realizada antes do descarregamento como forma de assegurar a qualidade do produto a ser comercializado no posto de combustível (ANP, 2014).

#### 2.3.1 Teste de proveta (visual)

Segundo a ANP (2011), o processo de verificação visual ou teste de proveta é utilizado para determinar a porcentagem de etanol anidro na gasolina. É realizado a partir de uma mistura de 50 mL de gasolina com água na mesma proporção. Devido à sua composição química, a água é mais densa e não é miscível com a gasolina, desta forma irá se acondicionar no fundo da proveta juntamente com o etanol anidro adicionado à gasolina, aumentando de volume. A porcentagem de etanol anidro contido na gasolina comum é determinada pela fórmula  $P = (A \times 2) + 1$ , sendo: P = Porcentagem de etanol anidro contido na gasolina; A = Aumento do volume de água na proveta; 2 = 50 mL de gasolina para um total de 100 mL da proveta e 1 = Tolerância permitida.



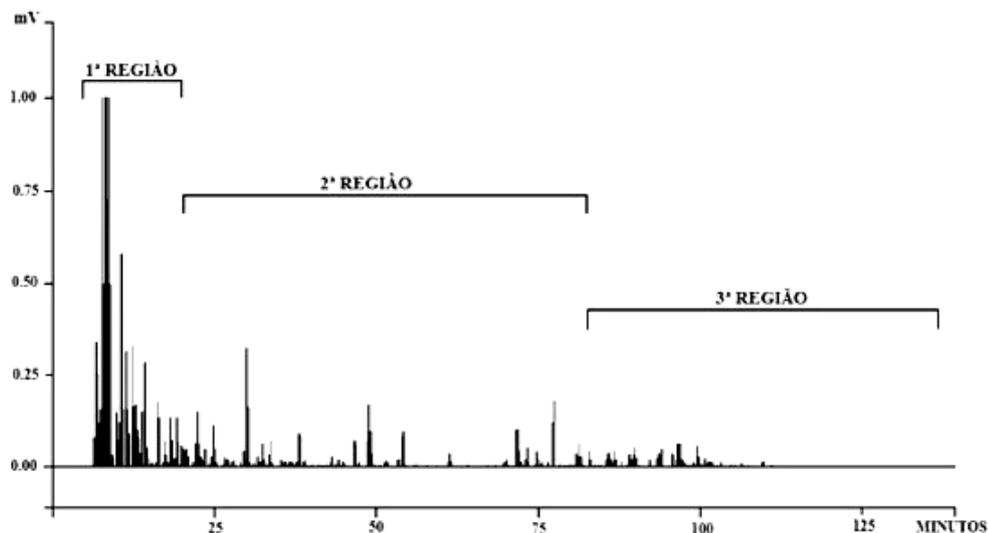
**Figura 1. Provetas do ensaio de teor de etanol anidro em gasolina automotiva.**

Fonte: (POSTAL DOS POSTOS, 2016)

Supondo que a altura da camada inferior (etanol anidro e água) fique na faixa de 62 mL, subtraindo os 50 mL de água, chega-se ao volume de 12 mL de etanol anidro. Efetuando o cálculo do percentual, obtém-se 25 mL ou 25% de etanol em 100 mL de gasolina comum (ANP, 2011). Se a gasolina testada estiver fora das medidas supracitadas (Figura 1), a amostra é considerada fora das especificações das normas da ANP.

### 2.3.2 Cromatografia gasosa

Entre as técnicas analíticas, a cromatografia gasosa tem sido extensamente utilizada pela indústria petroquímica, pois favorece a separação e resolução dos picos de intensidade do espectro, principalmente em virtude do uso de *softwares* específicos que possibilitam uma identificação automática dos hidrocarbonetos presentes na composição da gasolina e também pela confiabilidade e precisão dos resultados (CÔCCO, *et al.*, 2004).



**Figura 2. Perfil cromatográfico da gasolina tipo A de acordo com ASTM 6729.**

Fonte: (CARVALHO e FILHO, 2014)

O cromatograma observado na Figura 2 obtido para a gasolina tipo A foi dividido em três regiões. Na primeira região do cromatograma estão situados os picos mais intensos, referentes aos hidrocarbonetos alifáticos leves, que são compostos majoritários, onde se encontram as parafinas, isoparafinas, naftenos e olefinas de baixo ponto de ebulição. Na segunda região do cromatograma estão situados os picos de intensidade intermediária, referente aos hidrocarbonetos aromáticos. Na terceira região do cromatograma, referente aos hidrocarbonetos alifáticos pesados, que são os compostos minoritários, onde se encontram as parafinas, isoparafinas, naftenos e olefinas de elevado ponto de ebulição, e também a maior quantidade de compostos considerados desconhecidos (CARVALHO e FILHO, 2014).

**Tabela 4. Composição química das classes de hidrocarbonetos obtidas pelo método cromatográfico para as amostras de gasolina tipo A.**

Classe de hidrocarbonetos	% (v/v) <sup>a</sup> ± SD	% RSD	Mínimo-Máximo <sup>a</sup> % (v/v)
Aromáticos	18,9 ± 1,10	5,8	17,0 - 21,5
Isoparafinas	23,3 ± 1,85	7,7	20,1 - 25,7
Naftenos	11,6 ± 1,75	14,6	9,9 - 16,1
Olefinas	22,9 ± 2,50	10,9	16,9 - 25,8
Parafinas	11,3 ± 1,75	15,0	9,2 - 14,5
Total	88,1 ± 0,60	0,7	87,1 - 89,4
Desconhecidos	11,8 ± 0,63	5,3	10,5 - 12,9

SD = desvio padrão; RSD = desvio padrão relativo; <sup>a</sup>Média das 24 amostras de gasolina tipo A com nível de confiança de 95%.

Fonte: (CARVALHO e FILHO, 2014)

### 2.3.3 Espectroscopia por ressonância magnética

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Esta radiação pode ser vista como uma onda com dois componentes, uma elétrica e outra magnética, onde a matéria pode ter interação tanto com a componente elétrica quanto com a magnética.

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) foi desenvolvida por físico-químicos no final da década de 1940 para estudar as propriedades de núcleos atômicos. Em 1951, os químicos perceberam que a espectroscopia de RMN também poderia ser usada para determinar as estruturas de substâncias orgânicas (HARRIS, *et al.*, 2009).

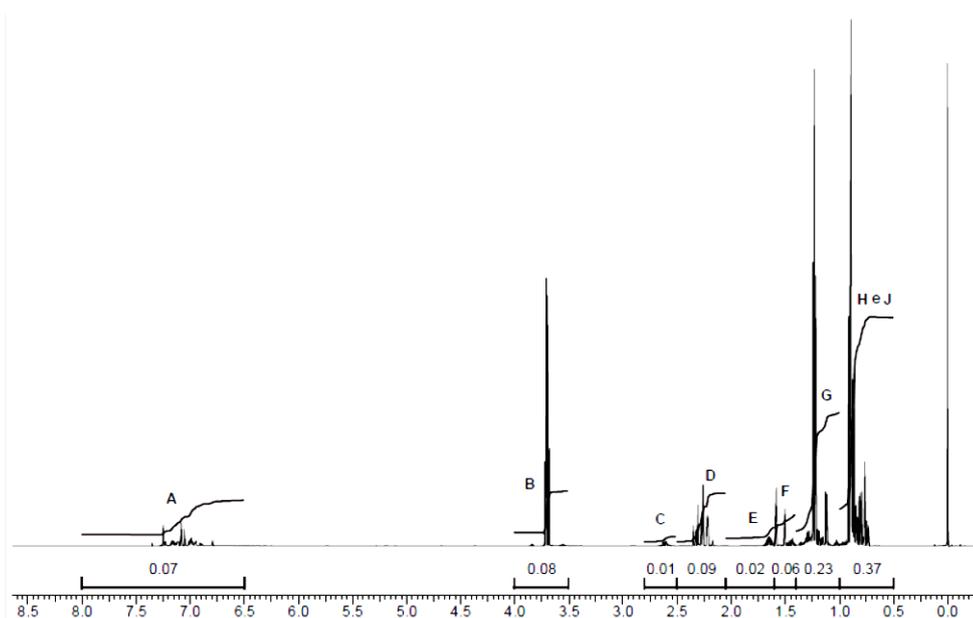
Uma das diferenças fundamentais entre a RMN e as outras formas de espectroscopia reside no fato de que, na RMN essa interação se dá com o campo magnético da onda eletromagnética e não com o campo elétrico como a obtida pelas técnicas espectroscópicas empregando luz no infravermelho visível e ultravioleta.

Para cada tipo de espectroscopia é exigido um tipo de excitação e, para cada uma delas, exige uma quantidade definida de energia, ou seja, são fenômenos quantizados. Isto quer dizer que uma radiação de determinada frequência é absorvida para uma determinada transição. A RMN encontra-se na região das ondas de rádio (radiofrequências - RF). Em um campo magnético, sob determinadas

condições, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região da radiofrequência, absorção essa determinada por características da amostra. Essa absorção é em função de determinados núcleos presentes na molécula, que são sensíveis à radiação aplicada (NASCIMENTO e BLOCH JR., 2001).

