*Unisanta Science and Technology*, **2016, 16, December**
Published Online 2016 Vol.5 N°3 http://periodicos.unisanta.br/index.php/sat)

UNISANTA
*Science and Technology*
**ISSN 2317-1316**

# Determinação da concentração de etanol na gasolina comum através da técnica de espectroscopia Raman

**João Carlos Martins[1], João Inácio da Silva Filho[1], Marcos Tadeu Tavares Pacheco[1,2] e Landulfo Silveira Jr.[1,2]**

[1]UNISANTA - Universidade Santa Cecília
Departamento de Pós Graduação – Programa de Mestrado em Engenharia Mecânica PPGEMec
Rua Oswaldo Cruz, 266 – Santos, SP, Brasil

[2] Centro de Inovação, Tecnologia e Educação - CITÉ, Universidade Anhembi Morumbi - UAM, Parque Tecnológico de São José dos Campos, Estr. Dr. Altino Bondensan, 500 – São José dos Campos, SP, Brasil.

**E-mail:** jcm@ig.com.br, landulfo.silveira@gmail.com
*Received November*, 2015

**Resumo:** Diversas técnicas são empregadas atualmente para o controle da qualidade dos combustíveis visando identificação de possíveis anomalias nos produtos comercializados nos postos de combustíveis, porém são dispendiosas. A utilização da técnica de espectroscopia Raman pode vir a substituir técnicas de análises laboratoriais complexas, onerosas e de resultados demorados, e dependentes de mão de obra especializada. A espectroscopia Raman é uma técnica de fácil operação, rápida na obtenção dos resultados e não necessita de reagentes ou preparação da amostra. Neste trabalho são demonstrados os resultados dos ensaios realizados em amostras de gasolina comum (tipo C) de postos de determinada bandeira para determinar a concentração de etanol anidro e verificar se as amostras atendem à regulamentação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (27% de etanol anidro). Todas as amostras analisadas atenderam à regulamentação (porcentagem ≤ 27% de etanol anidro). Na técnica Raman, os resultados são apresentados de forma rápida e objetiva, permitindo que focos de não conformidade sejam determinados e ações pontuais de fiscalização sejam efetivas para atendimento às especificações dos combustíveis e garantir a satisfação dos consumidores.

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

# Determination of the concentration of ethanol in commercial gasoline using Raman spectroscopy

**Abstract:** Several techniques are currently employed to control the quality of fuels in order to identify possible anomalies in the products sold at the fuel stations, but they are expensive. The use of the Raman spectroscopy technique may replace complex, costly and time-consuming laboratory analysis techniques that rely on specialized labor. Raman spectroscopy is an easy-to-operate technique that is quick to obtain results and requires no reagents or sample preparation. In this work the results of the tests carried out on samples of commercial unleaded gasoline (called “type C” in Brazil) of stations of a specific vendor are demonstrated to determine the concentration of anhydrous ethanol and verify if the samples comply with the regulations of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) (27% of anhydrous ethanol). All samples analyzed met the regulation (percentage ≤ 27% of anhydrous ethanol). In the Raman technique, the results are presented in a fast and objective way, allowing that the foci of nonconformity to be determined and punctual inspection actions to be effective to meet fuel specifications and guarantee consumer satisfaction.

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

## 1. Introdução

Quem utiliza combustíveis automotores como a gasolina nota que há uma grande variação nos preços praticados pelos postos. Diante dessa variação surge a dúvida em relação à possibilidade de comerciantes que praticam preços mais baixos que seus concorrentes, inclusive em alguns casos mais baixos que os preços de distribuição, estarem praticando atos ilícitos, como sonegação de im-


Copyright © 2016 ISESC.

postos, alterações na medição de vazão da bomba abastecedora ou mesmo adulteração de combustíveis.

Com a abertura do mercado de combustíveis na década de 1990, 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) [1]. Os combustíveis adulterados 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 taxação fiscal que a gasolina, o que pode gerar também um problema de receita para a União [2].

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 são hidrocarbonetos que já 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 [3].

