

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

KELLEM CRISTINA VILHENA DE LIMA

QUALIDADE DE GASOLINAS AUTOMOTIVAS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA
VIBRACIONAL FT-RAMAN COMBINADA COM CORRELAÇÃO 2D
GENERALIZADA

FORTALEZA

2005

KELLEM CRISTINA VILHENA DE LIMA

QUALIDADE DE GASOLINAS AUTOMOTIVAS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA
VIBRACIONAL FT-RAMAN COMBINADA COM CORRELAÇÃO 2D
GENERALIZADA

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Josué Mendes Filho

FORTALEZA

2005

L698q

Lima, Kellem Cristina Vilhena de
Qualidade de gasolinas automotivas através de
espectroscopia vibracional FT-Raman combinada com
correlação 2D generalizada. -Fortaleza: 2005.

304f : il.

Orientador : Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Tese(Doutorado) em Física – Universidade Federal do
Ceará.

1. Adulteração de Gasolina 2. Gasolina Automotiva 3.
FT-Raman 4. Correlação 2D Generalizada I. Título

C.D.D. 530

A meus pais, com afeto e gratidão.

A meu marido, com amor.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Josué Mendes Filho pela orientação, pelas discussões referentes às amostras, às técnicas espectroscópicas, às metodologias e às formas de abordar o problema, pela confiança depositada, pela paciência e pela presteza em dispor todos os recursos sempre que necessitei.

Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, por sua ajuda, que possibilitou o envio de minhas amostras para vários laboratórios no Brasil para que fossem realizados testes com diferentes técnicas espectroscópicas, pelas leituras dos meus rascunhos e pelas discussões em conjunto com meu orientador.

À Profa. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago, pelas correções na versão final.

À ANP pela concessão da bolsa de Doutorado. Por me possibilitar a experiência única de conviver com um grupo tão heterogêneo como o do PRH-31.

Ao Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes do Departamento de Química, Laboratório de Cerâmica, Universidade Federal de São Carlos pela disponibilidade em realizar as medidas de FT-Raman nas amostras e pela ajuda durante as duas semanas que frequentei o LIEC.

Ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala, por ter me apresentado os primeiros artigos que li sobre Correlação 2D e PLS.

Aos Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, Dr. Ricardo Jorge Cruz Lima, Dr. Waldeci Paraguassu, pela amizade, ajuda, atenção e paciência desde o meu mestrado.

À Msc. Euzenil Almeida de Oliveira, Dr. Cláudio Rocha, Dr. Jorge Brito pela amizade, ajuda, atenção e paciência durante meu doutorado.

A todos os professores e alunos do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, em especial aos do Grupo de Espalhamento de Luz, pela convivência, apoio e incentivo.

Aos professores e bolsistas do PRH-31 pela convivência e troca de experiências durante o período em que fui bolsista da ANP.

Ao Grupo de pesquisadores e bolsistas do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes LCL/UFC, pela ajuda na preparação das misturas e realização das medidas de Cromatografia.

Aos funcionários do Departamento de Física, em especial, Ana Cleide, Rejane e Regina, pela atenção e paciência.

À Silvia, funcionária que faz a limpeza do bloco 929 do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, por sua eficiência.

KELLEM CRISTINA VILHENA DE LIMA

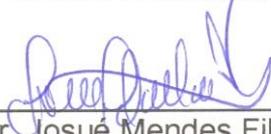
Qualidade de gasolinas automotivas através de espectroscopia vibracional FT-Raman combinada com correlação 2D generalizada

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

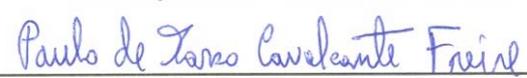
Orientador: Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Aprovada em 16 de dezembro de 2005.