A técnica de espectroscopia de RMN é um dos métodos importantes na determinação da estrutura dos compostos químicos no estado líquido (MEUSINGER e MOROS, 2001). É descrita na literatura como ferramenta relevante e muito utilizada na análise de combustíveis derivados de petróleo, em amostras de gasolina, como, por exemplo, na determinação do número de octanos, parafinas, olefinas, entre outros (MONTEIRO, *et al.*, 2007; KAPUR, *et al.*, 2000).

A Figura 3 mostra um espectro de RMN  $^1\text{H}$  típico de uma gasolina C com baixo teor de olefinas. O método de análise por RMN  $^1\text{H}$  proposto baseia-se em análise das localizações dos sinais dos grupos estruturais (parafinas, aromáticos, naftênicos e etanol) (OLIVEIRA, *et al.*, 2005).



**Figura 3. Espectro RMN  $^1\text{H}$  de uma gasolina C com baixo teor de olefinas.**

Fonte: (OLIVEIRA, *et al.*, 2005).

**Tabela 5. Atribuições das diferentes regiões do espectro de RMN <sup>1</sup>H e a região da integral dos grupos usado na análise das gasolinas ( $\delta$  em relação ao padrão interno TMS).**

Deslocamento Químico ( $\delta$ )	Atribuições	Regiões de interação
6,5 – 8,0	CH do anel aromáticos	A
3,5 – 4,0	CH <sub>2</sub> do etanol	B
2,5 – 2,8	CH <sub>2</sub> dos $\alpha$ -substituintes em aromáticos	C
2,05 – 2,5	CH <sub>3</sub> dos $\alpha$ -substituintes em aromáticos	D
1,6 – 2,05	CH <sub>2</sub> dos naftênicos	E
1,4 – 1,6 - H - 1/2B	CH <sub>2</sub> do cicloexano e ciclopentano + CH das isoparafinas	F
1,0 – 1,4 - 3/2B	CH <sub>2</sub> das n- e isoparafinas + CH <sub>3</sub> do etanol	G
0,5 – 1,0 = J/10	CH das isoparafinas	H
0,5 – 1,0	CH <sub>3</sub> dos naftênicos e das parafinas	J

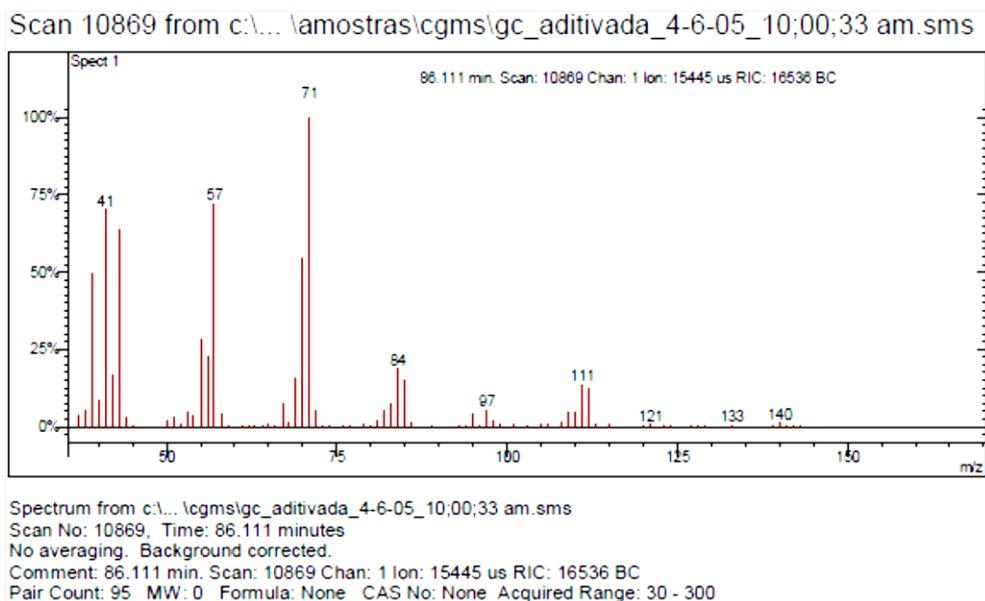
Fonte: (OLIVEIRA, *et al.*, 2005).

#### 2.3.4 Espectroscopia de massa

A espectrometria de massas (EM) é uma poderosa ferramenta física que caracteriza as moléculas pela medida da relação massa/carga de seus íons. Ela foi usada inicialmente na determinação de massas atômicas e, vem sendo empregada na busca de informações sobre a estrutura de compostos orgânicos, na análise de misturas orgânicas complexas, na análise elementar e na determinação da composição isotópica dos elementos. A EM acoplada é uma técnica analítica poderosa, usada para identificar compostos desconhecidos, quantificar compostos conhecidos e auxiliar na elucidação estrutural de moléculas. A EM acoplada apresenta uma vasta gama de aplicações, como por exemplo: na ecologia, toxicologia, geologia, biotecnologia, e descoberta e desenvolvimento de fármacos.

Apenas no início da década de 80, a espectrometria de massa começou a ser amplamente aplicada em determinações de massas moleculares. Com o desenvolvimento de equipamentos cada vez mais especializados, a espectrometria

de massa tornou-se uma ferramenta revolucionária na química moderna (UNIPROTE, 2016).



**Figura 4. Espectrograma de um composto desconhecido da gasolina aditivada identificado como isoparafínico com 10 carbonos.**

Fonte: (CÔCCO, 2008).

Os compostos químicos existentes na gasolina apresentam marcadores naturais e qualquer variação por menor que seja, pode ser detectada através da EM, conforme ilustra a Figura 4.

**Tabela 6. Interpretação de fragmentos de um composto desconhecido.**

Íon m/z	Fragmento	Observação
140	$[M]^+ = C_{10}H_{20}^+$	Íon molecular de baixa intensidade indica molécula linear ou muito ramificada.
111	$C_8H_{15}^+$	Perda de etila.
97	$C_7H_{13}^+$	Perda de propila.
84	$C_6H_{12}^+$	Fragmentação alílica.
71	$C_5H_{11}^+$	Fragmentação alílica.
57	$C_4H_9^+$	Fragmentação alílica.

Fonte: (CÔCCO, 2008).

### 2.3.5 Espectroscopia Raman

Em 1928, o físico indiano C. V. Raman juntamente com K. S. Krishnan, observaram que quando um feixe de luz atravessava um certo composto químico transparente, uma pequena parte da luz espalhada possuía desvio de frequência em relação ao feixe de luz incidente. O efeito Raman foi inicialmente previsto por Smekal (1923), que analisando o fenômeno de espalhamento da luz para um sistema de dois níveis energéticos quantizados e observou, no espectro espalhado, a existência de bandas laterais. Coube a Raman e Krishnan, em 1928, observarem experimentalmente pela primeira vez o efeito a partir de excitação com luz visível. Raman realizou uma série de experimentos a partir dos quais estudou a radiação espalhada por amostras transparentes (sólidas, líquidas e gasosas) (SMEKAL, 1923; RAMAN, 1928).

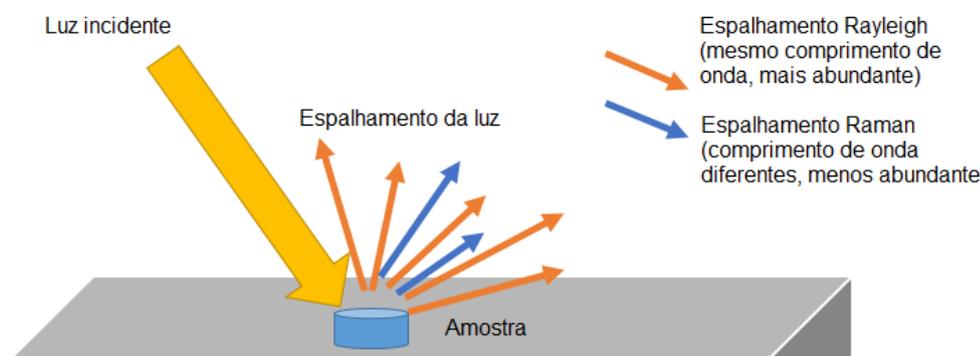
Para a obtenção dos espectros, Raman utilizou a radiação de arcos de mercúrio para excitação das amostras em análise, utilizando filtros para eliminação de linhas indesejadas e isolamento das linhas de interesse. Porém, certos compostos absorviam fortemente estas linhas ou eram decompostos fotoquimicamente por elas, dificultando a obtenção dos espectros. Raman observou que algumas linhas e bandas apresentavam-se deslocadas em comparação com o espectro original e que essas linhas dependiam da amostra utilizada no processo de espalhamento. Tomando como base suas experiências Raman concluiu que os deslocamentos sofridos pelas bandas se relacionavam com as frequências de vibração dos átomos constituintes das moléculas e que tais frequências dependiam das ligações químicas e da geometria destas (SMITH e DENT, 2005).

Comparada com os métodos tradicionais, a análise espectral Raman é rápida, de baixo custo, não destrutiva e é ideal para análise de gasolina. A espectroscopia Raman pode ser usada para analisar produtos petroquímicos e obter informações de vibração molecular sobre os hidrocarbonetos que eles contêm (ZHANG, *et al.*, 2012).