Na análise da qualidade dos combustíveis, em geral, podem ser usadas técnicas como espectrometria de massas, ressonância magnética, espectrometria de infravermelho e cromatografia gasosa [4]. Neste 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 da proveta, um teste visual onde se avalia o aspecto e a densidade do produto diretamente nos pontos de vendas. Entretanto, este é ineficaz na detecção de outros compostos orgânicos e de fraudes mais elaboradas no qual o fraudador realizou ajustes na densidade do produto final [3].

O Governo Federal instituiu a Política Energética Nacional e as atividades relativas ao monopólio do petróleo dentro do Conselho Nacional de Política Energética da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da promulgação da Lei 9.478/1997 [5]. 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 [6]. 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 PMQC 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 [7].

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.

Este trabalho tem por objetivo demonstrar a possibilidade de uso da espectroscopia Raman no controle de qualidade de combustíveis, através da análise espectral de amostras de gasolina comum (tipo C) coletadas em postos revendedores de uma mesma bandeira da região de Santos, SP, e determinar as concentrações de etanol anidro adicionado à gasolina C, permitindo avaliar a conformidade da concentração de etanol na gasolina nestes revendedores.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Coleta das amostras

Foram coletadas cinco amostras de gasolina comum (tipo C) em postos de combustíveis de bairros distantes entre si, mas de uma mesma bandeira na região de Santos, SP. A gasolina utilizada como referência (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 para evitar a



Copyright © 2016 ISESC 

evaporação, e transportadas em caixa térmica até o local dos ensaios, sendo a duração do trajeto de 2 h e 30 min. A coleta dos espectros Raman foi efetuada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional da Universidade Anhembi Morumbi, no Parque Tecnológico da cidade de São José dos Campos, SP, com o cuidado para não ocorrer variações decorrentes das condições ambientais ou do equipamento.

### 2.2 Aquisição dos espectros

Foi utilizado um espectrômetro Raman dispersivo (modelo Dimension P-1, Lambda Solutions, Inc., MA, EUA). O equipamento utiliza um laser em 830 nm (infravermelho próximo), obtendo-se na saída do sistema óptico cerca de 400 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 ilustra a ***Figura 1***.

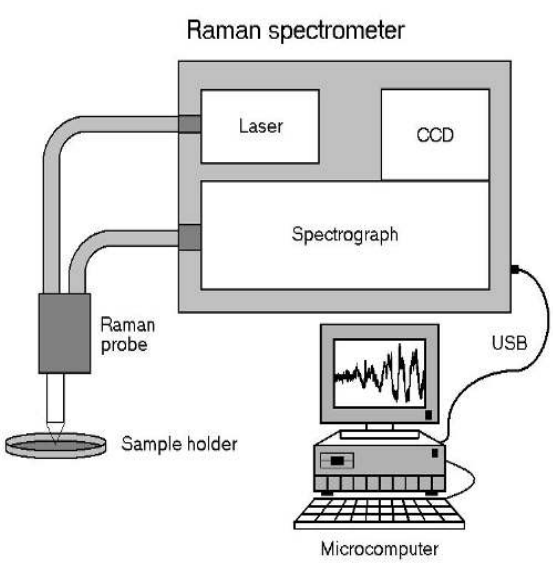
O espectrômetro possui resolução de aproximadamente 2 $cm^{-1}$ na faixa espectral entre 400 e 1800 $cm^{-1}$. A detecção do sinal luminoso espalhado pela amostra é efetuada por uma câmera CCD *back thinned*, *deep-depletion* de 1340x100 pixels refrigerada por elemento termoelétrico (Peltier), atingindo uma temperatura de trabalho de -75°C.

O espectrômetro foi calibrado em deslocamento Raman e resposta espectral. O tempo de exposição para a obtenção dos espectros foi definido entre 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 °C.