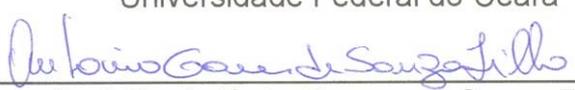
BANCA EXAMINADORA



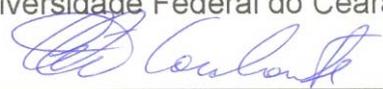
Prof. Dr. Josué Mendes Filho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará



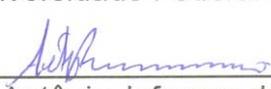
Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará



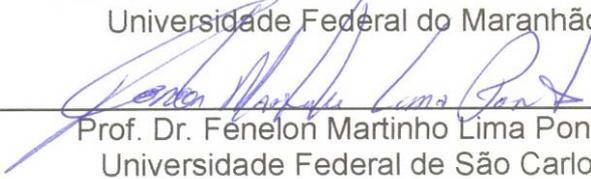
Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. Antônio Jeferson de Deus Moreno
Universidade Federal do Maranhão



Prof. Dr. Fênelon Martinho Lima Pontes
Universidade Federal de São Carlos

RESUMO

Relata a utilização da espectroscopia FT-Raman combinada com Correlação 2D Generalizada como método alternativo para a realização do controle de qualidade de Gasolinas automotivas diretamente nos postos de combustível. Apresenta os procedimentos para identificar a adulteração da Gasolina automotiva pela adição irregular de Etanol, Metanol e compostos aromáticos e parafínicos, através da análise dos espectros Raman obtidos para os diferentes adulterantes separadamente, misturados à Gasolina A e misturados à Gasolina A e ao Etanol. Descreve os procedimentos de pré-tratamento sobre os espectros Raman, a aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos sistemas estudados e a determinação das curvas de calibração que relacionam as intensidades integradas das bandas Raman com o teor de adulterante na Gasolina. Apresenta a praticidade de aplicação do método, que possibilita verificar a adulteração da Gasolina automotiva através da comparação entre o espectro Raman da amostra cuja conformidade se deseja verificar com o espectro da amostra padrão. Enfatiza a flexibilidade e a viabilidade de se ter um padrão específico para cada distribuidora, ou até mesmo para cada nova produção de Gasolina da refinaria.

Palavras-chave: adulteração, gasolina automotiva, espectroscopia FT-Raman, Correlação 2D Generalizada.

ABSTRACT

It is reported the use of Generalized Two-Dimensional FT-Raman Correlation Spectroscopy (2DCOS-FT-Raman) method to monitor the quality of automotive gasoline in the gas stations. It is presented a procedure to identify the adulteration of automotive gasoline by the illicit addition of ethanol, methanol, aromatic and paraffinic compounds through the analysis of the Raman spectra obtained for different compositions of adulterants added to gasoline "A" type and to gasoline "A" type plus ethanol samples. It is discussed the data preconditioning step, the application of 2DCOS method, and the calibration curves that correlates the integrated intensities of the Raman bands of a given adulterant with its percentage in a given gasoline sample. It shown the protocol for using the 2DCOS-FT-Raman method to verify the adulteration in a given gasoline sample compared with a specific standard. This work emphasizes the flexibility and viability of using this method to have a specific standard for each gasoline distribution firm and also for each new gasoline derived from the refinery.

