

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

**CLAUDIO LUIZ FIRMINO**

**Discriminação entre gasolinas comum e adulterada por técnica de  
espectroscopia Raman e análise de componente principal (PCA) e lógica  
paraconsistente anotada (LPA)**

**SANTOS/SP**

**2021**

**CLAUDIO LUIZ FIRMINO**

**Discriminação entre gasolinas comum e adulterada por técnica de espectroscopia Raman e análise de componente principal (PCA) e lógica paraconsistente anotada (LPA)**

Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob a orientação do Prof. Dr. Landulfo Silveira Jr. e coorientação da Profa. Dra. Dorotéia Vilanova Garcia.

**SANTOS/SP**

**2021**

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

OBSERVAÇÃO: ESSA PÁGINA (CONTENDO A FICHA CATALOGRÁFICA) DEVE SER COLOCADA APENAS NA DISSERTAÇÃO OU TESE QUE SERÃO SUBMETIDAS A DEFESA FINAL. PARA EXAME DE QUALIFICAÇÃO, ESSA PÁGINA DEVE SER DEIXADA EM BRANCO.

Sobrenome, Firmino.

Título **Discriminação entre gasolinas comum e adulterada por técnica de espectroscopia Raman e análise de componente principal (PCA) e lógica paraconsistente anotada (LPA)**

Claudio Luiz Firmino. - 2022  
n.paginas  
44 p.

Orientador: Prof. Dr. Prof. Dr. Landulfo Silveira Jr.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Santa Cecília,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP,  
2022.

1. gasolina tipo C. 2. adulteração. 3. espectroscopia Raman . 4. PCA,.  
5. LPA2v. 6. Classificação.

Silveira Jr., nome, Landulfo. II. Vilanova Garcia, nome,  
Dorotea. III. Dra.

## DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho a minha esposa Greice Suelen que me incentivou, me apoiou e teve paciência e compreensão entendendo que o tempo roubado para esse trabalho era para nos levar a um mundo melhor. Aos meus pais, Condesmar Laercio Firmino e Sonia Maria Ferreira Firmino que ajudaram a canalizar o meu talento através do amor e apoio incondicional. A meus irmãos e sobrinhos que me enchem de orgulho, a minha filha Laiz Gomes Pedroso, que me apoia em tudo que faço a qual quero deixar essa parte da minha história como exemplo e inspiração e a certeza que só através do trabalho e da educação se prospera. Dedico a meus melhores amigos, Rodrigo Akyama, sua esposa Julien e Maria Cristina de Lima, que vieram ao mundo para que soubéssemos que nem eu e nem eles nunca estaremos só, já que teremos sempre uns aos outros.*

*Em especial, agradeço a meu grande amigo José Ramiro Corral Vasquez por sempre acreditar e apostar em mim.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos os professores que me enriqueceram compartilhando comigo parte de seus conhecimentos, a meu orientador Prof. Landulfo que me apresentou durante o curso a espectroscopia Raman cujo fascínio me incentivou a seguirmos juntos no desenvolvimento desse trabalho, no qual exigiu muita dedicação de ambos, e a minha grande amiga, Profa. Dorotéia Vilanova Garcia que influenciou e colaborou com material e conhecimento imprescindíveis para realização desse trabalho.

Agradeço em especial a meu grande amigo Dr. Antonio Salles Penteado, Diretor Geral e a excelentíssima Reitora, Dra. Silvia Teixeira Penteado da Universidade Santa Cecília – UNISANTA.

Em especial, agradeço aos companheiros nessa jornada Aldeci, Denis, e aos demais colegas da turma de Mestrado em Engenharia Mecânica, com os quais eu tive a honra de trabalhar.

O Prof. Dr. Landulfo Silveira Jr. agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela aquisição do espectrômetro Raman (Processo No. 2009/01788-5) que permitiu a execução dessa pesquisa.

## RESUMO

No Brasil, a adulteração de combustíveis para obtenção de lucro é prática comum e motivo de preocupação por partes das autoridades, consumidores e da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Este estudo analisou 10 amostras de gasolina tipo C coletadas em diferentes postos de combustíveis, e através da espectroscopia Raman dispersiva (830 nm de excitação), buscou-se identificar adulterações por adição de etanol anidro acima do permitido ou por mistura de solventes orgânicos. As técnicas de análise de componente principal (PCA) e lógica paraconsistente anotada (LPA) foram empregadas para discriminação e classificação das amostras em função da ausência ou presença de adulteração. Os espectros foram obtidos com níveis diferentes de ruídos a fim de avaliar a influência destes na classificação. Os resultados indicaram que 6 das 10 amostras apresentaram adulteração, com presença sugerida de etanol anidro acima do permitido por lei e/ou por mistura de solventes orgânicos. Ambas as técnicas PCA e LPA mostraram excelentes resultados em termos de classificação correta. A PCA demonstrou maior capacidade de discriminação, pois é capaz de separar o ruído e interferências do sinal. Já a LPA necessita de uma combinação de tempo e temperatura para melhores resultados. Os espectros Raman cujo tempo de coleta foi de 1 s e a temperatura de -75 °C teve um acerto de 74% quando analisado pela técnica PCA e acerto de 50% quando analisado pela técnica LPA. A LPA teve sua melhor performance nas análises feitas em 2, 1, 0,5 e 0,2 s, onde dos 30 testes feitos, 3 por amostra, a LPA acertou 25 e errou 5, ou seja, a LPA acertou 83%. Em -45 °C a PCA acertou 100% em todos os tempos de análise (20, 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,2 e 0,1 s) em temperaturas de -75, -45 e -20 °C, enquanto a LPA, nas mesmas condições, resultou em 100% de acerto somente nas análises feitas abaixo de 2 s. A PCA mostrou resultados melhores, pois ao contrário da LPA, elimina de forma mais eficiente os ruídos sobre o espectro Raman e assim consegue extrair com mais eficiência as variáveis de relevância dos espectros.

**Palavras-chave:** gasolina tipo C, adulteração, espectroscopia Raman, PCA, LPA2v, classificação.

## ABSTRACT

In Brazil, the adulteration of fuels for profit is a common practice and a reason for concern on the part of authorities, consumers and the National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). This study analyzed 10 samples of type C gasoline collected at different gas stations, and through Raman spectroscopy at 830 nm excitation, we sought to identify adulterations by adding anhydrous ethanol above the permitted level or by mixing with organic solvents. The techniques of principal component analysis (PCA) and annotated paraconsistent logic (LPA) were used to discriminate and classify the samples according to the absence or presence of adulteration. The spectra were obtained with different noise levels in order to assess their influence on the classification. The results indicated that 6 of the 10 samples showed adulteration, with a suggested presence of anhydrous ethanol above what is allowed by law and/or by a mixture of organic solvents. Both PCA and LPA techniques showed excellent results in terms of correct classification. PCA demonstrated greater discrimination capacity, as it is capable of separating noise and interference from the signal. LPA, on the other hand, requires a combination of time and temperature for best results. The Raman spectra whose collection time was 1 s and a temperature of -75°C had an accuracy of 74% when analyzed by the PCA technique and 50% correct when analyzed by the LPA technique. The LPA had its best performance in the analyzes performed in 2, 1, 0.5 and 0.2 s, where of the 30 tests performed, 3 per sample, the LPA got 25 right and 5 got it wrong, that is, the LPA got 83% right. At -45 °C, the PCA was 100% correct at all times of analysis (20, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2 and 0.1 s) at temperatures of -75, -45 and -20 °C, while LPA, under the same conditions, resulted in 100% accuracy only in analyzes performed below 2 s. PCA showed better results, as, unlike LPA, it eliminates noises on the Raman spectrum more efficiently and thus manages to extract more efficiently the relevant variables from the spectra.

**Keywords:** type C gasoline, adulteration, Raman spectroscopy, PCA, LPA2v, classification.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1. Reticulado de quatro vértices.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 15. |
| Figura 2. Representação nos eixos dos graus de certeza e contradição .....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 16. |
| Figura 3. Fluxograma da análise PCA para a classificação das amostras de gasolina C sem adulteração e adulterada .....                                                                                                                                                                                                                                    | 26. |
| Figura 4. Criação do padrão das amostras de gasolina utilizando algoritmos da LPA2v.....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 27. |
| Figura 5. Processo de classificação da amostra em estudo.....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 28. |
| Figura 6 - Representação do limiar do algoritmo da Frequência.....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 29. |
| Figura 7. Diagrama de análise LPA2v para a classificação das amostras de gasolina C sem adulteração e adulterada .....                                                                                                                                                                                                                                    | 30. |
| Figura 8. Valores relativos ao intervalo de tempo de ocorrência de cada raio cósmico durante experimento de coleta de espectro sem amostra no porta-amostras, laser de excitação desligado e repetição de 1000 coletas de 1 s cada. Parâmetros de coleta: 830 nm excitação, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 1 s.....                            | 31. |
| Figura 9. Número de raios cósmicos em cada incidência na câmera CCD. Parâmetros de coleta: 830 nm excitação, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 1 s.....                                                                                                                                                                                           | 32. |
| Figura 10. Largura de banda que cada raio cósmico ocupa quando incide na câmera CCD. Parâmetro de coleta: 830 nm excitação, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura 1 s.....                                                                                                                                                                               | 33. |
| Figura 11. Intensidade medida em cada <i>pixel</i> sensibilizados pelos raios cósmicos e frequência de ocorrência de cada faixa de intensidade. Parâmetros de coleta: 830 nm excitação, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 1 s.....                                                                                                                | 33. |
| Figura 12. Espectros Raman de uma amostra de gasolina sem adulteração (amostra 1) e amostras de gasolina adulterada (amostras 3, 6, 7 e 8). Parâmetros de coleta: excitação 830 nm, potência 350 mW, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 50 s. Espectros foram deslocados para que as diferenças espectrais ficassem mais evidentes.....            | 36. |
| Figura 13 - Espectros Raman de uma das amostras de gasolina sem adulteração (amostra 1) e das amostras de gasolina adulterada (amostras 3, 6, 7 e 8). Parâmetros de coleta: excitação 830 nm, potência 350 mW, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 50 s. Espectros foram deslocados para que as diferenças espectrais ficassem mais evidentes. .... | 37. |



## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1. Classificação da gasolina brasileira segundo a ANP.....                                                                                         | 19. |
| Tabela 2. Tabela de pontos de coleta das amostras de gasolina C em postos de combustíveis e oficina mecânica.....                                         | 21. |
| Tabela 3. Classificação das amostras de gasolina C em função da variável tempo de coleta, com temperatura da câmera CCD em -75 °C pela PCA e LPA2v.....   | 39. |
| Tabela 4. Classificação das amostras de gasolina C em função das variáveis tempo de coleta e temperatura da câmera CCD pelos algoritmos PCA e LPA2v. .... | 40. |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                  |   |                                                                       |
|------------------|---|-----------------------------------------------------------------------|
| ANP              | – | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis           |
| CCD              | – | <i>charge coupled device</i> – dispositivo de carga acoplada          |
| cm <sup>-1</sup> | – | centímetro recíproco                                                  |
| LPA              | – | Lógica Paraconsistente Anotada                                        |
| LPA2v            | – | Lógica Paraconsistente Anotada de dois valores                        |
| PCA              | – | <i>principal component analysis</i> – análise de componente principal |
| nm               | – | nanômetro                                                             |
| mW               | – | miliwatt                                                              |
| NAPs             | – | nós de analyses paraconsistentes                                      |
| ppm              | – | parte por milhão                                                      |
| PMQC             | – | Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis               |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|           |   |                               |
|-----------|---|-------------------------------|
| $V$       | – | Verdadeiro                    |
| $F$       | – | Falso                         |
| $p$       | – | Proposição $p$                |
| $q$       | – | Proposição $q$                |
| $T$       | – | Inconsistente                 |
| $\perp$   | – | Paracompleto ou Indeterminado |
| $\mu$     | – | Evidência favorável           |
| $\lambda$ | – | Evidência desfavorável        |
| $G_c$     | – | Grau de certeza               |
| $G_{ct}$  | – | Grau de contradição           |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                              |    |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                                                            | 13 |
| 1.1      | Importância                                                                                  | 13 |
| 1.2      | Problemática                                                                                 | 17 |
| 1.3      | Fundamentação teórica                                                                        | 18 |
| 1.4      | Justificativa                                                                                | 19 |
| 1.5      | Objetivo                                                                                     | 20 |
| 1.5.1    | Objetivo geral                                                                               | 20 |
| 1.5.2    | Objetivos específicos                                                                        | 20 |
| <b>2</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>                                                                   | 21 |
| 2.1      | Materiais                                                                                    | 21 |
| 2.2      | Método                                                                                       | 23 |
| 2.3      | Coleta dos espectros com diferentes níveis de ruído                                          | 24 |
| 2.4      | Classificação das amostras em gasolina sem e com adulteração via análise PCA                 | 24 |
| 2.5      | Lógica Paraconsistente Anotada de dois Valores (LPVA2v)                                      | 27 |
| <b>3</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                                                | 31 |
| 3.1      | Avaliação dos níveis de ruído gerados no espectrômetro Raman                                 | 31 |
| 3.2      | Espectro Raman de gasolina C sem adulteração e adulterada                                    | 34 |
| 3.3      | Classificação dos espectros Raman de gasolina C sem adulteração e adulterada via PCA e LPA2v | 37 |
| 3.4      | Trabalhos futuros                                                                            | 41 |
| <b>4</b> | <b>CONCLUSÕES</b>                                                                            | 42 |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b>                                                                           | 43 |

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Importância

O mundo que conhecemos depende dos combustíveis fósseis. Este tem sido a fonte de energia vital em todo século XX e XXI e apesar dos esforços mundiais na direção de alternativas de combustíveis menos agressivos ao meio ambiente, a gasolina, derivada do petróleo ainda é o meio de combustão da maioria dos motores de veículos por todo o mundo, sendo ela é uma mistura de enxofre, oxigênio, um pouco de nitrogênio, hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, aromáticos contendo de quatro a 12 átomos de carbono. Sua faixa de ebulição varia de 30 a 220 °C [1]. A gasolina é classificada como gasolina tipo C quando sai da refinaria com destino às distribuidoras e em seguida para os postos de combustíveis que disputam acirradamente a sua comercialização; e nessa disputa, muitas empresas comercializam combustíveis adulterados. São misturadas toda a sorte de produtos que variam de etanol anidro em excesso até solventes orgânicos. Por isso novas técnicas sempre serão úteis para o controle de qualidade de combustíveis fósseis a fim de evitar a adulteração.

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional capaz de realizar análise da estrutura química através de espalhamento elástico de luz monocromática de um laser por uma molécula, de tal forma que se possam analisar suas transições vibracionais, que são diferentes de um material para outro, ou seja, as transições vibracionais da gasolina C contendo nafta e etanol anidro diferem das transições vibracionais dos adulterantes adicionados. A dificuldade nesse tipo de análise é que o espectro Raman sofre interferência de ruídos, que distorcem o espectro Raman original, tornando obrigatória a retirada ou redução máxima desses ruídos para se obter uma análise correta.

Para que o espectro seja útil, os picos do espectro Raman têm que ser separados das interferências ou ruídos que ocorrem naturalmente e precisam ser eliminados do espectro. A natureza quântica da luz e sua detecção na câmera CCD usada no espectrômetro produz ruído de fóton (*shot noise*) no espectro coletado, sendo este ruído caracterizado por ter alta frequência. A fluorescência é a maior fonte de ruído de fóton, e ocorre devido à excitação dos estados eletrônicos que emitem luz quando decaem ao estado fundamental devido à presença de compostos

absorvedores e que emitem luz. O sol, estrelas e até galáxias distantes são fontes de raios cósmicos que também são capazes de gerar ruído na forma de (*spikes*) ao incidirem na câmera CCD [3]. Elétrons são liberados pela agitação térmica dos átomos no substrato de silício da CCD, gerando ruído de escuro (*darknoise*) mesmo na ausência de luz. A principal conversão de calor ambiente em elétrons na câmera CCD, a leitura eletrônica da CCD movimenta elétrons criando corrente e adicionado ruído de leitura (*readoutnoise*) ao sinal. Todas essas interferências alteram o espectro Raman da substância de interesse; por esse motivo, tem que ser levadas em consideração na análise espectral e se possível separadas do espectro antes de seu uso [6].

A espectroscopia Raman é capaz de medir adulterações em combustíveis e a Lógica Paraconsistente Anotada de dois valores (LPA2v), e análise de componente principal (PCA) demonstraram serem capazes de classificar as gasolinas quanto à adulteração. A LPA2v, é uma lógica não clássica que revoga o princípio do terceiro excluído, onde toda proposição ou é verdadeira ou é falsa, e revoga o princípio da não contradição, onde uma proposição não pode ser verdadeira e falsa ao mesmo tempo. Na LPA2v são permitidas, além dos estados verdadeiro e falso, alternativas a valores de verdade, com mais dois estados, o inconsistente e o indeterminado ou paracompleto [10].

Estudos em LPA2v buscam soluções capazes de imitar o cérebro humano na tomada de decisões com relação ao fato de que no mundo real não existem somente o que é verdadeiro e falso, e a partir de algoritmos que analisem uma proposição (frase com sujeito e predicado, de fácil compreensão e que declare algo, verdadeiro ou falso), são capazes de tomar decisões baseados em informações prévias. Estes algoritmos podem melhor representar o mundo real utilizando uma lógica que vá além do verdadeiro ou falso da lógica clássica. A LPA2v pode ser considerada a evolução da lógica clássica, base fundamental da matemática, que considera somente dois estados lógicos, que são o verdadeiro e o falso ou “0” e “1”. Enquanto a lógica clássica se limita a um mundo binário e apesar do grande avanço tecnológico que representa em seu uso na eletrônica digital e computação, não consegue definir com exatidão situações do mundo real, onde existem incertezas e contradições. [10].

Da necessidade de exprimir incertezas e contradições na análise de um problema, a LPA revoga o princípio do terceiro excluído, onde toda proposição ou é

verdadeira ou é falsa, e revoga o princípio da não contradição, onde uma proposição não pode ser verdadeira e falsa ao mesmo tempo. Na LPA2v são permitidas, além dos estados verdadeiro e falso, alternativas a valores de verdade, com mais dois estados, o inconsistente e o indeterminado ou paracompleto. Na LPA2v, os estados, verdadeiro, falso, inconsistente e paracompleto são chamados constantes de anotação.

T – Inconsistente

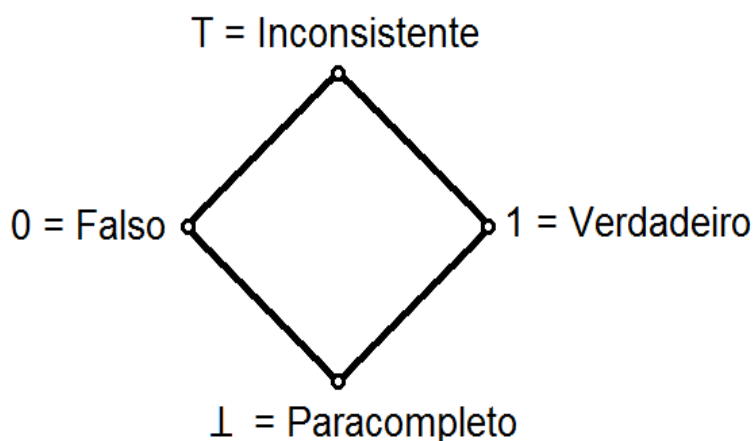
V – Verdadeiro

F – Falso

$\perp$  – Paracompleto ou Indeterminado

Denominam-se também tais objetos de constantes de anotação.

Com essa estrutura a LPA2v consegue determinar o grau de evidência sobre uma proposição [10]. A Figura 1 ilustra a representação gráfica dos estados lógicos da LPA2v. No conjunto desses objetos  $\tau = \{T, V, F, \perp\}$  coloca-se uma estrutura matemática que será um reticulado com operador  $\tau = \langle |\tau|, \leq, \sim \rangle$  que pode ser caracterizado pelo seguinte diagrama de Hasse [9]:



**Figura 1 - Reticulado de quatro vértices.**

Com a lógica clássica, aplicando a esse trabalho como exemplo, é possível dizer se a gasolina é “adultera” (falso) ou “sem adulteração” (verdadeiro). Já com a utilização da LPA2v, é possível dizer o quanto é verdade que a gasolina é “sem

adulteração”, pois a lógica paraconsistente calcula o grau de verdade, ou seja, o grau de evidência da não adulteração.

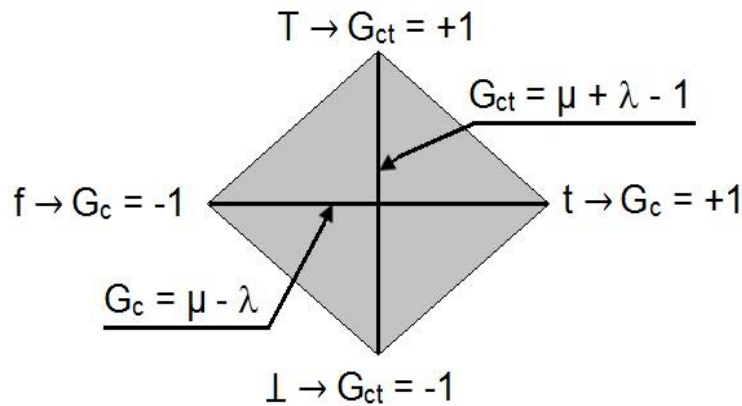
Com a intenção de compreender cada um dos algoritmos aplicados, precisa-se resgatar alguns conceitos: na análise paraconsistente, o objetivo principal é saber com que medida, ou grau de certeza, pode-se afirmar que uma proposição  $P$  é “falsa” ou “verdadeira”.

O grau de certeza  $G_c$  e o grau de contradição  $G_{ct}$  entre as informações podem ser encontrados a partir dos valores lógicos paraconsistentes que aparecem na forma das anotações:

$$G_c = \mu - \lambda \text{ e}$$

$$G_{ct} = (\mu + \lambda) - 1$$

Esses valores podem retornar em dois eixos sobrepostos do reticulado representativo da LPA2v, é mostrado na Figura 2.



**Figura 2 - Representação nos eixos dos graus de certeza e contradição.**

No método de interpretação via LPA2v, ocorre a representação do reticulado com os valores obtidos pelas equações dos graus de certeza  $G_c$  e de contradição  $G_{ct}$  a partir dos valores dos graus de evidência favorável  $\mu$  e de evidência desfavorável  $\lambda$ , resultando em Nós de Análises Paraconsistentes (NAPs).

A finalidade do NAP é analisar os valores dos graus de evidência  $(\mu, \lambda)$  conforme a LPA2v e oferecer como resultado uma informação no formato de um grau de evidência resultante  $(\mu_{ER})$  sem o efeito da contradição.



O algoritmo paraconsistente extrator de efeitos da contradição é capaz de extrair gradativamente os efeitos da contradição em sinais de informação originados de banco de dados de conhecimento incerto [11]. Em seu funcionamento típico o algoritmo paraconsistente extrator de efeitos da contradição recebe um grupo de sinais de informação representados por graus de evidência a respeito de determinada proposição **P** e, independentemente de outras informações externas, faz análise paraconsistente em seus valores onde, gradativamente, vai extraíndo os efeitos da contradição até restar como saída um único grau de evidência resultante real [10].