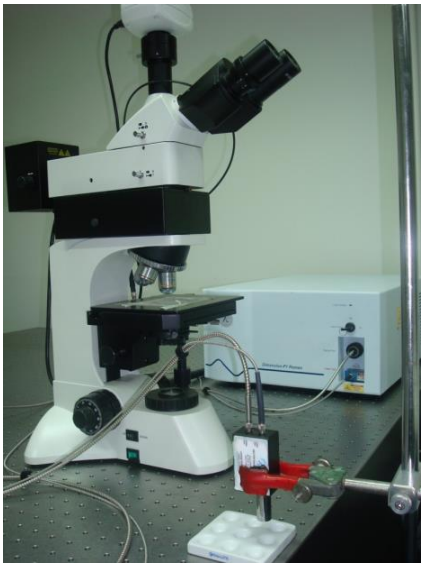
As amostras de gasolina C foram pipetadas em uma cubeta de quartzo de 5 mL. A distância entre o emissor da luz infravermelha na extremidade distal do "Raman probe" e a superfície da cubeta contendo a amostra de combustível foi de 10 mm (distância focal da lente) e mantida para todas as amostras.

### 2.3 Processamento dos espectros e análise quantitativa

Os espectros Raman das amostras de gasolina em avaliação foram coletados em triplicata e passaram por um pré-processamento inicial, que consiste na remoção da fluorescência de fundo e remoção de raios cósmicos. Essa rotina foi implementada no *software* Matlab (The Mathworks, MA, EUA, versão R2014a), com aplicação e posterior subtração de um polinômio de 4ª ordem no espectro para a remoção da fluorescência utilizando uma rotina que aplica um polinômio na linha de base do espectro (polinômio modificado - ModPoly) [10]. Este




A



B

**Figura 1.** A) Diagrama esquemático do espectrômetro Raman no infravermelho próximo. B) Foto do equipamento no Laboratório de Espectroscopia Vibracional.
**Fonte:** [8, 9].


Copyright © 2016 ISESC

procedimento evidencia as bandas de alta frequência do sinal Raman. Com auxílio do software Excel (Microsoft Corporation, WA, EUA, versão 2003), foi realizada a remoção dos raios cósmicos e efetuadas análises comparativas através de gráficos visando reconhecimento de padrões e identificação de picos Raman de interesse.

Para obter a curva de determinação da concentração do etanol anidro na gasolina comum (tipo C), foram obtidos espectros de uma amostra de etanol 70%. O pico Raman do etanol 70% foi utilizado para obter a curva de concentração deste na gasolina C.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Comparações dos espectros

A ***Figura 2*** apresenta o espectro original (bruto) da amostra da gasolina padrão (tipo A) com características espectrais de baixa e alta frequência onde se observa o sinal Raman (bandas estreitas) somado à fluorescência de fundo. Na mesma figura apresenta-se o espectro final após a subtração da fluorescência.

No eixo horizontal estão representados o numero de onda do espectro Raman na faixa de 400 a 1800 ($cm^{-1}$) e no eixo vertical a intensidade Raman em uma unidade arbitrária (un. arb.).

Com a remoção dos componentes de baixa frequência por este método, o espectro Raman apresenta um valor médio zero.

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 da gasolina em 1004 $cm^{-1}$ antes e depois da subtração.

Como pode ser observada no comparativo antes e após a filtragem (***Figura 2***), a banda Raman em 1004 $cm^{-1}$ não apresentou mudança na posição, demonstra-se que não ocorreu interferência na calibração pelo método polinomial modificado.

A ***Figura 3*** mostra a sobreposição dos espectros da amostra de gasolina A e do espectro do etanol e observa-se picos em posições diferentes e com pouca sobreposição, o que sugere facilidade na determinação da concentração de etanol a partir da intensidade de seus picos no espectro da gasolina. O espectro da gasolina A apresenta picos nas posições de 771, 1004, 1306, 1383 e 1454 $cm^{-1}$, caracterizando sua composição conforme ***Tabela 1***.

A ***Tabela 2*** apresenta a posição dos picos e a atribuição das vibrações do espectro de etanol, com os picos mais representativos nas posições de 439, 882, 1053, 1095, 1282 e 1454 $cm^{-1}$, destacados na ***Figura 3***.