#### 2.3.5.1 Espalhamento Raman (efeito Raman)

O espalhamento da luz pode ser entendido como a mudança de direção sofrida por esta quando uma onda eletromagnética encontra um obstáculo ou um meio não homogêneo (Figura 5). Como a onda eletromagnética interage com o

meio, as órbitas dos elétrons que constituem a molécula são perturbadas periodicamente com a mesma frequência do campo elétrico da onda incidente.



**Figura 5. Imagem ilustrativa do espalhamento de luz.**

Fonte: (THE FORENSICS LIBRARY, 2016).

A oscilação ou perturbação na nuvem de elétrons resulta em uma separação periódica das cargas no interior das moléculas, produzindo o que é denominado de momento de dipolo induzido. Este é manifestado como uma fonte de radiação eletromagnética, resultando no espalhamento da luz. O efeito deste espalhamento de luz pode ser explicado pelo fato de que a onda eletromagnética faz com que os elétrons vibrem com a frequência da radiação incidente (SMITH e DENT, 2005).

A maior parte da luz espelhada pela molécula é emitida com a mesma frequência da luz incidente, processo esse característico do espalhamento elástico da luz denominado de espalhamento Rayleigh. Parte da luz espalhada pode apresentar frequências acima ou abaixo da frequência incidente, o que caracteriza o espalhamento inelástico da luz denominado de espalhamento Raman anti-Stokes ou Stokes, respectivamente conforme a Figura 6.

O efeito Raman se baseia na mudança da polarizabilidade molecular durante a vibração molecular quando a molécula é polarizada sob a ação da luz incidente ( $\nu_0$ ). A polarizabilidade provoca deslocamento dos elétrons sob a influência deste campo oscilante, o qual induz um dipolo oscilante na molécula. Este dipolo vai emitir radiação em todas as direções, menos na linha de ação do dipolo. O espalhamento Raman se deve à modulação da vibração do laser, pela vibração molecular. Aparece como linhas de emissão nas posições referentes aos níveis de energia vibracional das moléculas.

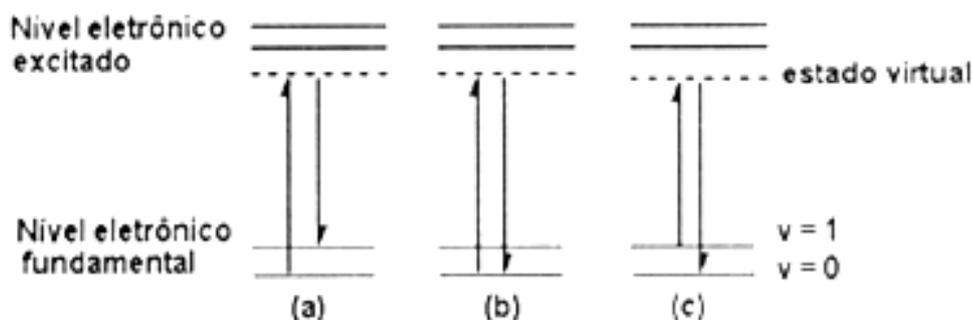


Figura 6. Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).

Fonte: (BOYACI, *et al.*, 2015).

Os traços contínuos são níveis de energia próprios da substância em estudo e os tracejados são níveis transitórios, de tempo de vida muito curtos (da ordem de  $10^{-15}$  s) (FARIA, 2011).

## 2.4 Processamento de espectros Raman

As aplicações da espectroscopia Raman envolvem amostras quimicamente complexas e amplamente variáveis. O desafio é a diversificação da sua aplicação e mais especificamente a supressão de fontes de ruído inerentes presentes nas mais diferentes amostras. Pode-se estabelecer uma relação entre a quantidade de radiação espalhada, em comprimentos de onda (deslocamento) específicos, e a intensidade dos picos de energia, utilizando-a como método quantitativo; entretanto, é necessário que se possua valores de referência através de uma curva de calibração. O processamento dos sinais para a retirada de ruídos de alta frequência, fluorescência e raios cósmicos se dá pela aplicação de polinômios no conjunto de dados, com o qual obtém-se a suavização da curva e melhoria da relação entre sinal-ruído sem que haja distorção do sinal obtido (SILVERSTEIN, *et al.*, 2005).

### 2.4.1 Fluorescência (*background*)

O fenômeno da fluorescência consiste na absorção de energia por um elétron, passando do estado fundamental ( $v_0$ ) para um dos níveis vibracionais do estado excitado ( $v_1$ ). O elétron então passa por decaimentos não radiativos entre os níveis vibracionais até chegar ao nível excitado, e que ao retornar ao estado fundamental é

acompanhado pela emissão de um fóton com comprimento de onda referente à transição entre o estado excitado e fundamental (LAKOWICZ, 2006). A fluorescência emitida pelos materiais orgânicos é o maior contribuinte dos ruídos para os espectros Raman em sistemas de espectroscopia dispersivos. Esta fluorescência pode dominar o espectro Raman e gerar ruído de fóton, dificultando a interpretação dos espectros e conseqüentemente a análise amostral. A fim de extrair os picos Raman a partir do espectro bruto adquirido, é necessário processar os dados representativos do espectro para remover esta fluorescência (LIEBER e JANSEN, 2003).

#### 2.4.2 Ruídos de fluorescência

Considera-se ruído a informação espectral não relevante, porém incorporada ao sinal coletado. O ruído é inerente a todos os sistemas de detecção. Associado ao sinal Raman bruto coletado, tem-se componentes espectrais de alta frequência, que dependem em sua maior parte das variações estatísticas aleatórias da luz incidente, no caso, o espectro de fluorescência de *background* (SILVEIRA JR, 2001).

#### 2.4.3 Raios cósmicos

Raios cósmicos são partículas dotadas de alta energia, que se deslocam com velocidade extrema no espaço. Essas partículas, ao chegarem a Terra, colidem com os núcleos dos átomos da atmosfera e dão origem a outras partículas, formando uma “chuva” de partículas com menos energia, ou seja, raios cósmicos secundários. O número de partículas que chegam ao nível do mar, em média, é de uma partícula por segundo em cada  $\text{cm}^2$  (LONGAIR, 1986).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Coleta das amostras

Inicialmente foram coletadas cinco amostras de gasolina tipo C comum em postos de combustíveis aleatórios de bairros distantes entre si, mas de uma mesma marca (bandeira) na região de Santos, litoral do estado de São Paulo. A gasolina utilizada como referência (aqui chamada gasolina padrão) é uma amostra de gasolina tipo A e que foi obtida junto ao Núcleo de Petróleo e Gás da Universidade Santa Cecília, Santos, SP.

As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro com volume de 100 mL com tampa como pode ser observado na Figura 7, para evitar a evaporação e em caixa térmica para o transporte até o local dos ensaios, sendo a duração do trajeto de 2h30.

Os ensaios foram efetuados no Laboratório de Espectroscopia Vibracional da Universidade Anhembi Morumbi, no Parque Tecnológico da cidade de São José dos Campos, SP, todos realizados no mesmo dia, portanto não houve variações decorrentes das condições ambientais tampouco do equipamento.

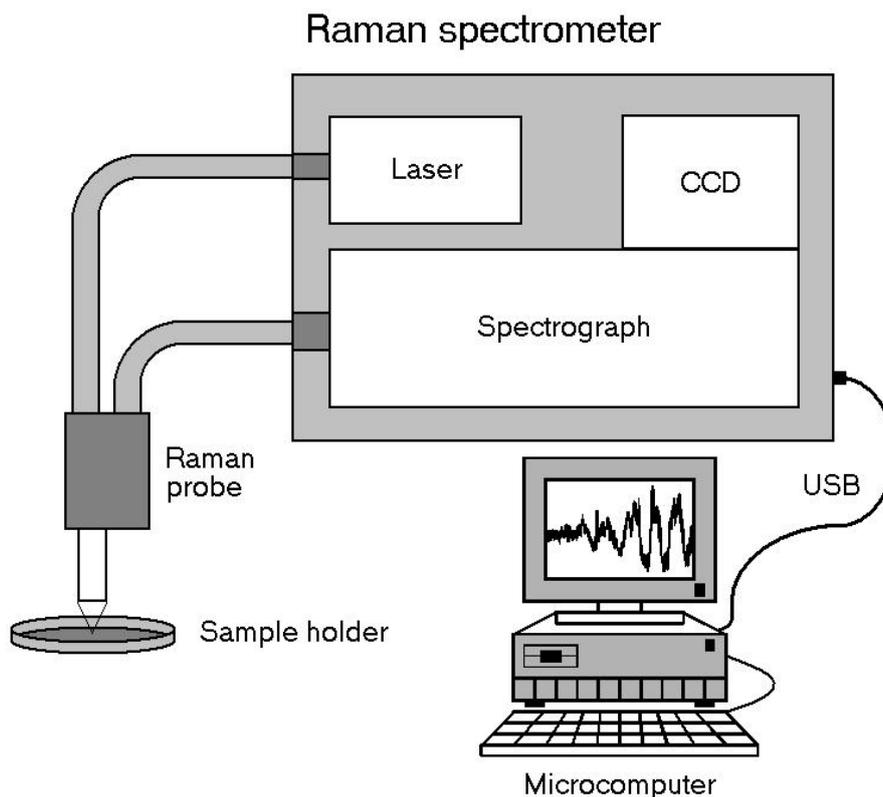


Figura 7. Frascos de vidro com as amostras de combustíveis.