A PCA, é uma técnica multivariada capaz de determinar diferenças através de variações em um conjunto de dados, é uma função bijetora que consegue através de similaridade, diferenciar a composição das amostras sendo capaz de detectar as diferenças na constituição dos combustíveis e identificar possíveis adulterações. A técnica PCA faz a decomposição dos dados em vetores e pontuações de carregamento de componente principal [7]. A PCA é eficiente pois tem capacidade de separar o ruído aleatório do sinal dada a forma de obtenção dos vetores.

Essa pesquisa sugere a possibilidade de emprego da técnica de espectroscopia Raman associada à PCA e LPA para análise de adulteração de combustíveis, contribuindo como metodologia para controle de qualidade de combustíveis, tanto em nível de fiscalização quanto em garantia da qualidade pelos distribuidores.

## 1.2. Problemática

No Brasil, a adulteração de combustíveis para obtenção de lucro é prática comum e motivo de preocupação por partes das autoridades, consumidores e da ANP. Para obtenção de lucros ilícitos, os valores permitidos por lei de adição de etanol anidro na gasolina (27%) são aumentados e solventes orgânicos como querosene, tolueno, tupeína e até mesmo óleo diesel e etanol hidratado, são misturados à gasolina. A gasolina dentro dos padrões é resistente à compressão sem sofrer explosão. Com a adulteração, os motores a combustão, que funcionam em um esquema de compressão e explosão da mistura de gasolina e ar, falham e podem ser danificados quando do uso de gasolina adulterada. Depósitos devido à queima incompleta desses adulterantes também podem ocorrer. Além disso, a

adulteração gera prejuízos a consumidores e perdas ao Governo em arrecadações de impostos [3].

### 1.3. Fundamentação teórica

A gasolina, nome popular da nafta, é um produto resultante do refino e craqueamento do petróleo e contém uma mistura de hidrocarbonetos em uma variação de cinco a 10 átomos de carbono. Quando ainda nas refinarias, a gasolina é classificada como tipo A, e não possui etanol anidro adicionado. Ao ser distribuído ao consumidor final, é adicionado etanol anidro à gasolina para aumentar sua octanagem, e a gasolina passa a ser denominada gasolina tipo C. Outros aditivos podem ser incorporados à formulação para melhoria de desempenho, sendo esta denominada gasolina aditivada [3].

A gasolina classificada como C é que é distribuída nos postos de combustíveis para abastecer veículos automotores e recebe adição de etanol anidro nos distribuidores de combustíveis por força da Lei No. 8.723 de 1983. Em 15 de abril de 2015, a Resolução da ANP No. 19 estabeleceu o percentual obrigatório de 27% de etanol anidro na gasolina do tipo C (comum e aditivada) e 25% na gasolina “premium” [3]. Como o poder calorífico do etanol é menor, funciona como um antidetonante quando adicionado à gasolina, aumentando a sua octanagem. A opção pelo etanol como agente antidetonante considerou o fato de que a gasolina com etanol libera menos monóxido de carbono e outros compostos poluentes, o que é menos prejudicial ao meio ambiente. O etanol anidro não é o mesmo do etanol combustível (etanol hidratado contendo até 4% de água), sendo este último utilizado nas adulterações que ocorrem principalmente fora das distribuidoras.

A composição química e os processos de refino fazem com que a gasolina C possa variar de cor. A única gasolina incolor é a “podium” da BR Distribuidores; as demais tem tom amarelado [3]. A Resolução No. 807 de janeiro de 2020 permitiu a adição de corantes no teor máximo de 50 ppm, exceto corante azul, restrito à gasolina de aviação [4]. Estes corantes, conhecidos como “marcadores visíveis” ou “corantes marcadores”, são usados nos combustíveis para diferenciar tipo ou qualidade. Podem auxiliar na prevenção a fraudes e diferenciar combustíveis com altos teores de enxofre [5].

A Tabela 1 apresenta a classificação da gasolina brasileira com relação a componentes e critérios de qualidade segundo a ANP.

**Tabela 1 - Classificação da gasolina brasileira segundo a ANP [2].**

| Gasolina       | Cor                  | Octanagem | Aditivo                    | Teor de enxofre |
|----------------|----------------------|-----------|----------------------------|-----------------|
| Comum          | Amarelada            | 87        | Nenhum                     | 50 ppm          |
| Aditivada      | Esverdeada           | 87        | Detergentes e dispersantes | 50 ppm          |
| <i>Premium</i> | Incolor ou amarelada | 91        | Detergentes e dispersantes | 50 ppm          |
| <i>Podium*</i> | Incolor              | 97        | Detergentes e dispersantes | 30 ppm          |

\*Tipo de gasolina *premium* da BR Distribuidores

Nesse trabalho optou-se por testar somente a gasolina tipo C proveniente de postos de combustível e de uma oficina mecânica com motocicleta apresentando defeito no motor. Porém a técnica utilizada pode ser empregada em qualquer tipo de gasolina e em outros combustíveis.

#### 1.4. Justificativa

A ANP é o órgão regulador responsável por fiscalizar o fornecimento de combustíveis no território nacional e possui um Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) e em 2019 publicou resultado de operações de combate à comercialização de combustíveis adulterados. Em 39 estabelecimentos fiscalizados, oito tiveram suas bombas interditadas pois possuíam algum tipo de irregularidades, como venda de gasolina e etanol adulterados; entre eles, um apresentou gasolina contendo 61% de etanol [6].

As questões relacionadas à qualidade dos combustíveis inspiraram esse trabalho com objetivo de apresentar soluções alternativas e inovadoras. A espectroscopia Raman em conjunto com técnicas de discriminação e classificação baseadas em PCA e a LPA2v podem auxiliar na tarefa de detecção de adulterações e serem utilizadas em controle de qualidade. Para tanto é importante que se

conheça as fontes de ruído e interferência e de alguma forma separar do espectro Raman as interferências ou ruídos que ocorrem naturalmente e precisam ser eliminados, como ruído de fóton (*shot noise*), raios cósmicos, ruído de leitura (*readoutnoise*) e ruído de escuro (*darknoise*) [6].

## 1.5. Objetivo

### 1.5.1. Objetivo geral

O objetivo desse trabalho foi testar a qualidade da gasolina tipo C, fazendo medição por espectroscopia Raman e análise pelas técnicas PCA e LPA2v capazes de classificar o produto em “sem adulteração” e “adulterada”.

### 1.5.2. Objetivos específicos

Visando alcançar o objetivo geral do trabalho, que é testar a qualidade da gasolina C, teve-se como objetivos específicos:

- a) Eliminação dos ruídos dos espectros para uma análise correta;
- b) Obtenção dos espectros Raman e comparação dos picos de nafta e etanol;
- c) Aplicação da análise do espectro Raman por PCA visando discriminação;
- d) Aplicação da análise do espectro Raman por LPA2v visando discriminação;
- e) Classificação de amostras de gasolina tipo C em “sem adulteração” e “adulterada” pelas técnicas PCA e LPA2v.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Foram coletadas 10 amostras de gasolina tipo C enumeradas de 1 a 10; destas, 8 amostras foram compradas em postos de combustíveis de diferentes bandeiras ou sem bandeira e 2 das amostras foram coletadas do tanque de combustível de motocicletas que chegaram a uma oficina mecânica com motor falhando por problemas advindos do possível uso de gasolina adulterada. A Tabela 2 contém a relação dos postos com ou sem bandeira e a oficina de onde foram feitas as coletas de gasolina C comum. Por questões legais utilizou-se siglas ao invés do nome dos locais de coleta.

**Tabela 2 - Pontos de coleta das amostras de gasolina C em postos de combustíveis e oficina mecânica.**

| Postos de gasolina e Oficinas | Amostra No. | Cidade      |
|-------------------------------|-------------|-------------|
| Posto BR C3                   | 1           | Santos, SP  |
| Posto Shell EX AC             | 2           | Santos, SP  |
| Posto Sem Bandeira FG         | 3           | Santos, SP  |
| Posto Sem Bandeira ESP FG     | 4           | Santos, SP  |
| Oficina SM                    | 5           | Santos, SP  |
| Posto SABO BR                 | 6           | Santos, SP  |
| Oficina SM                    | 7           | Santos, SP  |
| Posto Sem Bandeira CN         | 8           | Santos, SP  |
| Posto Shell SC                | 9           | Santos, SP  |
| Posto Ipiranga CM             | 10          | Cubatão, SP |

Foram considerados os seguintes critérios para realização da coleta:

- 1) Tipo da gasolina: foram coletadas gasolina tipo C (comum);
- 2) Origem do combustível: em cada posto, foi verificado se o posto era matriz e tinha filial ou vice-versa, e se sim, qual a localização do(s) outro(s) posto(s). Isso para evitar coletar combustível comprado de uma mesma distribuidora, já que em caso de adulteração, esta pode ocorrer no posto ou na distribuidora. Segundo gerentes de postos entrevistados, normalmente a compra é feita em uma mesma distribuidora para todos os postos do grupo para melhor obtenção de desconto devido ao volume maior de combustível negociado. Em caso de posto único, sem filiais, foi verificado se a distribuidora atendia mais algum posto na cidade e em caso positivo, não foi feita coleta nesse posto.
- 3) Bandeiras: na Baixada Santista, os postos com bandeira são BR, SHELL e IPIRANGA. Antigos postos ESSO atuam hoje em dia sem bandeira. A coleta variou entre uma e duas amostras de cada bandeira e duas sem bandeira. Coletas adulteradas de postos com bandeira podem significar que o posto pode comprar gasolina de distribuidora clandestina para obtenção de lucro ilícito sem o conhecimento da marca (bandeira) que representa, ou por falta de fiscalização da marca. As amostras coletadas na oficina mecânica foram compradas, segundo o mecânico, em postos diferentes e sem bandeira na cidade de Santos.
- 4) Distância: a coleta foi realizada em postos distantes uns dos outros, e em bairros diferentes. Uma das amostras foi coletada na cidade de Cubatão em um posto IPIRANGA. O motivo foi evitar coletar gasolina fornecida pela mesma distribuidora.
- 5) Tempo de coleta e conservação: as 10 coletas foram realizadas no mesmo dia e levadas no dia seguinte de Santos para o Parque Tecnológico de São José dos Campos para avaliação espectroscópica imediata. Esse critério se deu para que as mostras não tivessem tempo de conservação diferente entre elas, o que poderia alterar o resultado da classificação de alguma amostra em detrimento de outras.

O espectrômetro Raman dispersivo (modelo Dimension P-1, Lambda Solutions Inc., Waltham, MA, EUA) possui comprimento de onda de excitação de 830 nm, potência máxima de 450 mW, e o tempo de coleta de cada espectro pode

ser ajustado entre 0,01 e 50 s. O espectrômetro possui um espectrógrafo de imagem com 1200 linhas/mm e uma câmera CCD (1340x100 *pixels*) refrigerada com alta sensibilidade, que fornece uma resolução de cerca de  $3\text{ cm}^{-1}$  na faixa espectral de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ . O espectrômetro Raman conta com um cabo de fibra óptica (sonda Raman) para a excitação das amostras e recebimento do sinal emitido pela amostra. As amostras de gasolina foram depositadas em uma cubeta de quartzo de 4 mL e a coleta do espectro via sonda Raman foi realizada com a potência laser ajustada em 350 mW [7].