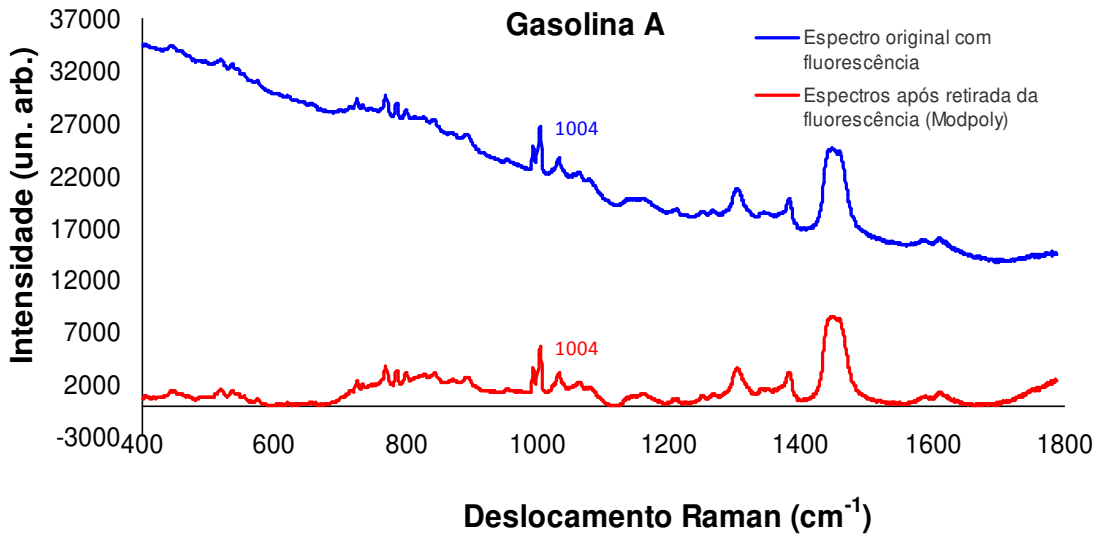



**Figura 2.** Comparativo entre o espectro da gasolina padrão (gasolina A) sem tratamento de retirada de fluorescência e mesmo espectro após a retirada da fluorescência pela rotina Modpoly.