Keywords: adulteration, automotive gasoline, Generalized Two-Dimensional (2D) FT-Raman Correlation Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Tipos de ligações covalentes nos Hidrocarbonetos.....	28
FIGURA 2.2 – Classificação do átomo de Carbono, na cadeia carbônica.....	29
FIGURA 2.3 – Classificação das Cadeias Carbônicas dos Hidrocarbonetos.....	29
FIGURA 2.4 – Tipos de Hidrocarbonetos de acordo com a Classificação das Cadeias Carbônicas.....	30
FIGURA 2.5 – Alquilas derivados do Metano.....	31
FIGURA 2.6 – Principais Alquilas derivados do Etano.....	31
FIGURA 2.7 – Hidrocarbonetos Parafínicos.....	32
FIGURA 2.8 – Hidrocarbonetos Naftênicos.....	33
FIGURA 2.9 – Hidrocarbonetos Aromáticos.....	34
FIGURA 2.10 – Hidrocarbonetos Olefínicos Alifáticos.....	36
FIGURA 2.11 – Hidrocarbonetos Olefínicos Cíclicos.....	37
FIGURA 2.12 – Álcoois.....	39
FIGURA 2.13 – Esquema de Produção em uma Refinaria de Petróleo.....	41
FIGURA 3.1 – Espalhamento de Luz.	49
FIGURA 3.2 – Montagem Esquemática da Primeira Medida Raman.....	50
FIGURA 3.3 – Espalhamentos Rayleigh e Raman.....	51
FIGURA 3.4 – Espectros Raman convencional (A) e FT-Raman (B) obtidos para o Antraceno.	55
FIGURA 3.5 – Arranjo Experimental da Espectroscopia FT-Raman.....	56
FIGURA 4.1 – Procedimento Geral para Induzir um Espectro Dinâmico.....	59
FIGURA 4.2 – Espectros Unidimensionais Simulados.....	63
FIGURA 4.3 – Espectro Síncrono 2D para os Espectros Simulados.....	65
FIGURA 4.4 – Espectro Síncrono 3D para os Espectros Simulados.....	65
FIGURA 4.5 – Espectro Assíncrono 2D para os Espectros Simulados.....	66
FIGURA 4.6 – Espectro Assíncrono 3D para os Espectros Simulados	66
FIGURA 5.1 – Espectrômetro FT-Raman.....	70
FIGURA 5.2 – Janela do NLSF Wizard do Programa Origin.....	73
FIGURA 5.3 – Espectro Síncrono 2D obtido com o Programa Computacional 2D-Pocha	74
FIGURA 5.4 – Espectro Assíncrono 2D obtido com o Programa Computacional 2D-Pocha	75
FIGURA 5.5 – Espectro Síncrono 2D obtido com o Programa Computacional Matlab	77
FIGURA 5.6 – Espectro Assíncrono 2D obtido com o Programa Computacional Matlab	78
FIGURA 6.1.1 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-3500cm ⁻¹	81
FIGURA 6.1.2 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-3500cm ⁻¹	82
FIGURA 6.1.3 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm ⁻¹	83
FIGURA 6.1.4 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm ⁻¹	84
FIGURA 6.1.5 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500cm ⁻¹	85
FIGURA 6.1.6 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol	

(Grupo 1B), entre 2500-3500cm ⁻¹	85
FIGURA 6.1.7 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	87
FIGURA 6.1.8 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	88
FIGURA 6.1.9 – Espectro Síncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	88
FIGURA 6.1.10 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	89
FIGURA 6.1.11 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	89
FIGURA 6.1.12 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	91
FIGURA 6.1.13 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	92
FIGURA 6.1.14 – Espectro Síncrono 3D. Misturas da Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	92
FIGURA 6.1.15 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	93
FIGURA 6.1.16 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	93
FIGURA 6.1.17 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	95
FIGURA 6.1.18 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	95
FIGURA 6.1.19 – Espectro Síncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	96
FIGURA 6.1.20 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	96
FIGURA 6.1.21 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	97
FIGURA 6.1.22 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	98
FIGURA 6.1.23 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	99
FIGURA 6.1.24 – Espectro Síncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	99
FIGURA 6.1.25 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	100
FIGURA 6.1.26 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	100
FIGURA 6.1.27 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	101
FIGURA 6.1.28 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	102
FIGURA 6.1.29 – Espectro Síncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	103
FIGURA 6.1.30 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	103