## 2.2. Métodos

As amostras de gasolina que foram coletadas em diferentes postos foram submetidas à espectroscopia Raman, e a coleta dos espectros Raman foi feita com diferentes parâmetros de leitura. A técnica PCA foi utilizada inicialmente para reduzir as interferências dos ruídos do espectro Raman e identificar os picos de nafta e etanol dos picos de outros adulterantes, separando as amostras em dois grupos: gasolina C sem adulteração e gasolina C adulterada. As técnicas PCA e LPA2v foram então empregadas para classificação das amostras nos grupos sem adulteração e adulterada, nos dados com diferentes parâmetros de leitura que modificam o nível de ruído em cada espectro. A descrição de cada etapa da metodologia é feita a seguir.

Os espectros foram coletados na faixa de deslocamento Raman entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  em triplicata, e inseridos no Chemoface, um software gratuito para análise exploratória de dados multivariados, software MatLab, versão experimental *online* (The Mathworks, Inc., Natick, MA, EUA) e planilha eletrônica Microsoft Excel.

Os espectros tiveram a linha de base corrigida por ajuste e subtração de um polinômio de ordem 5 aos pontos de mínimo de cada espectro [8]. A linha de base não zero decorre da emissão fluorescente dos pigmentos presentes na gasolina. Os espectros com linha de base subtraída alimentaram uma planilha Excel, a partir da qual foram plotados gráficos. A separação das amostras em gasolina C sem adulteração e gasolina C adulterada foi realizada por inspeção visual, onde a presença de picos intensos de etanol sugere presença desse constituinte em maior concentração, e inspeção por análise exploratória via PCA, onde picos de

adulterantes (diferentes da nafta e do etanol) e suas intensidades relativas aumentadas podem ser identificados. Para tal foi utilizado o conjunto de espectros obtidos em 50 s e temperatura de -75 °C. Os espectros separados em “sem adulteração” e “adulterada” foram submetidos à análise discriminante via PCA para confirmar a classificação obtida via análise exploratória.

No *software* Excel, na aba que foi denominada “Chemoface”, foi copiada a coluna da aba N1 da planilha com os dados advindos da espectroscopia Raman e foi criada uma aba chamada “Chemoface”. Então foram rotuladas como grupo 1 amostras sem adulteração, e rotuladas como grupo 2 amostras com adulteração, posteriormente esses dados foram inseridos na coluna Y do software Chemoface. Na coluna X do Chemoface foram inseridos os dados contidos nas planilhas Excel com os espectros obtidos das amostras, com exceção da coluna “Raman Shift”.

### 2.3. Coleta dos espectros com diferentes níveis de ruído

As 10 amostras de gasolina tipo C foram submetidas a diferentes condições de aquisição de espectros Raman. Os espectros foram adquiridos com tempo de leitura conforme segue: 20 s, 10 s, 5 s, 2 s, 1 s, 0,5 s, 0,2 s e 0,1 s e em diferentes temperaturas de refrigeração da câmera CCD do espectrômetro: -75 °C, -45 °C e -20 °C. Estes espectros foram usados na classificação PCA e LPA2v visando avaliar o efeito dos parâmetros de aquisição na correta classificação das amostras.

Também foi realizada uma coleta sequencial de 1.000 espectros de 1 s em temperatura de -75 °C a fim de avaliar a incidência de raios cósmicos. Para tal, cada um dos arquivos gerados foi analisado para verificar a incidência de raios cósmicos por segundo, o tempo decorrente entre cada ocorrência, sua intensidade, e a quantidade de *pixels* da CCD sensibilizados em cada raio cósmico. A frequência da ocorrência de cada uma destas variáveis foi tabulada e plotada.

### 2.4. Classificação das amostras em gasolina sem e com adulteração via análise de componente principal (PCA)

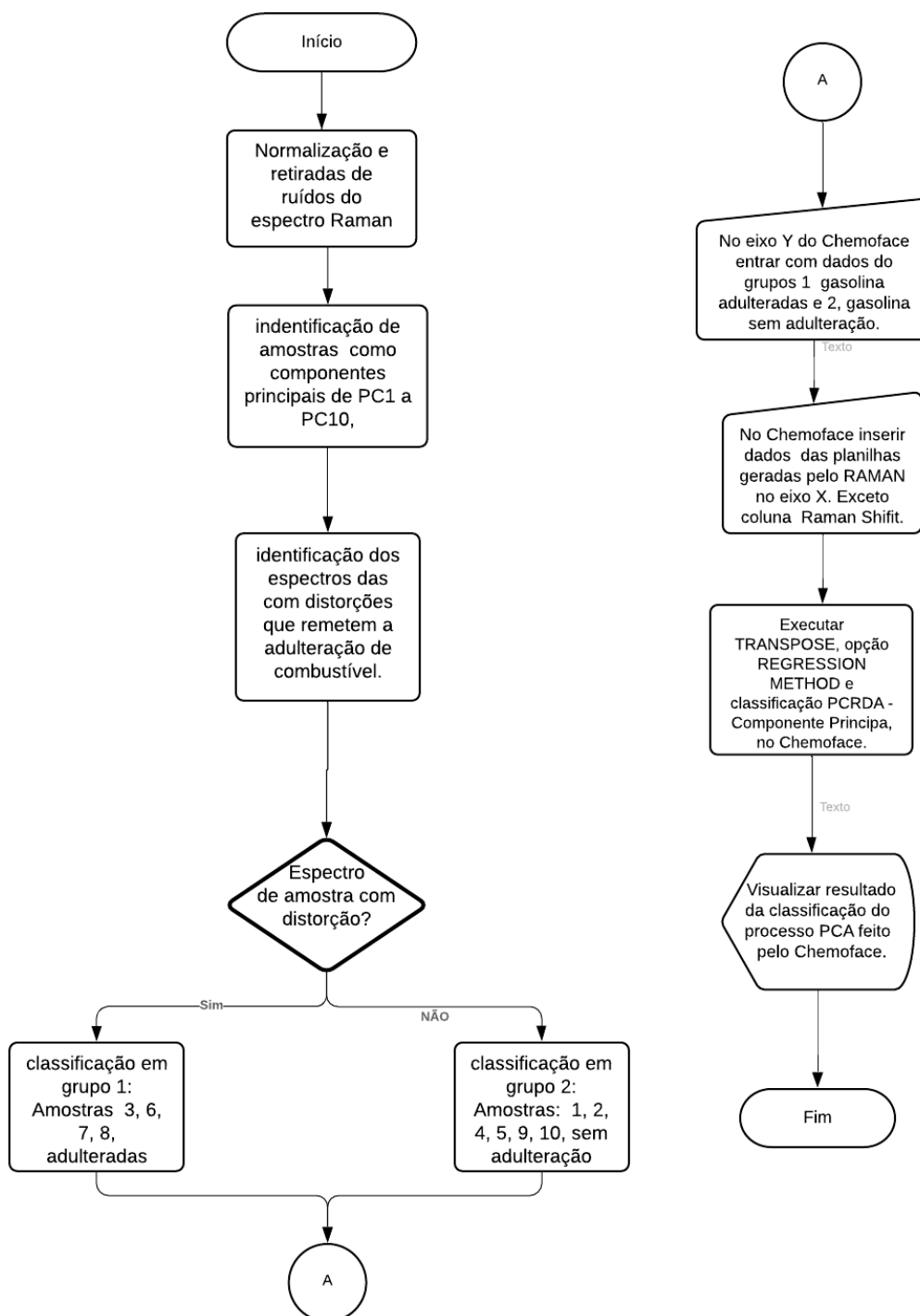
Os espectros com tempo de coleta de 50 s foram submetidos à PCA a fim de identificar diferenças na composição das amostras que se relacionam com a adulteração. As variáveis PCA (“scores” que são os componentes principais, na



forma de espectros, e “*loadings*”, que se relacionam com a intensidade de cada “*score*” no espectro original) foram então extraídas utilizando o *software* Chemoface [8], aba “*PatternRecognition*”. As amostras que tinham evidência de picos nos *scores* 2 a 5 e em posições diferentes das apresentadas no espectro de nafta no estudo de Bezerra et al. [7], foram categorizadas como “adulteradas”, enquanto as que apresentavam picos semelhantes foram categorizadas como “sem adulteração”.

A partir desta categorização, os espectros com tempo de coleta menores que 50 s e com diferentes temperaturas da câmera CCD foram submetidos à análise discriminante no *software* Chemoface, aba “*MultivariateCalibration*”. Desta forma, via discriminação PCA, foi possível estimar o percentual de acerto na classificação das amostras como “sem adulteração” e “com adulteração” em função do nível de ruído presente em cada amostra coletada, já que uma das funções da PCA é a redução de variáveis junto à eliminação de ruído. O fluxograma da Figura 3 ilustra os passos para a classificação por PCA.

### Fluxograma do uso da aplicação da PCA com Chemoface



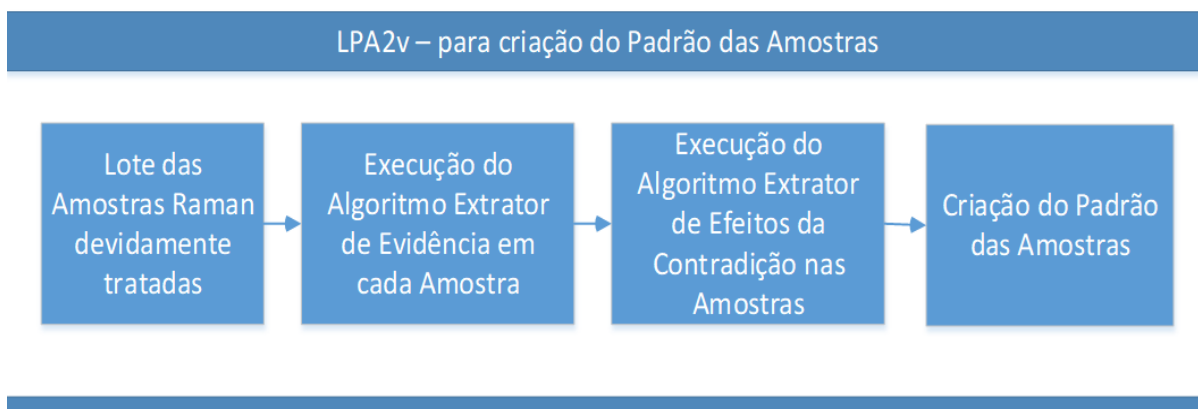
**Figura 3 - Fluxograma da análise PCA para a classificação das amostras de gasolina C “sem adulteração” e “adulterada”.**

## 2.5. Lógica Paraconsistente Anotada de dois valores (LPA2v)

Uma gasolina adulterada com adição de álcool anidro acima de 0,5% do que é permitido por lei, seria considerada pela lógica clássica, como gasolina adulterada. Na lógica paraconsistente, considerando que através de algoritmo que compara essa mesma amostra com um padrão de gasolina C sem adulteração, verifica-se o grau de evidência de que essa amostra é adulterada. Afinal, essa amostra seria 99,5% sem adulteração, o que torna verdade que ela é adulterada, mas que pelo grau de evidência tão pequeno de adulteração, num controle de qualidade apontado pela lógica paraconsistente, ela poderia ser considerada uma gasolina sem problemas sérios para o consumidor, o que estabeleceria um novo valor de verdade.