Copyright © 2016 ISESC

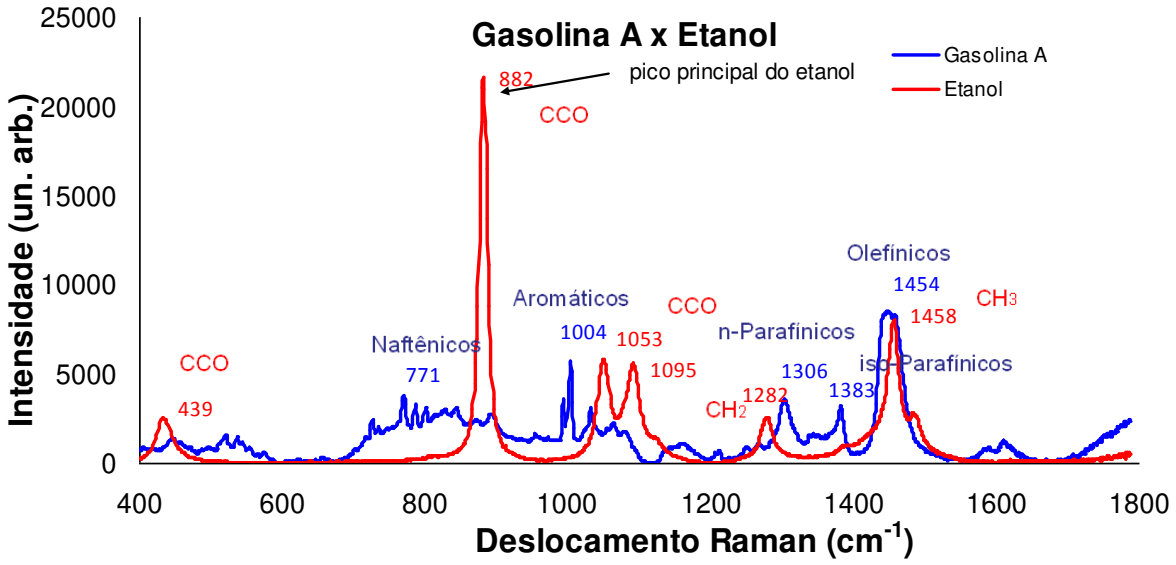



**Figura 3.** Espectro da gasolina padrão (gasolina A) com a sobreposição do espectro de etanol.

**Tabela 1.** Posição dos picos e atribuição das bandas vibracionais do espectro de gasolina A.

| Gasolina A - Deslocamento Raman ($cm^{-1}$) | Atribuição | Composto |
|---|---|---|
| 771 | $C_nH_{2n}$ (n≥3) | Naftênicos |
| 1004 | $C_nH_{2n-6}$ (n≥6) | Aromáticos |
| 1306 | $CH_3$ | n-Parafínicos |
| 1383 | Dobramento CH | iso-Parafínicos |
| 1454 | $C_nH_{2n}$ (n≥2) | Olefínicos |

**Fonte:** [11].

**Tabela 2.** Posição dos picos atribuição das bandas vibracionais do espectro de etanol.

| Etanol - Deslocamento Raman ($cm^{-1}$) | Atribuição |
|---|---|
| 439 | CCO |
| 882 | CCO |
| 1053 | CCO |
| 1095 | CCO |
| 1282 | $CH_2$ |
| 1454 | $CH_3$ |

**Fonte:** [11].


Copyright © 2016 ISESC

A plotagem dos espectros Raman das amostras de gasolina C (***Figura 4***) demonstrou alterações provenientes da adição de etanol anidro à gasolina A. Os picos destacados com as letras "a", "b", "c", "d" e "e" representam regiões no espectro da gasolina 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 mudança da polaridade da gasolina (misturada), esse efeito nos deslocamentos Raman é notado nos picos "b", "c" e "d" dos espectros das amostras 1 a 5, onde ocorrem alterações nos picos da gasolina A decorrentes dessa mistura. Vale ressaltar que o pico principal do etanol na gasolina em "b" é o determinante para apuração da concentração de sua mistura.

Na região identificada como "f" não há picos de etanol, também não são presentes picos no espectro da gasolina A. Estes picos podem decorrer de mudanças na polarizabilidade da gasolina A devido à adição de etanol ou mesmo a possível existência de marcadores químicos do produto nesta região espectral.

Esses marcadores nos combustíveis têm 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 [12].

### 3.2 Análise da qualidade da gasolina tipo C

Uma das formas de evidenciar se a gasolina C 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 $cm^{-1}$) pode ser empregada.

A ***Figura 5A*** apresenta o espectro Raman em uma faixa que permite visualizar o pico de etanol em 884 $cm^{-1}$ tanto nas amostras de gasolina quanto em uma amostra de etanol 70%. Importante observar que esse pico de etanol não se sobrepõe a nenhum pico intenso da gasolina A.