FIGURA 6.1.31 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	104
FIGURA 6.1.32 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	105
FIGURA 6.1.33 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	106
FIGURA 6.1.34 – Espectro Síncrono 3D. Misturas da Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	106
FIGURA 6.1.35 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	107
FIGURA 6.1.36 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	107
FIGURA 6.1.37 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹ e entre 365-500cm ⁻¹	109
FIGURA 6.1.38 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹ e entre 365-500cm ⁻¹	109
FIGURA 6.1.39 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹ e entre 975-1192cm ⁻¹	110
FIGURA 6.1.40 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹ e entre 975-1192cm ⁻¹	111
FIGURA 6.1.41 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹ e entre 1192-1324cm ⁻¹	112
FIGURA 6.1.42 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹ e entre 1192-1324cm ⁻¹	112
FIGURA 6.1.43 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹ e entre 1324-1564cm ⁻¹	113
FIGURA 6.1.44 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹ e entre 1324-1564cm ⁻¹	114
FIGURA 6.1.45 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹ e entre 2840-2990cm ⁻¹	115
FIGURA 6.1.46 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹ e entre 2840-2990cm ⁻¹	115
FIGURA 6.1.47 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	117
FIGURA 6.1.48 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	118
FIGURA 6.1.49 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	119
FIGURA 6.1.50 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	119
FIGURA 6.1.51 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	120
FIGURA 6.1.52 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	121
FIGURA 6.1.53 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	122
FIGURA 6.1.54 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	123
FIGURA 6.1.55 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol	

	(Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	124
FIGURA 6.1.56	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	125
FIGURA 6.1.57	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	126
FIGURA 6.1.58	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	126
FIGURA 6.1.59	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	127
FIGURA 6.1.60	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	128
FIGURA 6.1.61	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	129
FIGURA 6.1.62	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	129
FIGURA 6.1.63	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	130
FIGURA 6.1.64	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	131
FIGURA 6.1.65	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	132
FIGURA 6.1.66	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	132
FIGURA 6.1.67	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	133
FIGURA 6.1.68	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	134
FIGURA 6.1.69	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	135
FIGURA 6.1.70	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	135
FIGURA 6.1.71	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	136
FIGURA 6.1.72	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	137
FIGURA 6.1.73	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	138
FIGURA 6.1.74	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	138
FIGURA 6.1.75	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	139
FIGURA 6.1.76	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	140
FIGURA 6.1.77	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	141
FIGURA 6.1.78	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	141
FIGURA 6.1.79	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	143

FIGURA 6.1.80 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	143
FIGURA 6.1.81 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	144
FIGURA 6.1.82 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	145
FIGURA 6.1.83 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	146
FIGURA 6.1.84 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	146
FIGURA 6.1.85 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	147
FIGURA 6.1.86 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	148
FIGURA 6.1.87 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	149
FIGURA 6.1.88 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	149
FIGURA 6.1.89 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	150
FIGURA 6.1.90 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	151
FIGURA 6.1.91 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	152
FIGURA 6.1.92 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	152
FIGURA 6.1.93 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	153
FIGURA 6.1.94 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	154
FIGURA 6.1.95 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	156
FIGURA 6.1.96 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	157
FIGURA 6.1.97 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	158
FIGURA 6.1.98 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	158
FIGURA 6.1.99 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	159
FIGURA 6.1.100 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	160
FIGURA 6.1.101 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	161
FIGURA 6.1.102 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	161
FIGURA 6.1.103 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	162
FIGURA 6.1.104 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol	

	(Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	163
FIGURA 6.1.105	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	164
FIGURA 6.1.106	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	164
FIGURA 6.1.107	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	165
FIGURA 6.1.108	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	166
FIGURA 6.1.109	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	167
FIGURA 6.1.110	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	167
FIGURA 6.1.111	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	168
FIGURA 6.1.112	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	169
FIGURA 6.1.113	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	170
FIGURA 6.1.114	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	170
FIGURA 6.1.115	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	171
FIGURA 6.1.116	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	172
FIGURA 6.1.117	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	173
FIGURA 6.1.118	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	173
FIGURA 6.1.119	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	174
FIGURA 6.1.120	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	175
FIGURA 6.1.121	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	176
FIGURA 6.1.122	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	176
FIGURA 6.1.123	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	177
FIGURA 6.1.124	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	178
FIGURA 6.1.125	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	179
FIGURA 6.1.126	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	179
FIGURA 6.1.127	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	180
FIGURA 6.1.128	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	181