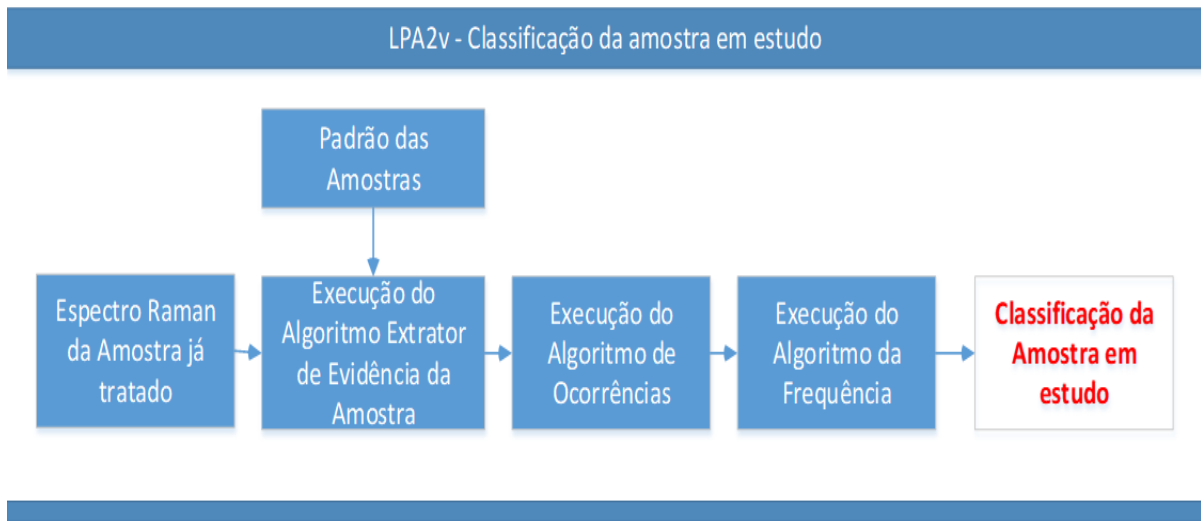
Na prática, as amostras consideradas “sem adulteração” pela PCA formam o padrão de gasolina tipo C “sem adulteração”, criando uma “assinatura molecular” necessária para que a LPA2v compare e calcule o grau de evidência sobre o quanto cada amostra é ou não adulterada.

Para deixar claro o fluxo do tratamento dos dados através da LPA2v, foi feito um fluxo como mostra a Figura 4 a seguir.



**Figura 4 - Criação do padrão das amostras de gasolina utilizando algoritmos da LPA2v.**

Uma vez finalizada a primeira etapa do processo utilizando a LPA2v, dá-se o início da avaliação de cada amostra, como pode ser observado na Figura 5.



**Figura 5 - Processo de classificação da amostra em estudo por LPA2v.**

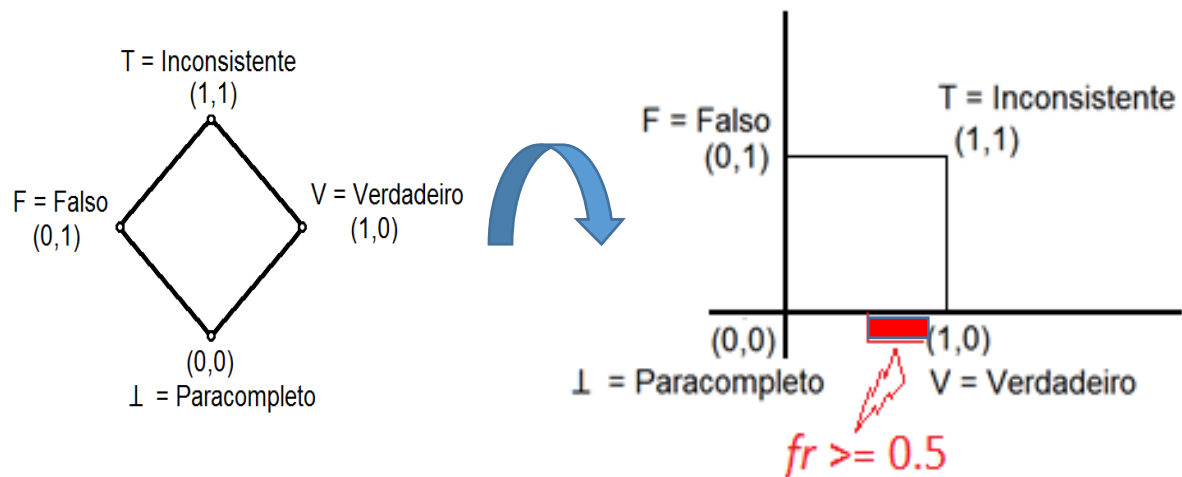
O primeiro passo visa a normalização da amostra em estudo, isto é, é criado o grau de evidência de cada comprimento de onda Raman. Para tanto, serão utilizados os limiares máximo e mínimo do padrão LPA2v. Isso se deve pela justaposição da amostra em relação ao padrão criado, definindo assim a região de interesse do estudo, através do algoritmo extrator de evidência da amostra [11]. O próximo passo consiste em aplicar o algoritmo de ocorrências [12] que tem por objetivo buscar a similaridade da amostra em relação ao padrão LPA2v, contabilizando ao longo do comprimento da onda Raman essas ocorrências, computando esse tipo de ocorrência. Para finalmente validar o processo aplica-se o algoritmo da frequência [12] que objetiva o cálculo da frequência da amostra em estudo utilizando os registros das ocorrências através da seguinte sentença:

$$f_r = \frac{\sum_{j=1}^{1174} O(1,j)}{n}$$

onde  $n$  é o deslocamento Raman (*"Raman Shift"*),  $O$  representa a matriz de ocorrências da comparação da amostra com o padrão que vai de 1 a  $j$ , onde  $j$  é o índice que vai de 1 até  $n$ .

Com o cálculo de  $f_r$ , foi estabelecido que se  $f_r \geq 0,5$  caracterizaria que a amostra é do tipo do padrão LPA2v, senão será considerada fora do padrão [12].

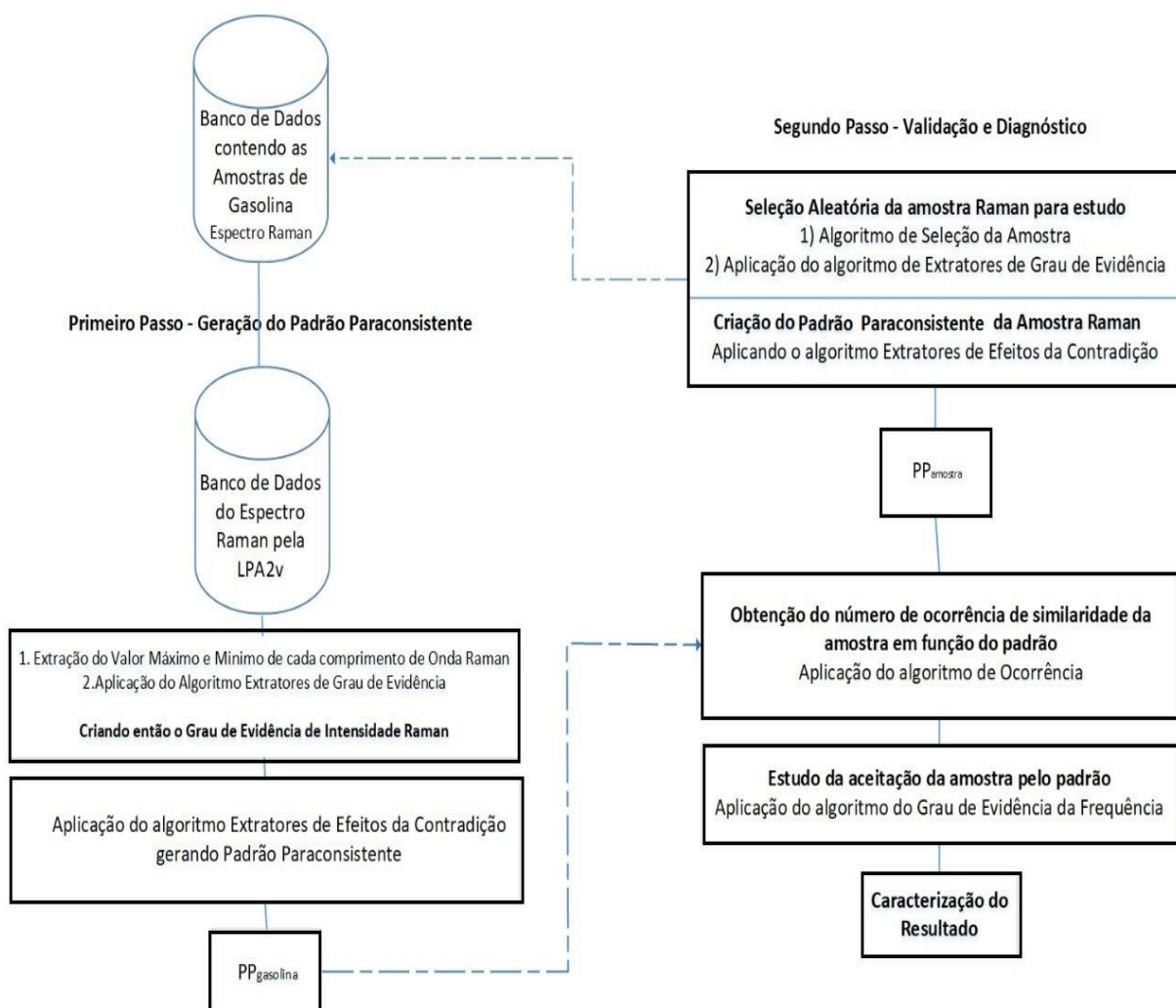
Porém se faz necessário entender por que  $f_r \geq 0,5$  (o valor 0,5 foi escolhido, pois pelo diagrama de Hasse [9], o valor máximo do grau de certeza é 1, ou seja de 0,5 a 1 consideramos dentro do padrão LPA2v) apoiado no reticulado representativo da LPA2v, como pode ser observado com detalhes na Figura 6.



**Figura 6 - Representação do limiar do algoritmo da frequência.**

A implementação da LPA2v, os espectros foram introduzidos no *software* MatLab, versão experimental *online* (The Mathworks, Inc., Natick, MA, EUA).

Ao finalizar o desenvolvimento metodológico da LPA2v na Figura 7, tem-se a visão completa do seu desenvolvimento.



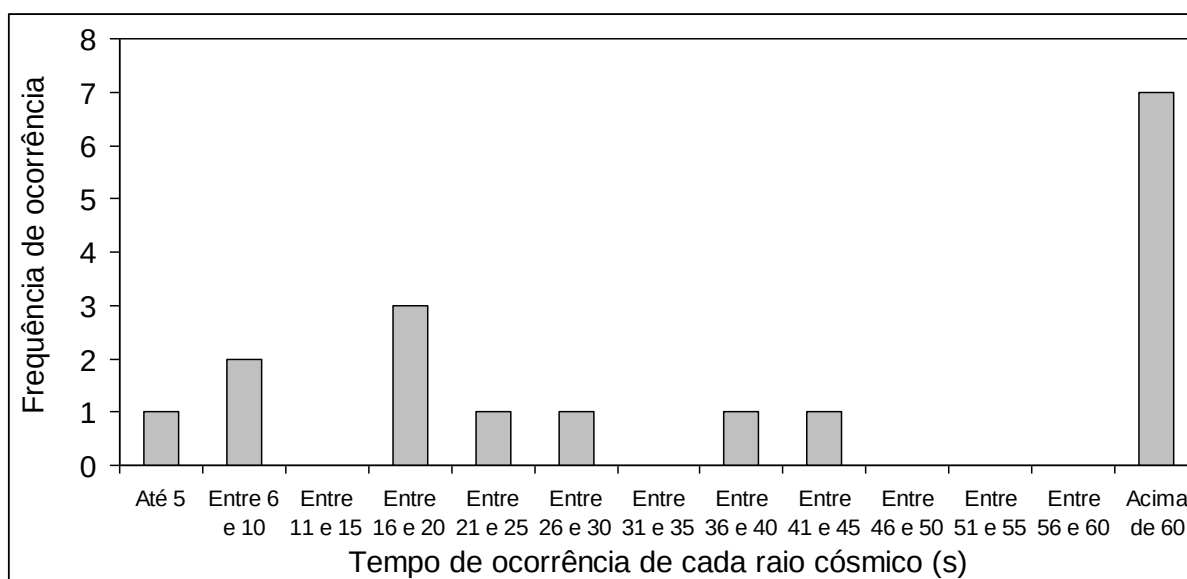
**Figura 7 - Diagrama da análise LPA2v para a classificação das amostras de gasolina C “sem adulteração” e “adulterada”.**