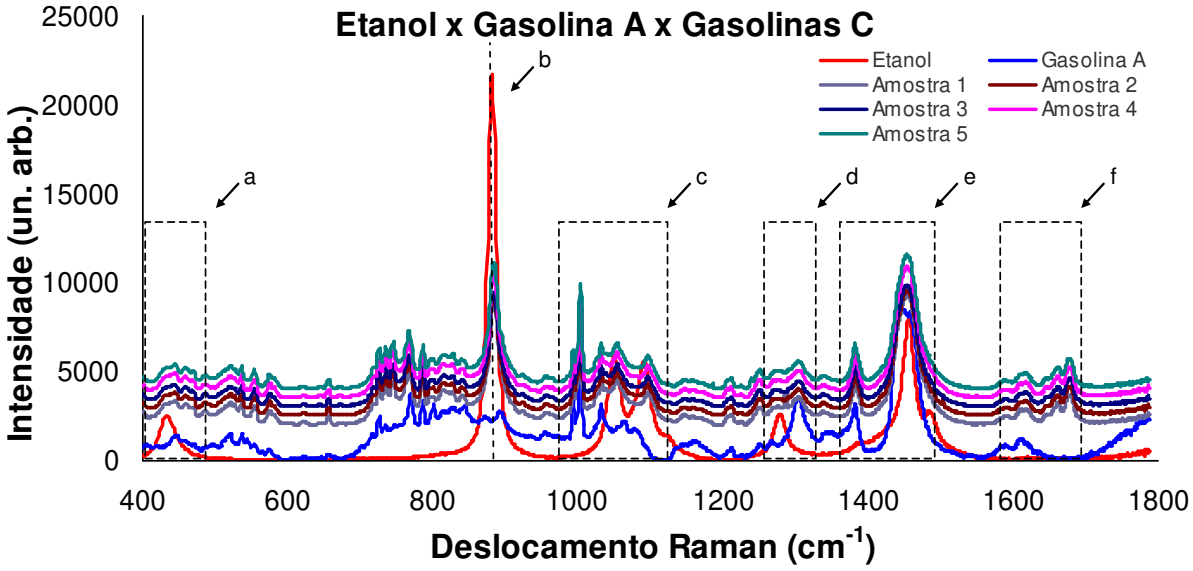
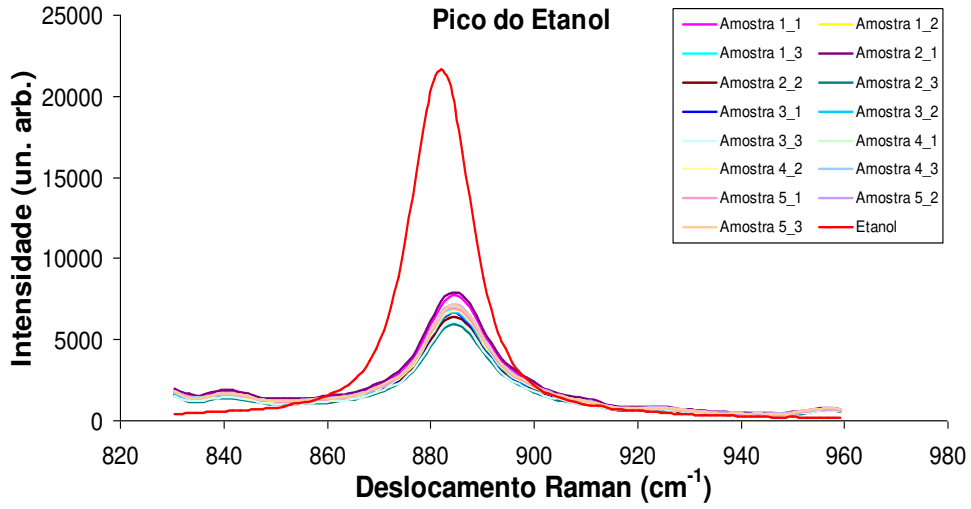
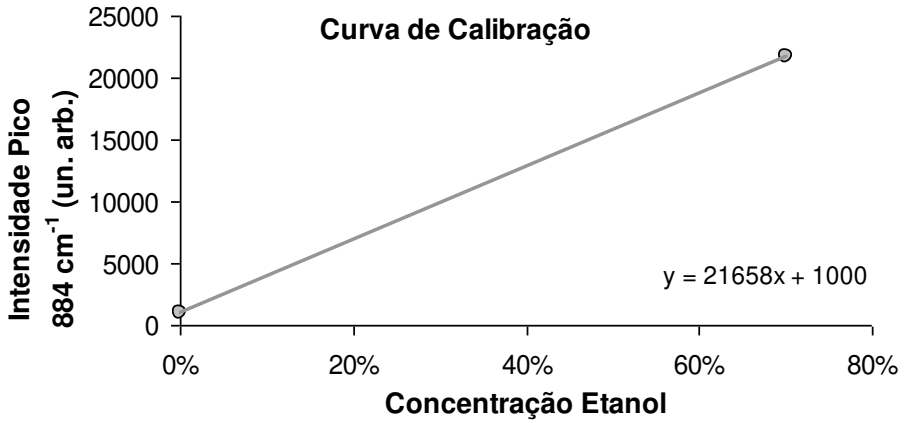