#### 3.2 Aquisição dos espectros

Foi utilizado um espectrômetro Raman dispersivo (macro e micro-Raman integrados, modelo P1-, Lambda Solutions, Inc., MA, EUA). O equipamento utiliza

um laser de diodo multimodo estabilizado, sintonizado em 830 nm (infravermelho próximo), obtendo-se na saída do sistema óptico cerca de 450 mW em 830 nm. Um cabo de fibras ópticas “Raman probe” foi utilizado como elemento de entrega da radiação à amostra e coleta do sinal emitido pela amostra, conforme ilustram as Figura 8 e Figura 9.



**Figura 8. Diagrama esquemático do espectrômetro Raman no infravermelho próximo.**

Fonte: (SILVEIRA JR, 2001).

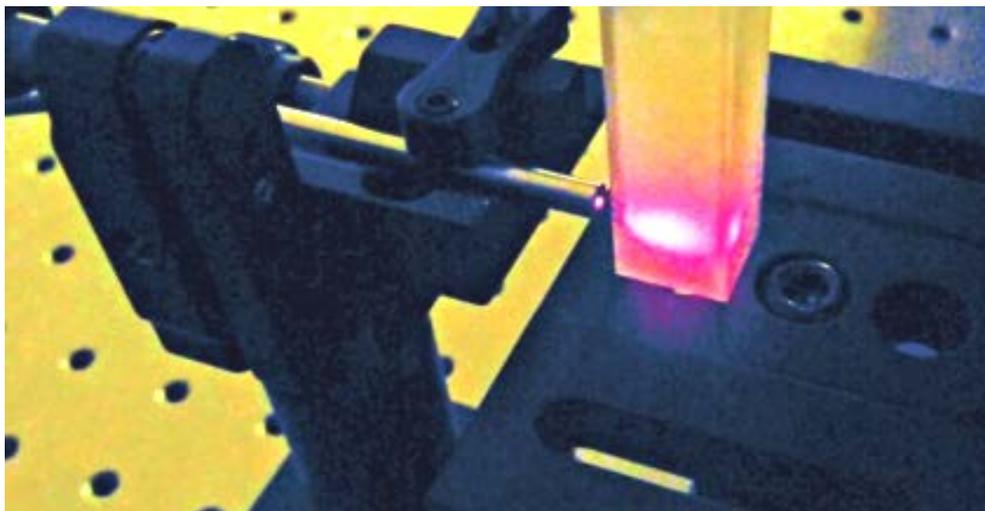


**Figura 9. Laboratório de espectroscopia Raman.**

Fonte: (CITÉ, 2012).

O elemento dispersor de luz, integrado ao espectrômetro, possui resolução de aproximadamente  $2 \text{ cm}^{-1}$ . A faixa espectral útil compreende de  $400$  a  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . A detecção do sinal luminoso espalhado pela amostra é efetuada por uma câmera CCD “*back thinned, deep-depletion*”  $1340 \times 100 \text{ pixels}$  refrigerada por elemento termoelétrico (Peltier) ventilado, atingindo uma temperatura de trabalho de  $-75^\circ\text{C}$ . O espectrômetro foi calibrado em deslocamento Raman e resposta espectral.

A aquisição e o armazenamento dos espectros foi realizada por um microcomputador PC utilizando o *software* RamanSoft (Lambda Solutions, Inc., MA, USA), que controla (via conexão USB) o tempo de exposição do detetor e o número de aquisições por amostra, e o armazenamento dos espectros para posterior análise e interpretação. O tempo de exposição para a obtenção dos espectros foi definido em 1 e 10 s. A potência laser na extremidade distal do Raman *probe* foi de 350 mW. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente de  $24^\circ\text{C}$ .



**Figura 10. Imagem ilustrativa da posição do porta amostras em relação ao “Raman probe”, movimentado apenas no sentido horizontal.**

Fonte: (FIBERTECH OPTICA, 2016)

A distância entre o emissor da luz infravermelha na extremidade distal do Raman probe e a superfície da amostra de combustível no porta amostras foi mantida em 10 mm igual para todos os experimentos, sendo esta a distância focal da lente do Raman *probe*. O porta amostras foi movimentado apenas no sentido horizontal como é apresentado na Figura 10.

### **3.3 Tratamento dos dados**

Os dados dos espectros Raman das amostras de gasolina em avaliação, coletados em triplicata, passaram por um pré-processamento inicial, submetidos à remoção da fluorescência de fundo (*background*) e normalização pela área sob a curva. Após estas coletas, os dados foram submetidos a uma rotina pré-definida no Matlab© (The Mathworks, MA, EUA, versão R2014a), com aplicação de polinômios de 4ª ordem para a remoção desta fluorescência de background (LIEBER e JANSEN, 2003). A faixa espectral considerada na interpretação dos espectros foi de 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Com auxílio do software Excel© (Microsoft Corporation, WA, USA, versão 2003 com SP3), foi realizada a remoção de “spikes” decorrentes de raios cósmicos e efetuadas análises comparativas através de gráficos visando reconhecimento de padrões e identificação de picos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processamento dos dados dos espectros Raman envolveu na primeira etapa a remoção da emissão de fluorescência de fundo (componente espectral de baixa frequência) e a filtragem do ruído eletrônico e ruído de fóton (componente de alta frequência). A emissão fluorescente, sem importância em termos de características espectrais para o Raman, foi removida por meio de um filtro passa-altas com a ajuda do software Matlab®.

Uma interpolação polinomial de ordem 4 foi utilizada em todos os pontos do espectro. A ordem foi variada em função do perfil de fluorescência do espectro e esta interpolação foi subtraída do espectro original, evidenciando as bandas de alta frequência.

### 4.1 Comparações dos espectros

Na Figura 11 observa-se um espectro original (bruto) da amostra da gasolina pura (tipo A) com características espectrais de baixa e alta frequência onde se observa o sinal Raman (bandas estreitas) somado à fluorescência de fundo. No eixo horizontal estão representados o número do comprimento de onda do espectro Raman na faixa de 400 a 1800 ( $\text{cm}^{-1}$ ) e no eixo vertical a intensidade do sinal Raman em uma unidade arbitrária (un. arb.).

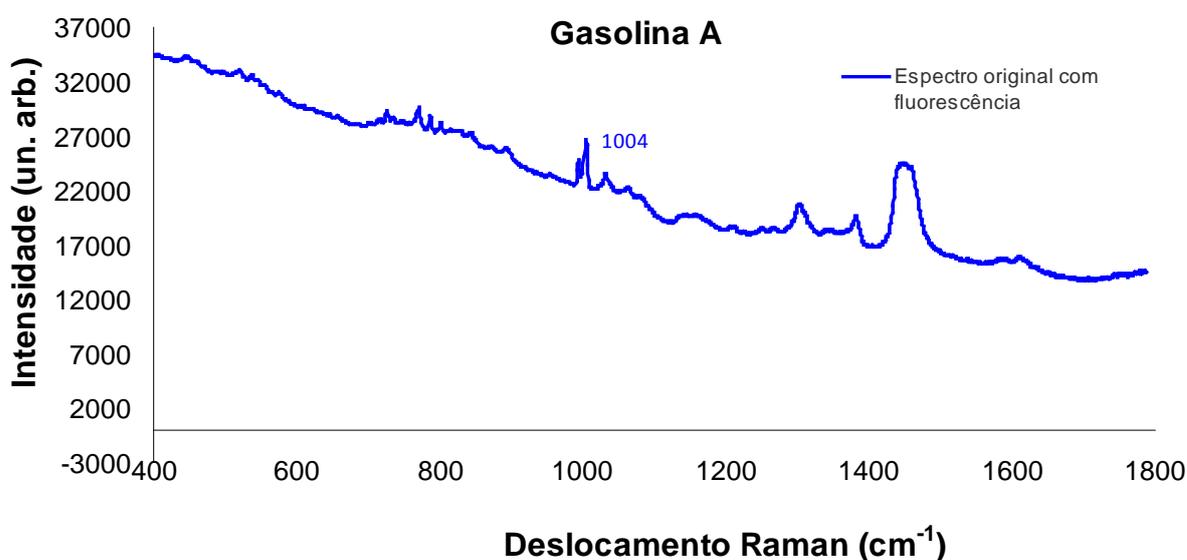


Figura 11. Espectro da gasolina padrão (gasolina A) sem tratamento de retirada de fluorescência.

Na Figura 12 tem-se o espectro original com a linha de tendência polinomial da ordem 4. A Figura 13 apresenta o espectro final após a subtração da fluorescência. Com a remoção dos componentes de baixa frequência por este método, o espectro Raman apresenta um valor médio zero.