O processamento com Chemoface resultou em tabelas de classificação quanto à existência e ausência de adulteração nas amostras.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

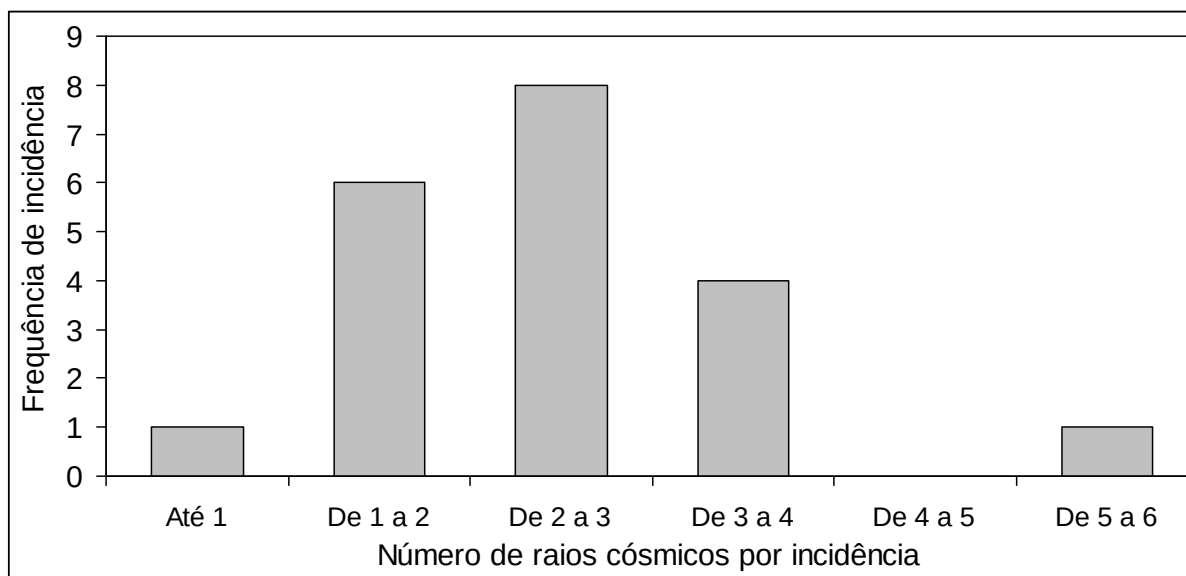
#### 3.1. Avaliação dos níveis de ruído gerados no espectrômetro Raman

A primeira avaliação realizada foi com relação à incidência dos raios cósmicos que ocorrem nos espectros quando coletados por câmeras de imagens tipo CCD. A Figura 8 mostra a frequência da incidência de raios cósmicos que sensibilizam a câmera CCD por segundo durante a coleta de espectros Raman. Como esperado, devido à natureza aleatória do raio cósmico, os pontos variaram pouco ao longo da faixa entre 5 e 45 s, com maior ocorrência em intervalo de 20 s. Houve ocorrência de raios com tempo maior de 60 s, porém estes não afetam significativamente as coletas com espectrômetros de alta resolução como o utilizado no experimento.



**Figura 8 - Valores relativos ao intervalo de tempo de ocorrência de cada raio cósmico durante experimento de coleta de espectro sem amostra no porta-amostras, laser de excitação desligado e repetição de 1000 coletas de 1 s cada. Parâmetros de coleta: 830 nm excitação, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 1 s.**

A Figura 9 mostra o número de *pixels* sensibilizados a cada incidência dos raios cósmicos. Este número é entre 2 e 4, o que demonstra que esse tipo de ruído é de fácil identificação pois ocupa poucos *pixels* ao longo do espectro.

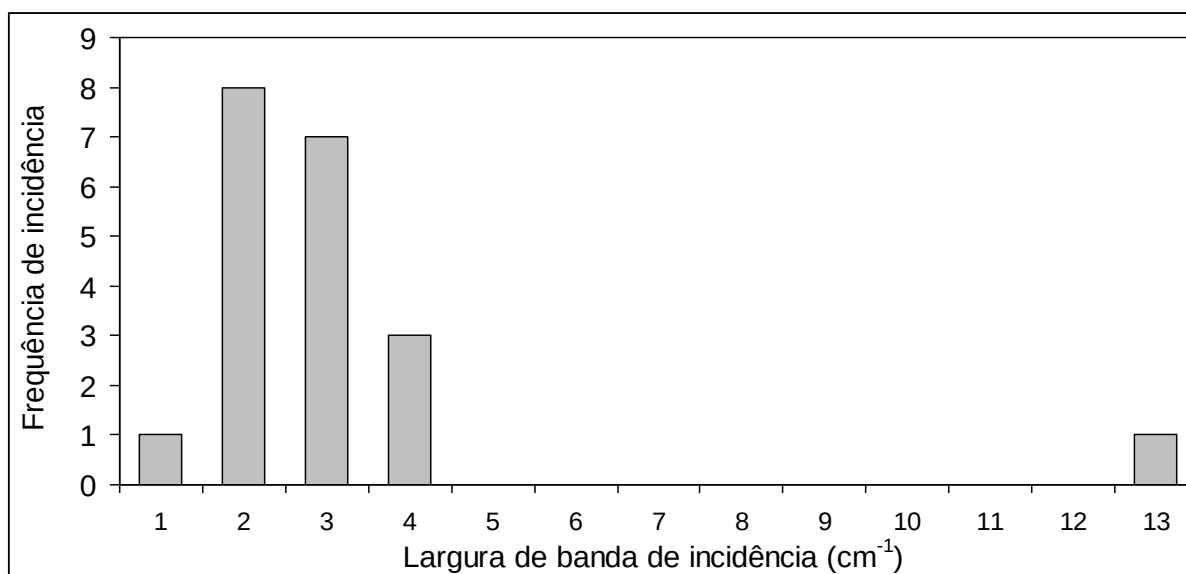


**Figura 9 - Número de raios cósmicos em cada incidência na câmera CCD. Parâmetros de coleta: 830 nm excitação, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 1 s.**

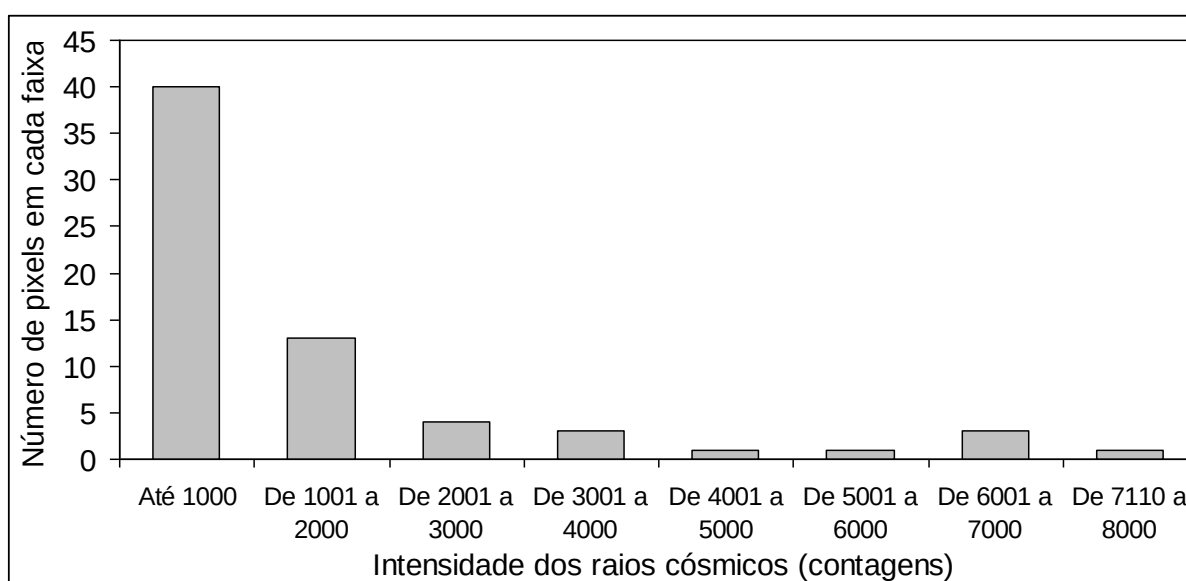
A Figura 10 mostra a largura de banda que cada raio cósmico ocupa no espectrômetro. Importante destacar que a largura de banda depende da posição em que o raio cósmico ocorre ao longo da câmera CCD e pode ser diferente do número de *pixels* sensibilizados em cada incidência presente na Figura 3. Larguras menores ocorrem no início do espectro, enquanto larguras maiores ocorrem no fim da faixa espectral (devido à dispersão da grade de difração que é dependente do comprimento de onda). Isto explica a discrepância das Figuras 3 e 4 no que se refere ao número de *pixels* ocupado por cada raio *versus* largura de banda. Frequentemente ocorre que os raios cósmicos atinjam a CCD em mais de um *pixel*, o que causa alargamento que pode atrapalhar a identificação de um pico Raman. A maior incidência está concentrada entre 2 e 4  $\text{cm}^{-1}$  de largura.

A Figura 11 mostra a intensidade que cada *pixel* apresenta quando da incidência de cada raio cósmico, independente dele ter ocorrido em um *pixel* ou conjunto de *pixels*. As maiores frequências de ocorrência de intensidade são até 3000 contagens, sugerindo que raios cósmicos apresentam intensidade que pode atrapalhar a identificação de picos no espectro em que a coleta do sinal Raman seja fraca e que apresente baixa relação sinal-ruído (menor que 5000 contagens de sinal Raman para o ruído de raio cósmico de 1000 contagens, por exemplo). Desta forma é importante identificar os raios cósmicos e aplicar método de remoção adequado.





**Figura 10 - Largura de banda que cada raio cósmico ocupa quando incide na câmera CCD. Parâmetros de coleta: 830 nm excitação, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 1 s.**



**Figura 11 - Intensidade medida em cada *pixel* sensibilizados pelos raios cósmicos e frequência de ocorrência de cada faixa de intensidade. Parâmetros de coleta: 830 nm excitação, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 1 s.**

Os ruídos podem atrapalhar a interpretação dos picos Raman e a classificação das amostras nos grupos que se deseja. Os raios cósmicos não dependem de parâmetros ajustados no espectrômetro, como potência do laser, ou

mesmo temperatura da câmera CCD. Como a sua incidência é aleatória, o tempo de coleta dos dados tem influência no aparecimento destes nos espectros coletados. Porém, em diversas situações não se pode coletar espectros em tempos muito curtos dada a intensidade fraca do espalhamento Raman em amostras com baixas concentrações do analítico de interesse. Portanto, é importante entender que podem ocorrer raios cósmicos e que se deve implementar rotinas para sua retirada antes do processamento dos dados. Já o ruído de leitura e o ruído de escuro são minimizados com a diminuição da temperatura (-75 °C para a maioria dos espectrômetros Raman de alta resolução), tornando os equipamentos limitados pelo ruído de fóton; ruídos ainda ocorrentes podem ser minimizados com a adoção de técnicas de pré-processamento como a PCA e evitar utilização de amostras com fluorescência, que degrada o sinal Raman com o seu ruído de fóton.