**Figura 4.** Espectros Raman de etanol, gasolina A (padrão) e gasolina C de diferentes postos revendedores. As letras "a", "b", "c", "d" e "e" representam regiões do espectro da gasolina C que possuem picos do etanol, porém estes picos estão com deslocamento de suas posições originais no etanol.


Copyright © 2016 ISESC




A




B

**Figura 5.** A) Intensidade do pico mais intenso do etanol (884 $cm^{-1}$) encontrado nas amostras de gasolina C. B) Curva de calibração da concentração de etanol com a equação a partir do pico de intensidade do etanol em 884 $cm^{-1}$.

Pelo gráfico destacado do pico mais intenso do etanol e do etanol na gasolina C (***Figura 5A***) nota-se a intensidade do espelhamento proporcional à concentração da molécula de interesse, desta forma pode-se adotar o método linear ($y = \mathbf{a}x + \mathbf{b}$) para estabelecer a equação a ser utilizada na curva de calibração a partir das intensidades do pico e as respectivas concentrações, e com isso estimar a concentração de etanol em cada uma das amostras de gasolina C.

Para estabelecer a curva de calibração (***Figura 5B***) foram utilizados dois pontos com as intensidades dos picos e as respectivas concentrações de etanol, a saber: a intensidade do pico em 884 $cm^{-1}$ 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 no *software* Excel.

A partir da intensidade do pico de etanol em concentrações 70% e 0% (29511 e 1000, respectivamente), obteve-se a equação para determinar a concentração de etanol na gasolina C ($y = 21658x + 1000$).

Aplicando a equação aos espectros das amostras de



Copyright © 2016 ISESC 

gasolina C a partir da intensidade dos espectros em 884 $cm^{-1}$, foram obtidas as concentrações de etanol nas amostras de gasolina C, como apresentado na ***Figura 6***. 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 ± 1% [13].

As concentrações de etanol anidro nas amostras de gasolina 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 ± 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 tipo C "Premium" [13], desta maneira pode-se considerar em conformidade. Amostras de gasolina 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 de preço 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.

### 3.3 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, exceção aos picos na região espectral "f". Como 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 (maior concentração de etanol, por exemplo).

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 poderia ocorrer independente de solicitação do cliente.

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.

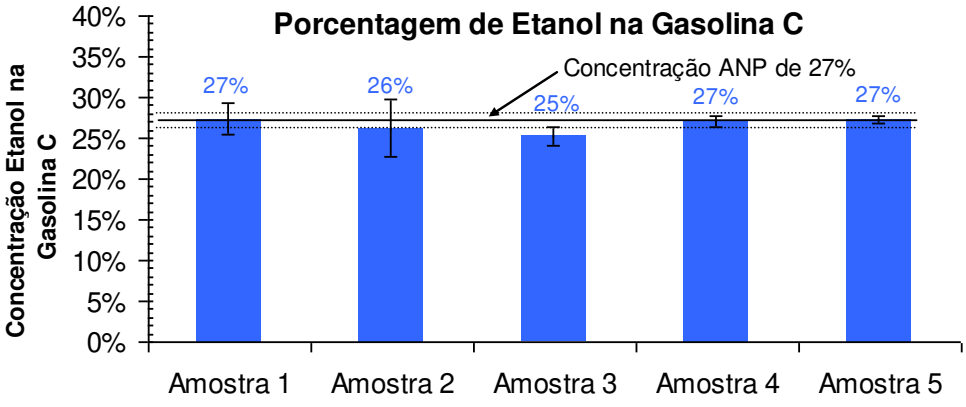



**Figura 6.** Porcentagem de etanol anidro nas amostras de gasolina C obtida a partir do pico de etanol nos espectros Raman.