FIGURA 6.1.129 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	182
FIGURA 6.1.130 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	182
FIGURA 6.1.131 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	183
FIGURA 6.1.132 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	184
FIGURA 6.1.133 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	185
FIGURA 6.1.134 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	185
FIGURA 6.1.135 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	184
FIGURA 6.1.136 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	187
FIGURA 6.1.137 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	188
FIGURA 6.1.138 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	188
FIGURA 6.1.139 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	189
FIGURA 6.1.140 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	190
FIGURA 6.1.141 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	191
FIGURA 6.1.142 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	191
FIGURA 6.1.143 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	192
FIGURA 6.1.144 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	193
FIGURA 6.1.145 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	194
FIGURA 6.1.146 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	194
FIGURA 6.1.147 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	195
FIGURA 6.1.148 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	196
FIGURA 6.1.149 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	197
FIGURA 6.1.150 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	197
FIGURA 6.1.151 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	198
FIGURA 6.1.152 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	199
FIGURA 6.1.153 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol	

	(Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	200
FIGURA 6.1.154	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	200
FIGURA 6.1.155	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	203
FIGURA 6.1.156	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	203
FIGURA 6.1.157	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	204
FIGURA 6.1.158	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	205
FIGURA 6.1.159	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	206
FIGURA 6.1.160	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm ⁻¹	206
FIGURA 6.1.161	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	208
FIGURA 6.1.162	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	208
FIGURA 6.1.163	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	209
FIGURA 6.1.164	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	210
FIGURA 6.1.165	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	211
FIGURA 6.1.166	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm ⁻¹	211
FIGURA 6.1.167	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	212
FIGURA 6.1.168	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	213
FIGURA 6.1.169	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	214
FIGURA 6.1.170	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	214
FIGURA 6.1.171	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	215
FIGURA 6.1.172	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm ⁻¹	216
FIGURA 6.1.173	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	217
FIGURA 6.1.174	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	217
FIGURA 6.1.175	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	218
FIGURA 6.1.176	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	219
FIGURA 6.1.177	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	220

FIGURA 6.1.178 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm ⁻¹	220
FIGURA 6.1.179 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	221
FIGURA 6.1.180 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	222
FIGURA 6.1.181 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	223
FIGURA 6.1.182 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	223
FIGURA 6.1.183 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	224
FIGURA 6.1.184 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm ⁻¹	225
FIGURA 6.1.185 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	226
FIGURA 6.1.186 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	226
FIGURA 6.1.187 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	227
FIGURA 6.1.188 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	228
FIGURA 6.1.189 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	229
FIGURA 6.1.190 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm ⁻¹	229
FIGURA 6.2.1 – Espectros FT-Raman das Gasolinas A estudadas, entre 40-1800cm ⁻¹	232
FIGURA 6.2.2 – Espectros FT-Raman das Gasolinas A estudadas, entre 2500-3500cm ⁻¹	233
FIGURA 6.2.3 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1A), entre 40-1800cm ⁻¹	236
FIGURA 6.2.4 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1A), entre 2500-3500cm ⁻¹	237
FIGURA 6.2.5 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm ⁻¹	237
FIGURA 6.2.6 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500cm ⁻¹	238
FIGURA 6.2.7 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1A), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 803-955cm ⁻¹	239
FIGURA 6.2.8 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1A), entre 2500-3500cm ⁻¹	240
FIGURA 6.2.9 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 803-955cm ⁻¹	240
FIGURA 6.2.10 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500cm ⁻¹	241
FIGURA 6.2.11 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol	