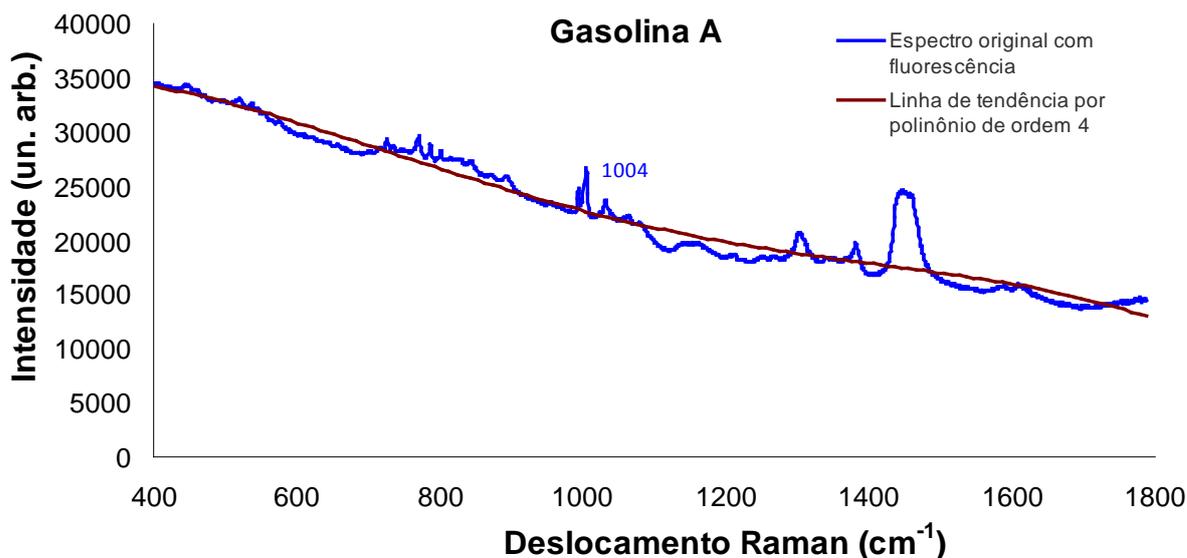


Figura 12. Espectro da gasolina A com linha de tendência por polinômio de ordem 4.

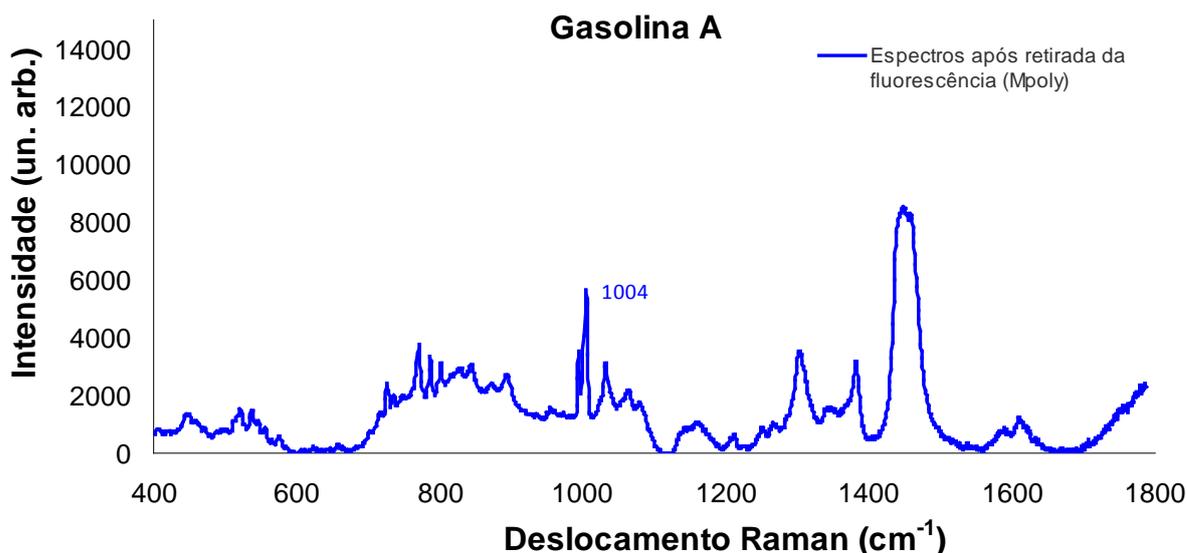
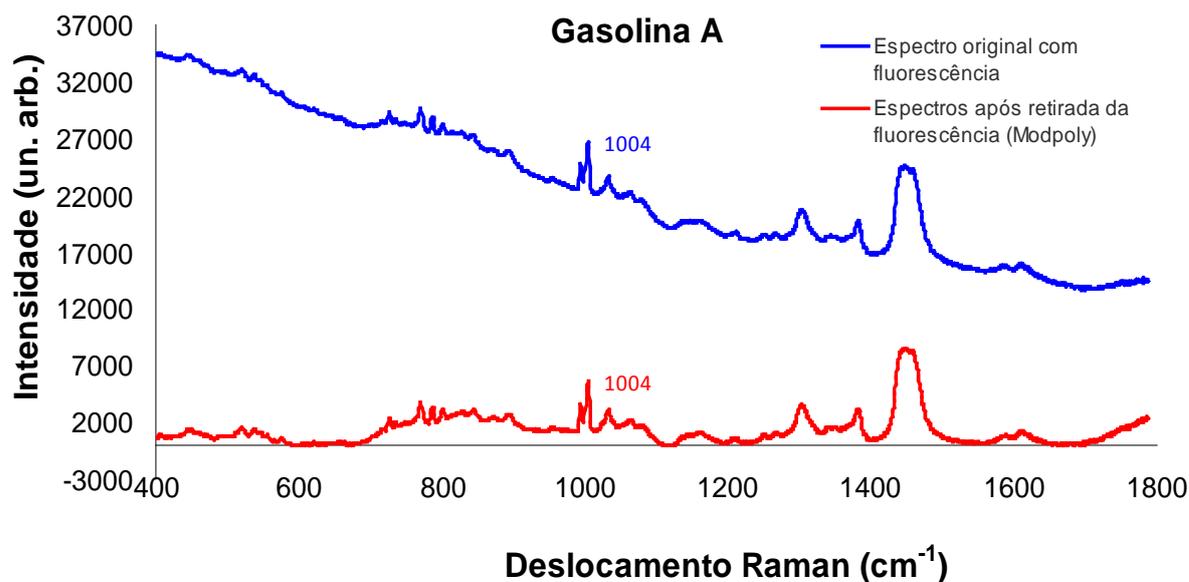


Figura 13. Espectro da gasolina A final após a subtração polinomial.

Com o objetivo de determinar eventuais distorções na posição das bandas Raman devido ao método de subtração por interpolação polinomial do ruído de baixa

frequência, foi verificada a posição da banda Raman em  $1004\text{ cm}^{-1}$  antes e depois da subtração. Como pode ser observada no comparativo dos dois momentos, antes do tratamento e após as filtrações (Figura 14), a banda Raman em  $1004\text{ cm}^{-1}$  não apresentou mudança na posição, demonstra-se que não ocorreu interferência na calibração pelo método polinomial modificado (Modpoly) (LIEBER e JANSEN, 2003).



**Figura 14. Comparativo entre o espectro da gasolina padrão (gasolina A) sem tratamento de retirada de fluorescência e mesmo espectro após a retirada da fluorescência pela rotina Modpoly.**

O espectro da gasolina padrão (tipo A) apresenta os picos nas posições de deslocamento Raman em  $771$ ,  $1004$ ,  $1306$ ,  $1383$  e  $1454\text{ cm}^{-1}$ , conforme a Figura 15, caracterizando sua composição (Tabela 7).

**Tabela 7. Posição e composto do pico do espectro de gasolina padrão (tipo A) no deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ).**

Gasolina A - Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Classificação (Carbono=Hidrogênio)	Composto
771	$\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ( $n \geq 3$ )	Naftênicos
1004	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ( $n \geq 6$ )	Aromáticos
1306	$\text{CH}_3$	n-Parafínicos
1383	Desdobramento do CH	iso-Parafínicos
1454	$\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ( $n \geq 2$ )	Olefínicos

Fonte: (LIMA, 2005).

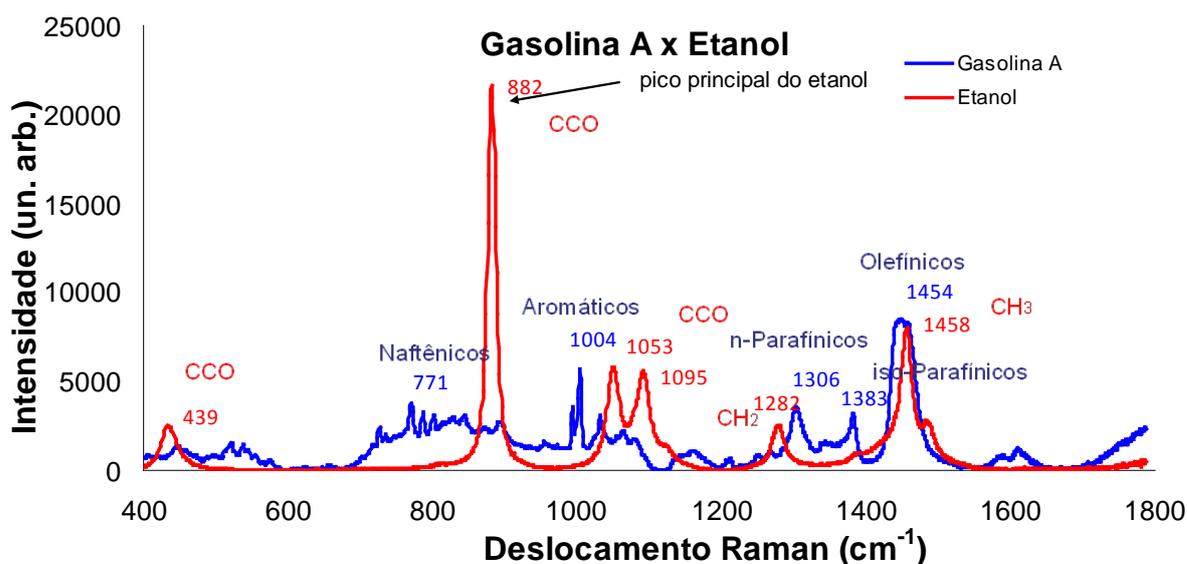
A Tabela 8 apresenta a posição dos picos e a atribuição das vibrações do espectro de etanol, com os picos mais representativos nas posições de deslocamento Raman em 439, 882, 1053, 1095, 1282 e 1454  $\text{cm}^{-1}$ , destacadas na Figura 15.