Copyright © 2016 ISESC

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 possam ser 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.

### 3.4 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 outros alcoóis que podem ser misturados à gasolina (metanol por exemplo).

- 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 gasolina comum e aditivada de postos de combustíveis de bandeira branca.

- Avaliar a adulteração no etanol hidratado.

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

## 4. Conclusões

Neste trabalho, demonstrou-se que a técnica de espectroscopia Raman, associada às ferramentas de processamento dos espectros, foi eficazmente empregada na caracterização da gasolina comercial (tipo C) em termos da concentração da mistura de etanol anidro, sendo possível avaliar a concentração deste aditivo e consequentemente a qualidade do combustível de maneira rápida, eficiente, não destrutiva, sem preparação da amostra 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 estiveram entre 25% (gasolina "Premium") e 27% (gasolina comum) com tolerância de ± 1%. A avaliação demonstrou que as amostras estão de acordo com a legislação vigente considerando que as amostras estão dentro dos limites de especificações regulamentares determinados pela ANP (27%).

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.

## Referências

[1] V. Pimenta, "Alguns crimes mais cometidos no comércio de combustíveis," Revista Jurídica da Universidade de Cuiabá, Vol. 3, No. 1, 2001, pp. 145-154.

[2] R. C. C. Pereira, V. L. Skrobot, E. V. R. Castro, I. C. P. Fortes and V. M. D. Pasa, "Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra," Energy Fuels, Vol. 20, No. 6, 2006, pp. 1097-1102

[3] F. A. Piantola, E. V. Takeshita, S. M. A. G. U. Souza and A. A. U. Souza, "Detecção de Adulterantes Orgânicos em Gasolina," Proceedings of the 6th Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, Florianópolis/SC, 9-13 October 2011. http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/6/publicacoes/repositorio/trabalhos/14080709052011380.pdf

[4] V. L. Skrobot, E. V. R. Castro, R. C. C. Pereira, V. M. D. Pasa and I. C. P. Fortes, "Identification of Adulteration of Gasoline Applying Multivariate Data Analysis Techniques HCA and KNN in Chromatographic Data," Energy Fuels, Vol. 19, No. 6, 2005, pp. 2350-2356.

[5] Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei No. 9.478/1997. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9478compilado.htm.

[6] Brasil. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos. "Boletim de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis," Rio de Janeiro, 2016. http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/QUALIDADE/BOLETIM/BQ_COMBUSTIVEIS_201612.pdf



Copyright © 2016 ISESC 

[7] Brasil. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. "Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis," Rio de Janeiro, 2015. http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf

[8] C. J. Saatkamp, M. L. Almeida, J. A. M. Bispo, A. L. B. Pinheiro, A. B. Fernandes and L. Silveira, "Quantifying Creatinine and Urea in Human Urine Through Raman Spectroscopy Aiming at Diagnosis of Kidney Disease," Journal of Biomedical Optics, Vol. 21, No. 3, 2016, pp. 037001

[9] F. S. S. Oliveira, H. E. Giana and L. Silveira, "Discrimination of Selected Species of Pathogenic Bacteria Using Near Infrared Raman Spectroscopy and Principal Components Analysis," Proceedings of SPIE Vol. 8214, San Francisco, 21-26 January 2012, pp. 821409-1

[10] C. A. Lieber and A. M. Jansen, "Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra," Applied Spectroscopy, Vol. 57, No. 11, 2003, pp. 1363-1367.

[11] K. C. V. Lima, "Qualidade de Gasolinas Automotivas Através da Espectroscopia Vibracional FT-Raman Combinada com Correlação 2D Generalizada," Doctorate Thesis, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005. http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/12469

[12] Brasil. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. "Resolução No. 40/2013," Rio de Janeiro, 2013. https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=261207

[13] Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. "Portaria MAPA No. 75/2015," Brasília, 2015. https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=281775



Copyright © 2016 ISESC 