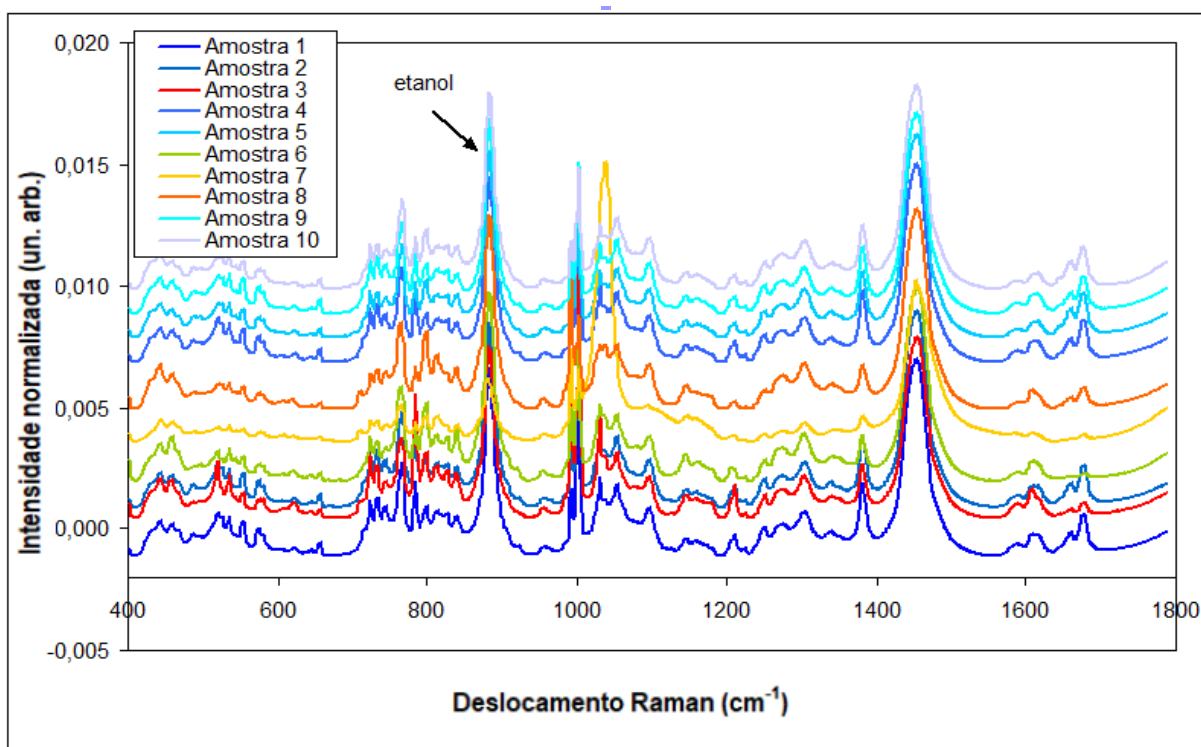
### 3.2. Espectros Raman de gasolina C sem adulteração e adulterada

A avaliação por espectroscopia Raman das amostras de gasolina C coletadas em postos de combustível e oficinas mecânicas revelou que houve diferenças espectrais significativas em algumas amostras, enquanto outras apresentaram um padrão espectral característico e que se assemelharam às amostras sem adulteração conforme demonstrado no estudo de Bezerra et al. [7], já que os espectros apresentados em [7] representam gasolina C com presença de picos de nafta e picos de etanol anidro com intensidade que indica estar em quantidade permitida por lei [6]. Neste estudo a técnica PCA foi utilizada para identificar as amostras conformes (gasolina C sem adulteração) e confirmar as diferenças nas amostras supostamente adulteradas. As amostras 1, 2, 4, 5, 9 e 10, todas, com exceção da 4, de postos com bandeira, apresentaram-se como amostras com variáveis PCA (*"scores"* – espectros e *"loadings"* – intensidades) semelhantes, características de amostras de gasolina C sem adulteração. As amostras 3, 6, 7 e 8 apresentaram diferenças nas intensidades de picos associados à nafta e ao etanol, e presença de picos diferentes, sendo consideradas amostras de gasolina C com adulteração.

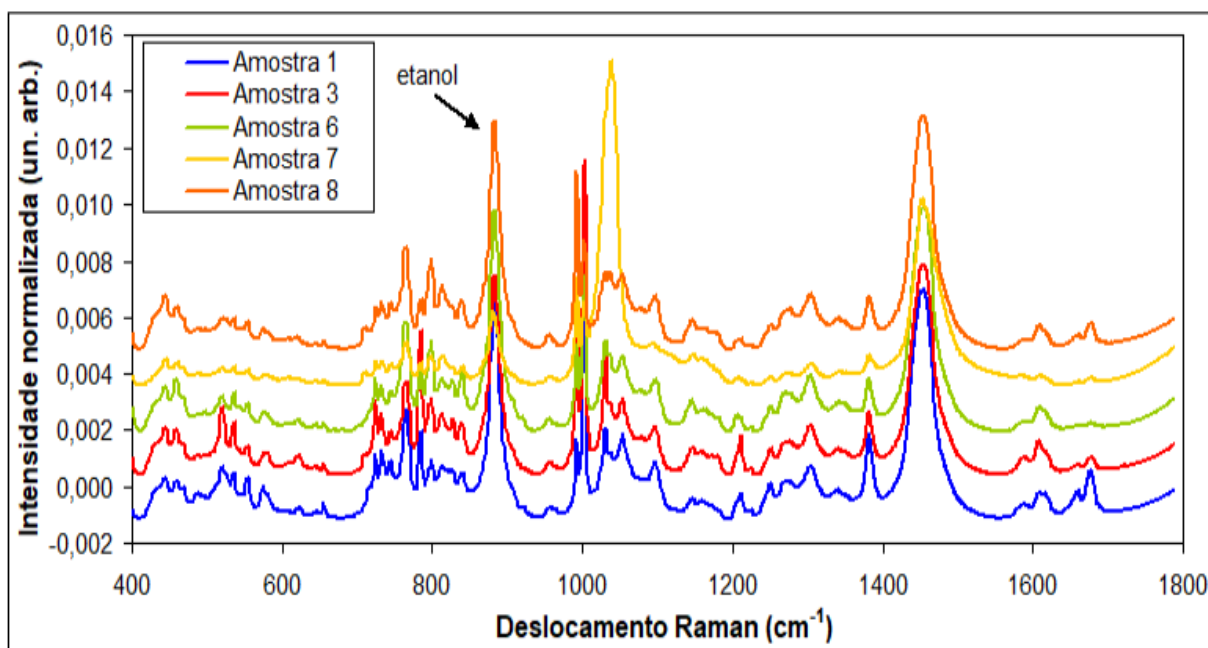
A Figura 12 apresenta a comparação de espectros de amostras de gasolina C sem evidências de adulteração (amostra 1, 2, 4, 5, 9 e 10) com espectros de gasolina C com evidências de adulteração (amostras 3, 6, 7 e 8); a Figura 13

apresenta a comparação de uma das amostras de gasolina sem adulteração (amostra 1) com as amostras de gasolina adulteradas, onde é possível ter uma visão mais detalhada das alterações nos espectros das gasolinas adulteradas. Pode-se observar picos diferentes entre elas. Sugere-se que as amostras foram adulteradas por adição de produtos diferentes e/ou em quantidades diferentes, pois picos referentes a etanol estão em intensidade maior em algumas amostras e picos de solventes orgânicos (diferentes dos picos de nafta) apareceram em outras amostras. Na amostra 1 verificou-se picos de etanol anidro em  $884\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a presença deste componente na formulação, e picos em  $768$ ,  $1004$  e  $1031\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a presença de nafta; o espectro da amostra 1 confirma a combinação destes componentes existentes na gasolina C sem adulteração. Os espectros das amostras 2, 4, 5, 9 e 10 seguem o mesmo padrão do espectro da amostra 1, confirmando que não possuem adulteração. Na amostra 3, o pico em torno de  $880\text{ cm}^{-1}$  (etanol) aumentado indica adição de etanol anidro acima do permitido pela legislação (27%); picos mais intensos próximos de  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  (solventes orgânicos contendo hidrocarbonetos cíclicos e/ou aromáticos, tipo ciclohexano e/ou benzeno [6]) remetem a uma adição de composto contendo anéis aromáticos, já que esses picos têm vibração associada a anéis aromáticos. Os picos de nafta presentes ao longo do espectro permaneceram com pequena variação negativa comparativamente ao espectro da amostra 1. Na amostra 6, a adulteração é sutil, onde o pico do etanol híbrido permaneceu com a mesma intensidade comparativamente à gasolina da amostra 1, 2, 5, 9 e 10, porém ocorreu um pico mais intenso na região de  $801\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo presença de solvente orgânico tipo ciclohexano, e picos de nafta em intensidade ligeiramente menor. A amostra 7 apresentou um padrão espectral bem distinto; o pico de etanol anidro apresentou redução significativa de intensidade, ou seja, menor concentração, e ocorreu um pico muito intenso em  $1039\text{ cm}^{-1}$ , sugeriu adulteração por presença de grande quantidade de como ciclohexano e benzeno, os picos de nafta apresentaram intensidade muito reduzida nessa amostra. O efeito do adulterante fez mudar completamente o espectro desta amostra. O espectro da amostra 8 também divergiu da gasolina da amostra 1, 2, 5, 9 e 10 como por exemplo nos picos intensos próximo de  $800\text{ cm}^{-1}$  e em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo presença de solventes orgânicos como ciclohexano e/ou benzeno [6]. Os picos de nafta apresentaram menor intensidade, enquanto os picos de etanol permaneceram com intensidade

comparável aos picos a amostra 1, 2, 5, 9 e 10.



**Figura 12 - Espectros Raman de uma amostra de gasolina sem adulteração (amostras 1,2,4,5,9 e 10) e amostras de gasolina adulterada (amostras 3, 6, 7 e 8). Parâmetros de coleta: excitação 830 nm, potência 350 mW, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 50 s. Espectros foram deslocados para que as diferenças espectrais ficassem mais evidentes.**



**Figura 13 - Espectros Raman de uma das amostras de gasolina sem adulteração (amostra 1) e das amostras de gasolina adulterada (amostras 3, 6, 7 e 8). Parâmetros de coleta: excitação 830 nm, potência 350 mW, câmera CCD a -75 °C e tempo de leitura de 50 s. Espectros foram deslocados para que as diferenças espectrais ficassem mais evidentes.**

### 3.3. Classificação dos espectros Raman de gasolina C sem adulteração e adulterada via PCA e LPA2v

As amostras de gasolina foram submetidas à análise discriminante pelas técnicas PCA e LPA visando classificação em gasolina tipo C “sem adulteração” e “adulterada”. A Tabela 3 apresenta o resultado da classificação das amostras com tempo de coleta do espectro de 50 s e temperatura da câmera CCD de -75 °C. Na primeira coluna da Tabela 3 estão apresentadas as amostras de 1 a 10, sendo apresentados três resultados por amostras, considerando que foram feitos três testes (tréplicas de espectro) por amostra. A segunda coluna da Tabela 3 apresenta a classificação feita a partir do espectro Raman e análise exploratória via PCA e comparativo com os espectros de Bezerra et al. [7], cujas interpretações dos picos mostram a classificação em dois grupos, sendo o grupo 1, para gasolina “sem adulteração” e grupo 2 para gasolina “adulterada”. Essa classificação foi necessária para alimentar o eixo y do *software* Chemoface (NUNES et al., 2012) usado na

classificação pela técnica PCA. A terceira coluna, para facilitar a apresentação dos resultados, mostra a classificação equivalente a coluna anterior onde “1” corresponde ao “S” (“sem adulteração”) e o “2” corresponde ao “A” (“adulterada”). Com esse cenário, a técnica PCA promoveu 100% de acerto na classificação, classificando corretamente os 30 espectros das 10 amostras nos respectivos grupos. A técnica PCA apresentou alta eficiência pois reduz o número de variáveis em um conjunto de dados, eliminando redundâncias de compostos químicos iguais, separando estes dos ruídos de vários tipos que causam interferências durante a análise do espectro Raman. Já a LPA2v classificou as mesmas amostras nas mesmas condições de temperatura e tempo, dando um número menor de acertos como demonstrado na última coluna da Tabela 3 dos 30 espectros analisados, a LPA acertou 24. Isto ocorreu pelo fato de que a LPA atua de forma diferente da PCA, comparando a posição dos pontos do espectro do padrão paraconsistente de gasolina sem adulteração com os pontos das demais amostras. A distância entre esses pontos define a classificação da gasolina quanto ao grau de evidência de adulteração; trata-se de uma função bijetora que justapõe os valores da informação dentro da LPA para obtenção do grau de evidência. Essa diferença entre as técnicas faz com que elas devolvam resultados diferentes e que podem depender de combinações de tempo e temperatura (que será analisada a seguir), sendo a PCA mais eficiente. Pode-se observar na Tabela 3 o grau de sucesso e de insucesso que cada técnica teve em classificar amostras testadas no grupo 1 (gasolina C “sem adulteração”) e no grupo 2 (gasolina C “adulterada”). E notou-se também a técnica PCA foi mais precisa, portanto, acertou mais que a LPA nas mesmas condições de tempo de coleta e temperatura.