**Tabela 8. Posição dos picos do espectro Raman de etanol relacionados com a atribuição de suas vibrações.**

Etanol - Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Classificação	Composto
439	CCO	Carbono=Carbono=Oxigênio
882	CCO	Carbono=Carbono=Oxigênio
1053	CCO	Carbono=Carbono=Oxigênio
1095	CCO	Carbono=Carbono=Oxigênio
1282	$\text{CH}_2$	Metileno
1454	$\text{CH}_3$	Metil

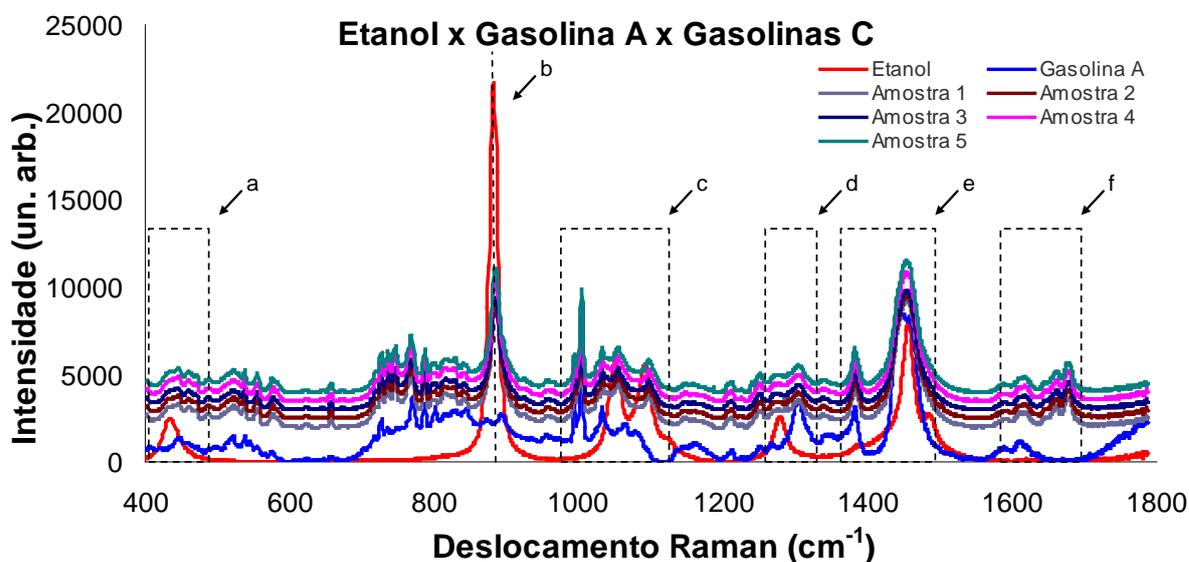
Fonte: (LIMA, 2005).

Com a sobreposição dos espectros das amostras de gasolina padrão (tipo A) e do espectro do etanol (Figura 15), observa-se picos de intensidade diferentes no deslocamento Raman entre os espectros.



**Figura 15. Espectro da gasolina padrão (gasolina tipo A) com a sobreposição do espectro de etanol.**

Após análise laboratorial e processamento dos dados das amostras de gasolina comum (tipo C) através da espectroscopia Raman, foi possível identificar as alterações ocorridas nos espectros provenientes da adição de etanol anidro na gasolina padrão (tipo A), como demonstrado na Figura 16. Os picos destacados com as letras “a”, “b”, “c”, “d” e “e” representam regiões no espectro da gasolina comum (tipo C) onde se localizam os picos de etanol, porém estes picos estão com deslocamento de suas posições originais. O etanol tem na sua composição partes polares e outras apolares, diferente da gasolina que é apolar. Quando o etanol é adicionado à gasolina, ocorre a mudança da polaridade da gasolina (misturada), esse efeito nos deslocamentos Raman é notado em “b”, “c” e “d” dos espectros das amostras 1 a 5. Nota-se que ocorrem alterações nos picos da gasolina padrão (tipo A) decorrentes da mistura do etanol anidro. Vale ressaltar que o pico principal do etanol na gasolina em “b” é o determinante para apuração da concentração de sua mistura.



**Figura 16. Espectros Raman de etanol, gasolina tipo A (padrão) e amostras de gasolina tipo C de diferentes postos de combustível. As letras “a”, “b”, “c”, “d” e “e” representam regiões do espectro da gasolina C que possuem picos do etanol, porém estes picos estão com deslocamento de suas posições originais no etanol.**

Na região do agrupamento dos picos das amostras identificado como “f” não há picos de etanol, também não são presentes picos da gasolina padrão (tipo A), deve-se considerar a existência de marcadores no produto nesta região. Esses marcadores nos combustíveis tem a sua prática regulamentada pela legislação e

devem ser feitos com substâncias inertes, não naturais ao produto, adicionados em baixas concentrações e não podem interferir nas características físico-químicas do produto. Sua finalidade é a de permitir o rastreamento e a verificação da qualidade de produtos e para reconhecimento da propriedade da empresa (RANP, 2013).

## 4.2 Análise da qualidade da gasolina comum tipo C

Uma das formas de evidenciar se a gasolina comum está dentro das especificações esperadas e em conformidade com a legislação vigente é efetuar uma análise da qualidade através da concentração de etanol anidro adicionado à gasolina. Para determinar essas concentrações, a intensidade do pico mais intenso de etanol ( $884\text{ cm}^{-1}$ ) pode ser empregada. A Figura 17 apresenta o espectro Raman em uma faixa que permite visualizar o pico de etanol em  $884\text{ cm}^{-1}$  tanto nas amostras de gasolina quanto em uma amostra de etanol com volume de 70%. Importante observar que esse pico de etanol não se sobrepõe a nenhum pico intenso da gasolina A.

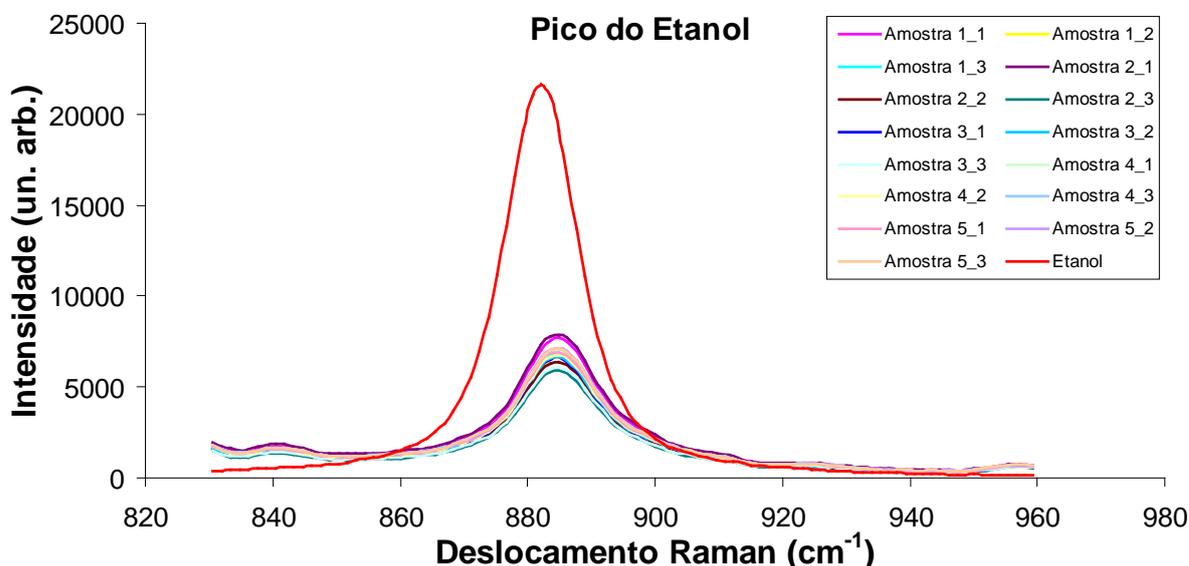


Figura 17. Intensidade do pico mais intenso do etanol ( $884\text{ cm}^{-1}$ ) encontrado nas amostras de gasolina.

Pelo gráfico destacado do pico mais intenso de etanol na gasolina (Figura 17) nota-se o espelhamento proporcional à concentração da molécula de interesse, desta forma pode-se adotar o método linear para estabelecer a equação ( $y = ax + b$ )

a ser utilizada na curva de calibração a partir das intensidades do pico e as respectivas concentrações, a fim de estimar a concentração de etanol em cada uma das amostras de gasolina.

Para estabelecer a curva de calibração (Figura 18) foram utilizados dois pontos com as intensidades dos picos e as respectivas concentrações de etanol, a saber: a intensidade do pico em  $884\text{ cm}^{-1}$  no espectro de etanol a 70% e a intensidade do espectro da gasolina A (sem etanol - 0%) na mesma posição. O cálculo dos coeficientes angular “a” e linear “b” foi então realizado. A partir da intensidade do pico de etanol em proporções 70% e 0% (29511 e 1000, respectivamente), obteve-se um coeficiente angular de 21658 e coeficiente linear de 1000, portanto a equação para determinar a concentração de etanol na gasolina ficou:  $y = 21658x + 1000$ .

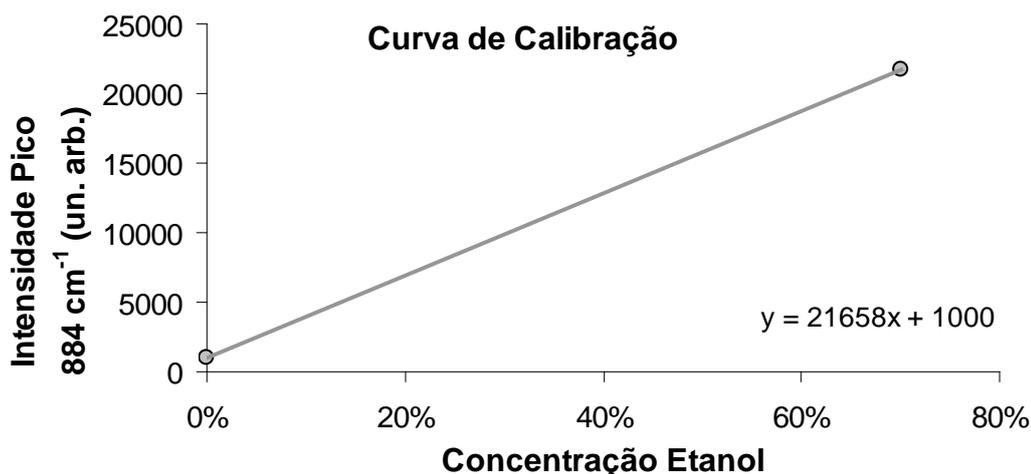
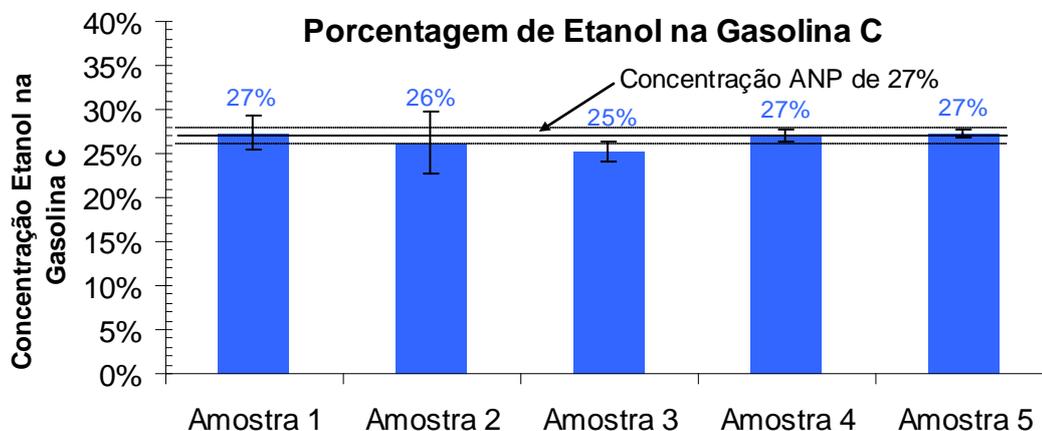


Figura 18. Curva de calibração com a equação a partir do pico de intensidade do etanol em  $884\text{ cm}^{-1}$ .

Aplicando a equação aos espectros das amostras de gasolina comum (tipo C) a partir da intensidade dos espectros em  $884\text{ cm}^{-1}$ , foram obtidas as concentrações de etanol nas amostras de gasolina C, como apresentado na Figura 19. As concentrações de etanol nas amostras estão representadas com os respectivos desvios padrão para tréplicas de medidas. Para melhor comparação com o percentual especificado pela ANP foi traçado uma linha contínua de referência em 27%, que é a concentração de etanol anidro permitida na gasolina C pela legislação

atual (Portaria MAPA Nº 75 de 05/03/2015) e duas linhas pontilhadas para representar a tolerância de  $\pm 1\%$  (MAPA, 2015).



**Figura 19. Porcentagem de etanol anidro nas amostras de gasolina comum (tipo C).**

As concentrações de etanol anidro nas amostras de gasolina comum (tipo C) de números 1, 4 e 5 apresentaram concentrações médias em conformidade ao estabelecido pela legislação. A amostra de número 2 apresentou concentração inferior, porém ainda considerada dentro do limite de tolerância de conformidade da Portaria atual, de  $\pm 1\%$  acima ou abaixo dos 27% de concentração permitida. Na amostra de número 3, a concentração do etanol anidro (25%) apresentou valor médio inferior ao determinado na legislação, porém a barra de erro permaneceu dentro da linha de tolerância. É importante observar que este percentual de 25% de etanol é permitido para gasolina comum (tipo C) premium (MAPA, 2015), desta maneira pode-se considerar em conformidade. Amostras de gasolina comum (tipo C) com concentração de etanol inferior à permitida pela Legislação Federal e na faixa de 25% não devem ser consideradas como gasolinas adulteradas, pode ser uma opção momentânea do posto de combustível em revender uma gasolina melhor (premium) por uma condição menor (valor da gasolina comum), sem prejuízos ao consumidor ou veículos. Concentrações de etanol maiores que 27% seriam consideradas de qualidade inferior e não conforme.

### 4.3 Controle da qualidade dos combustíveis

Foi constatado que as amostras analisadas não apresentam variações significativas no perfil dos espectros Raman que pudessem sugerir adulterações, mesmo sendo de postos de combustíveis diferentes. Os postos eram de mesma bandeira, e devido às avaliações periódicas realizadas pela empresa, é menos provável que ocorra alterações nas propriedades dos combustíveis nos postos desta marca.

Os métodos laboratoriais empregados na verificação da qualidade dos combustíveis são eficazes, porém onerosos e seus resultados demoram a ser apresentados. De modo geral, essa morosidade no processo de inspeção pode estimular ou até mesmo encorajar os distribuidores e os postos de combustíveis a reduzir a qualidade da gasolina, alterando as suas propriedades.

A adoção da espectroscopia Raman no controle de qualidade de combustíveis pode ser uma ferramenta para verificações *in loco* em qualquer parte do processo ou como um sistema de medição implantado diretamente na bomba de combustível. Pode ser um método eficiente na resposta imediata (durante o abastecimento), avaliando se as proporções dos componentes estão de acordo ou se há divergências em relação ao que é determinado pela legislação vigente. Essa verificação poderá ocorrer independente de solicitação do cliente, tal como ocorre na verificação visual.

A maior vantagem do uso da técnica de espectroscopia Raman, está na possibilidade dos ensaios serem realizados como análises de rotina sem a necessidade de preparo da amostra. Assim, apresenta-se como uma possibilidade de economia e rapidez no controle de qualidade da gasolina C.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, demonstrou-se que a técnica de espectroscopia Raman, associada às ferramentas e métodos de tecnologia da informação para processamento dos espectros, foi eficazmente empregada na caracterização da gasolina comercial (tipo C) em termos de mistura de etanol anidro, sendo possível avaliar a concentração deste aditivo e, a qualidade do combustível de maneira rápida, eficiente, não destrutiva e apresentando menor custo em relação a outros métodos laboratoriais, pois não há a necessidade de utilização de reagentes.

Em relação à concentração de etanol anidro misturado à gasolina tipo A, as concentrações das amostras demonstraram estarem de acordo com a legislação vigente, a qual permite concentrações entre 25% (premium) e 27% (comum) com tolerância de  $\pm 1\%$ , pode ser considerado que as amostras estão dentro dos limites de especificações regulamentares determinados pela ANP.

Com os devidos parâmetros ajustados e propriedades físico-químicas caracterizadas, a adoção da espectroscopia Raman pode ser um dos métodos mais eficientes para análise da qualidade da gasolina C diretamente nos pontos de venda. Essa técnica vislumbra agilidade para laboratórios realizarem o controle de qualidade com maior eficiência para a fiscalização.