A Tabela 4 apresenta os resultados de classificação obtidos pelos algoritmos PCA e LPA2v em diferentes condições de tempo de leitura e temperatura da câmera CCD, onde estão relacionadas as análises realizadas em -75 °C, -45 °C e -20 °C. Verificou-se que a PCA teve um acerto menor de 74% somente no teste feito em 0,1 s. Nos demais tempos a PCA acertou 100% das análises, já LPA não alcançou 100% de acerto em tempos de análises de 50, 20, 10 e 5 s, mas acertou 100% nas análises feitas em 2, 1, 0,5 e 0,2 s, em todas as temperaturas testadas (-75 °C, -45 °C e -20 °C).

**Tabela 3 - Classificação das amostras de gasolina C pela PCA e LPA2v em função da variável tempo de coleta à temperatura da câmera CCD de -75 °C e tempo de coleta do espectro de 50 s.**

| Amostra           | Grupo real | Sem adulteração/Adulterada | PCA         | LPA2v       |
|-------------------|------------|----------------------------|-------------|-------------|
| 1                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 1                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 1                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 2                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 2                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 2                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 3                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 3                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 3                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 4                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 4                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 4                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 5                 | 1          | A                          | A           | S           |
| 5                 | 1          | A                          | A           | S           |
| 5                 | 1          | A                          | A           | S           |
| 6                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 6                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 6                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 7                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 7                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 7                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 8                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 8                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 8                 | 2          | A                          | A           | A           |
| 9                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 9                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 9                 | 1          | S                          | S           | S           |
| 10                | 1          | A                          | A           | S           |
| 10                | 1          | A                          | A           | S           |
| 10                | 1          | A                          | A           | S           |
| Total de Amostras | =          | 10                         | PCA acertos | LPA acertos |
| Teste por amostra | =          | 3                          | 30          | 24          |
| Sem Adulteração   | =          | 12                         | PCA erros   | LPA erros   |
| Adulterada        | =          | 18                         | 0           | 6           |

\*Grupo 1: gasolina C “sem adulteração”; Grupo 2: gasolina C “adulterada”

**Tabela 4 - Classificação das amostras de gasolina C em função das variáveis: tempo de coleta e temperatura da câmera CCD pelos algoritmos PCA e LPA2v. Total de 10 amostras, 3 espectros por amostra, 30 espectros analisados.**

| Temperatura                                                     | -75°C  |        | -45°C  |        | -20°C  |        |
|-----------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Resultados de porcentagem de acertos na classificação PCA/LPA2v |        |        |        |        |        |        |
|                                                                 | Acerto | Acerto | Acerto | Acerto | Acerto | Acerto |
| Tempo de leitura                                                | PCA    | LPA2v  | PCA    | LPA2v  | PCA    | LPA2v  |
| 50s                                                             | 100%   | 80%    | 100%   | 80%    | 100%   | 70%    |
| 20s                                                             | 100%   | 80%    | 100%   | 83%    | 100%   | 77%    |
| 10s                                                             | 100%   | 83%    | 100%   | 86%    | 100%   | 86%    |
| 5s                                                              | 100%   | 93%    | 100%   | 89%    | 100%   | 90%    |
| 2s                                                              | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   |
| 1s                                                              | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   |
| 0,5s                                                            | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   |
| 0,2s                                                            | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   | 100%   |
| 0,1s                                                            | 100%   | 70%    | 100%   | 97%    | 100%   | 90%    |

Atualmente, em função da Resolução ANP No. 9 de 2007, o consumidor pode solicitar o teste gratuito de qualidade dos combustíveis antes de abastecer o veículo. São testes de proveta disponíveis aos consumidores em postos de combustíveis [4].

As técnicas LPA2v e PCA demonstraram serem capaz de classificar as gasolinas quanto à adulteração. A PCA teve maior sucesso mesmo em tempos curtos de coleta do espectro pois tem capacidade de separar o ruído aleatório (média zero) do sinal (média é o próprio sinal). O resultado desta pesquisa sugere a possibilidade de emprego da técnica Raman associada à PCA e LPA2v para análise de adulteração de combustíveis. Os resultados aqui apresentados poderão ser avaliados para inclusão da metodologia como controle de qualidade de combustíveis, tanto em nível de fiscalização quanto em garantia da qualidade pelos distribuidores.



Técnicas espectroscópicas vêm sendo utilizadas em análise de propriedade de materiais em estudos anteriores e demonstraram as potencialidades e complementaridades das técnicas de espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência nesse segmento [7]. A aplicação da espectroscopia Raman para análise da qualidade de combustível também já foi tema de estudo anterior [6]. O diferencial do trabalho aqui descrito é o uso da espectroscopia Raman com as técnicas PCA e LPA2v, com foco em inovar a forma de interpretação dos resultados da análise de espectro Raman, principalmente no que tange ao uso de uma lógica não clássica, a LPA2v, voltada ao estudo da inteligência artificial sob diferentes níveis de ruído de coleta dos espectros. Essa técnica permite a análise do espectro Raman de materiais, criando padrões para posterior comparação e classificação [10]. Isso pode significar uma nova forma de controle de qualidade de produtos tanto pelas empresas produtoras quanto pelo governo via agências de fiscalização e controle, bem como auxiliar consumidores.

### 3.4. Trabalhos futuros

Esta pesquisa tem como contribuir para futuros desenvolvimentos em análise, classificação e controle de qualidade de combustíveis e de vários outros produtos utilizando a PCA e LPA aplicada a espectros Raman. Considerando que a LPA é parte importante de pesquisas em inteligência artificial, esse tipo de controle e análise de combustível pode evoluir para algo como um banco de dados em nuvem de amostras testadas e classificadas, alimentando informações de tal forma que a inteligência artificial seja capaz de aprender por si os padrões aceitáveis de combustíveis ou de quaisquer outros produtos testados, evoluindo a cada teste. Outra contribuição ligada ao controle de qualidade de combustíveis seria a inserção de uma câmara de testes portátil, como tecnologia embarcada em veículos automotores, utilizando técnicas como essas utilizadas nesse trabalho e acrescida de inteligência artificial, possibilitando que o próprio veículo seja capaz de testar o combustível no momento do abastecimento.

#### 4. CONCLUSÕES

A gasolina pode ser adulterada por adição de vários produtos diferentes, como por exemplo, álcool hidratado e solventes orgânicos, o que faz cada adulteração ser diferente uma da outra. O presente trabalho objetivou investigar o uso da espectroscopia Raman associada às técnicas de classificação baseadas em PCA e LPA, que se complementam como uma ferramenta de detecção de gasolina tipo C adulterada, com espectros obtidos em diferentes níveis de ruído espectral. As duas técnicas tiveram excelentes resultados, sendo que a PCA foi capaz de classificar as amostras adulteradas com maior precisão, mesmo em níveis maiores de ruído, comparativamente à LPA, que obteve 100% de acerto em níveis menores de ruído (-45 °C em tempos de 2, 1, 0,5 e 0,2 s). Esse trabalho destacou a importância do tratamento dos espectros com relação à retirada de ruídos como os decorrentes de fluorescência (ruído de fóton) e raios cósmicos, que podem ser feitos manualmente ou por meio de algoritmos automatizados, pré-requisitos necessários para que se obtenha um melhor resultado nas classificações.

## REFERÊNCIAS

1. OLIVEIRA, F.O.; TEIXEIRA, L.S.G.; ARAÚJO, M.C.U.; KORN, M. **Screening Analysis to Detect Adulterations in Brazilian Gasoline Samples Using Distillation Curves**. Fuel, v. 83, p. 917-923, 2004. DOI: 10.34117/bjdv7n4-164
2. PETROBRAS. **10 respostas para as suas dúvidas sobre o preço da gasolina**. Disponível em: <https://duvidasgasolina.hotsitespetrobras.com.br/por-que-e-adicionado-etanol-na-gasolina/>. Acesso em 25 de outubro de 2021.
3. DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-807-de-23-de-janeiro-de-2020-239635261>. Acesso em 25 de outubro de 2021.
4. TRINDADE, M.; RAMOS, S.; ZANONI, M.V.B. **Dyes markers of fuels: legislation and analytical methods for detection**. Quimica Nova, v. 34, p. 1683-1691, 2010. DOI: 10.1590/S0100-40422011001000002
5. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL e BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-807-de-23-de-janeiro-de-2020-239635261>. Acesso em 25 de outubro de 2021.
6. NASCIMENTO, M.Z. **Método computacional automático para correção do efeito “heel” nas imagens radiográficas**. Tese de Doutorado. Engenharia Elétrica. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, SP, 2005.
7. BEZERRA, A.C.M.; SILVA, D.O.; MATOS, G.H.M. et al. **Qualification of anhydrous ethanol and detection of adulterants in commercial Brazilian gasoline by Raman spectroscopy**. Instrumentation Science & Technology, v. 47, n. 1, p. 90-106, 2019. DOI: 10.1080/10739149.2018.1470535
8. RODRIGUES, A.G.; GALZERANI, J.C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades**, Revista Brasileira de Ensino Física, v. 34, n. 4 p. 1-9, 2012. DOI: 1590/S1806-11172012000400009
9. NUNES, C.A.; FREITAS, M.P.; PINHEIRO A.C.M.; BASTOS, S.C. **Chemoface: a Novel Free User-Friendly Interface for Chemometrics**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, n. 11 p. 2003-2010, 2012. DOI: 10.1590/S0103-50532012005000073
10. DA SILVA FILHO, J.I.; ABE, J.M.; TORRES, G.L. **Inteligência Artificial com as Redes de Análises Paraconsistentes – Teoria e Aplicações**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2018.
11. DA SILVA FILHO, J.I.; NUNES, C.V.; GARCIA, D.V. et al. **Paraconsistent analysis network applied in the treatment of Raman spectroscopy data to support medical diagnosis of skin cancer**. Medical & Biological Engineering & Computing, v. 54, p. 1453-1467, 2016. DOI: 10.1007/s11517-016-1471-3
12. GARCIA, D.V.; SILVA FILHO, J.I.; SILVEIRA JUNIOR, L. et al. **Analysis of Raman spectroscopy data with algorithms based on paraconsistent logic for characterization of skin cancer lesions**. Vibrational Spectroscopy, v. 103, p. 102929, 2019. DOI: 10.1016/j.vibspec.2019.102929