Uma das desvantagens da utilização em escala dessa técnica defronta-se no alto valor do conjunto de equipamentos, mas considerando a contribuição desta pesquisa onde os resultados obtidos criaram sustentação para que outras investigações possam ser desenvolvidas e assim, em futuro próximo serão definidas métricas baseadas em dados Raman, o que disseminará e induzirá mais aquisições de equipamentos por distribuidores, laboratórios e entidades regulamentadoras, diminuindo os custos para a utilização da espectroscopia Raman nestes processos de controle de qualidade de combustíveis.

### 5.1 Trabalhos futuros

Como trabalhos futuros podem-se destacar:

- Criar uma base de conhecimento de espectros Raman dos solventes mais utilizados nas alterações das propriedades do combustível, bem como espectros de etanol anidro e hidratado.

- Ampliar o estudo para a análise dos espectros Raman de gasolinas comercializadas no mercado: comum, aditivada, premium e especiais das principais bandeiras (BR, ALE, SHELL, IPIRANGA e RAIZEN), bem como gasolinas comum e aditivada de postos de combustíveis sem marca (“bandeira branca”).

Desta forma, com as sobreposições dos padrões caracterizados dos espectros Raman destes componentes, pode-se melhor identificar o tipo de mudança ocorrida na amostra: concentração de água no etanol, concentração de etanol na gasolina, adição de solventes, limites fora do padrão entre outros, e a determinação do grau de adulteração será mais assertiva.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. **NBR 9619 - Produtos de petróleo - Destilação á pressão atmosférica.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas., p. 42. 2009.
- AL-SAHHAF, T.; ELKILANI, A.; FAHIM, M. **Introdução ao refino de petróleo.:** ELSEVIER, 2011. 480 p.
- ANP. **Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis.** Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Rio de Janeiro, p. 32. 2011.
- ANP. **Resolução nº 58.** ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro. 2014.
- ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis.** ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, p. 166. 2015. (1983-5884).
- ANP. **Boletim de monitoramento da qualidade dos combustíveis.** ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, p. 4. 2016.
- ASTM D2699. **Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel.** ASTM International. West Conshohocken, PA. 2015. (DOI: 10.1520/D2699-15A).
- ASTM D2700. **Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel.** ASTM International. West Conshohocken, PA. 2016. (DOI: 10.1520/D2700-16).
- BOYACI, I. H. et al. Dispersive and FT-Raman spectroscopic methods in food analysis, n. 5, 2015. 56606–56624.
- CARVALHO, F. I. M.; FILHO, H. A. D. Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais. **Química Nova**, 37, 01 Novembro 2014. 33-38.
- CASA CIVIL. Presidência da República - Casa Civil. **Presidência da República - Subchefia para Assuntos Jurídicos**, 1997. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L9478compilado.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9478compilado.htm)>. Acesso em: 15 Fevereiro 2016.
- CITÉ. **Laboratório de Espectroscopia Vibracional.** Cidade da Ciência Tecnologia e Educação - CITÉ. São José dos Campos. 2012.
- CÔCCO, L. C. **PREVISÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA GASOLINA A PARTIR DE ESPECTROS NO INFRAVERMELHO**, Curitiba, 2008.
- CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; MEIEN, O. F. V. Study of correlations for physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 76, 06 Novembro 2004. 55-63.

FARIA, D. L. A. D. QuímicaViva - CRQ-IV - O que é espectroscopia Raman. **Conselho Regional de Química - IV Região**, 07 Julho 2011. Disponível em: <[http://www.crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia\\_Raman\\_4.pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf)>. Acesso em: 20 Junho 2015.

FERREIRA, M. et al. **Química Orgânica**. Porto Alegre: Artmed, 2007. ISBN 978-85-363-1075-6.

FIBERTECH OPTICA. Raman Probe. **Fibertech Optica**, 2016. Disponível em: <<https://fibertech-optica.com/probes/raman-probe/>>. Acesso em: 09 Fevereiro 2016.

HARRIS, R. K.; WASYLISHEN, R. E.; DUER, M. J. **NMR Crystallography**.: WILEY, 2009. 524-525 p. ISBN 978-0-470-69961-4.

IPT. Verificação da conformidade e adulteração de combustíveis. **IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de SP**, 2016. Disponível em: <[http://www.ipt.br/solucoes/46-verificacao\\_da\\_conformidade\\_e\\_adulteracao\\_de\\_combustiveis\\_e\\_lubrificantes.htm](http://www.ipt.br/solucoes/46-verificacao_da_conformidade_e_adulteracao_de_combustiveis_e_lubrificantes.htm)>. Acesso em: 24 ago. 2016.

KAPUR, G. S.; SINGH, A. P.; SARPAL, A. S. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Part I. **Fuel**, n. 79, 2000. 1023-1029.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Third Edition. ed. Maryland: Springer, 2006. ISBN 0-387-31278-1.

LIEBER, C. A.; JANSEN, A. M. Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra. **APPLIED SPECTROSCOPY**, 57, 2003. 1363-1367.

LIMA, K. C. V. D. **Qualidade de gasolinas automotivas através da espectroscopia vibracional FT-Raman combinada com correlação 2D generalizada**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 304. 2005.

LONGAIR, M. S. **High energy astrophysics**. 2ª Edição.: Cambridge University Press, 1986. 464 p.

MANOCHIO, C. **Produção de Bioetanol de cana-de-açúcar, milho e beterraba: uma comparação**. Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, p. 33. 2014.

MAPA. **Portaria nº 75**. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Brasília. 2015.

MEUSINGER, R.; MOROS, R. Determination of octane numbers of gasoline compounds from their chemical structure by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and neural networks. **Fuel**, n. 80, 2001. 613-621.

MONTEIRO, M. R. et al. Utilização da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e quimiometria na avaliação da qualidade de gasolina automotiva. **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007. QA-007.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 15. ed.: 1996. 141 p. ISBN 9723105136.

NASCIMENTO, C. J. D.; BLOCH JR., C. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR: Gradus Primus. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, 4, 2001. 52-61.

OLIVEIRA, J. E. D. et al. **Análise de saturados, aromáticos e etanol em gasolinas c brasileiras, contendo baixo teores de olefinas, através da espectrometria de RMN 1H**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador: 2005.

PEREIRA, R. C. C. et al. Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra. **Energy Fuels**, 20, 12 April 2006. 1097-1102.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA - BR. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ**. Petrobras Distribuidora S.A. - BR. Rio de Janeiro, p. 1 - 14. 2015.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA - BR. **COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BÁSICA. Petrobras Distribuidora S.A. - BR**, 2016. Disponível em: <<http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-seu-veiculo/gasolina>>. Acesso em: 06 nov. 2016.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA - BR. **ETANOL. Petrobras Distribuidora S.A. - BR**, 2016. Disponível em: <<http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-seu-veiculo/etanol>>. Acesso em: 06 out. 2016.

PIANTOLA, F. A. et al. **DETECÇÃO DE ADULTERANTES ORGÂNICOS EM GASOLINA**. 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS. Florianópolis/SC: Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG. 2011.

PIMENTA, V. Alguns crimes mais cometidos no comércio de combustíveis. **Revista Jurídica da Universidade de Cuiabá**, Cuiabá, v. 3, n. 1, p. 145-154, dezembro 2001.

POSTAL DOS POSTOS. Manual para Testes de Combustíveis. **Portal dos Postos**, 2016. Disponível em: <<http://www.portaldepostos.com.br/paginas/gest.materia7.html>>. Acesso em: 14 Fevereiro 2016.

RAMAN, C. V. A new radiation. **Indian J. Phys**, p. 387-398, 1928. Disponível em: <<http://dspace.rii.res.in/bitstream/2289/2135/1/1928%20IJP%20V2%20p387-398.pdf>>.

RANP. **RESOLUÇÃO Nº 40 - Gasolina automotiva**. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro. 2013.

RANP. **RESOLUÇÃO Nº 19 - Etanol combustível**. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro. 2015.

SANTOS, A. D. S. A participação brasileira nos movimentos internacionais de oposição ao MTBE. **Economia & Energia**, n. 31, 2002. ISSN ISSN 1518-2932.

SILVEIRA JR, L. **Correlação entre a técnica de espectroscopia Raman e a análise histopatológica das placas ateromatosas em artérias coronárias humanas**. USP - Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 109. 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

SKROBOT, V. L. et al. Identification of Adulteration of Gasoline Applying Multivariate Data Analysis Techniques HCA and KNN in Chromatographic Data. **Energy Fuels**, 19, 7 October 2005. 2350-2356.

SMEKAL, A. Zur Quantentheorie der Dispersion. **The Science of Nature**, v. 11, n. 43, p. 873–875, 1923. ISSN 1432-1904.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach.**: John Wiley & Sons Ltd, 2005. ISBN 0-471-49668-5.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 9. ed., v. 1, 1996. 125 - 126 p. ISBN 8521620330.

THE FORENSICS LIBRARY. The Forensics Library. **Raman Spectroscopy**, 2016. Disponível em: <<http://aboutforensics.co.uk/raman-spectroscopy/>>. Acesso em: 1 novembro 2016.

UNIPROTE. Princípios de Análise - Espectrometria de Massa. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2016. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/uniprote-m/Content/02PrincipiosDeAnalise/espectrometria.html>>. Acesso em: 01 Outubro 2016.

ZHANG, X. et al. Rapid detection of gasoline by a portable Raman spectrometer and chemometrics. **Journal of Raman Spectroscopy**, March 2012.