	(Grupo 1A), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 803-955cm ⁻¹	243
FIGURA 6.2.12	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 803-955cm ⁻¹	243
FIGURA 6.2.13	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1A), entre 2500-3500cm ⁻¹	244
FIGURA 6.2.14	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1A), entre 2500-3500cm ⁻¹	244
FIGURA 6.2.15	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 803-955cm ⁻¹	245
FIGURA 6.2.16	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 803-955cm ⁻¹	245
FIGURA 6.2.17	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500cm ⁻¹	246
FIGURA 6.2.18	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500cm ⁻¹	246
FIGURA 6.2.19	– Curva de Calibração Linear: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Etanol nas misturas dos Grupos 1A e 1B, entre 803-955cm ⁻¹	247
FIGURA 6.2.20	– Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Metanol (Grupo 2B), entre 40-1800cm ⁻¹	249
FIGURA 6.2.21	– Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Metanol (Grupo 2B), entre 2500-3500cm ⁻¹	250
FIGURA 6.2.22	– Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 955-1210cm ⁻¹	251
FIGURA 6.2.23	– Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 2800-3100cm ⁻¹	251
FIGURA 6.2.24	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 987-1067cm ⁻¹	252
FIGURA 6.2.25	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 987-1067cm ⁻¹	253
FIGURA 6.2.26	– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 2800-3100cm ⁻¹	253
FIGURA 6.2.27	– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 2800-3100cm ⁻¹	254
FIGURA 6.2.28	– Curva de Calibração Linear: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Metanol nas misturas do Grupo 2B, entre 1018-1050cm ⁻¹	255
FIGURA 6.2.29	– Curva de Calibração Linear: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Metanol nas misturas do Grupo 2B, entre 2777-2844cm ⁻¹	256
FIGURA 6.2.30	– Espectros FT-Raman do Etanol e do Metanol (Grupo 2A), entre 40-1800cm ⁻¹	257

FIGURA 6.2.31 – Espectros FT-Raman do Etanol e do Metanol (Grupo 2A), entre 2500-3500cm ⁻¹	257
FIGURA 6.2.32 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol (Grupo 2A), entre 803-1210cm ⁻¹	258
FIGURA 6.2.33 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol (Grupo 2A), entre 2800-2990cm ⁻¹	259
FIGURA 6.2.34 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol para as amostras do Grupo 2A, entre 803-1210cm ⁻¹	260
FIGURA 6.2.35 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol para as amostras do Grupo 2A, entre 803-1210cm ⁻¹	260
FIGURA 6.2.36 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol para as amostras do Grupo 2A, entre 2800-2990cm ⁻¹	261
FIGURA 6.2.37 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol para as amostras do Grupo 2A, entre 2800-2990cm ⁻¹	261
FIGURA 6.2.38 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Metanol (teor de Etanol) nas misturas do Grupo 2A, entre 803-955cm ⁻¹	262
FIGURA 6.2.39 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Metanol (teor de Etanol) nas misturas do Grupo 2A, entre 1018-1050cm ⁻¹	263
FIGURA 6.2.40 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Metanol (teor de Etanol) nas misturas do Grupo 2A, entre 2800-2850cm ⁻¹	263
FIGURA 6.2.41 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Tiner (Grupos 3B e 4B), entre 40-1800cm ⁻¹	266
FIGURA 6.2.42 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Tiner (Grupos 3B e 4B), entre 2500-3500cm ⁻¹	266
FIGURA 6.2.43 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Tiner (Grupo 3B), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalos espectrais entre 774-793cm ⁻¹ e 983-1038cm ⁻¹	267
FIGURA 6.2.44 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Tiner (Grupo 3B), entre 2800-3100cm ⁻¹	268
FIGURA 6.2.45 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Tiner para as amostras do Grupo 3B, entre 40-1800cm ⁻¹	269
FIGURA 6.2.46 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Tiner para as amostras do Grupo 3B, entre 40-1800cm ⁻¹	269
FIGURA 6.2.47 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Tiner para as amostras do Grupo 3B, entre 2800-3100cm ⁻¹	270
FIGURA 6.2.48 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Tiner para as amostras do Grupo 3B, entre 2800-3100cm ⁻¹	270
FIGURA 6.2.49 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Tiner nas misturas do Grupo 3B, entre 774-793cm ⁻¹	271
FIGURA 6.2.50 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Tiner nas misturas do Grupo 3B, entre 983-1038cm ⁻¹	272

FIGURA 6.2.51 – Espectros FT-Raman do Etanol e do Tiner (Grupos 3B e 4B), entre 40-1800cm ⁻¹	273
FIGURA 6.2.52 – Espectros FT-Raman do Etanol e do Tiner (Grupos 3B e 4B), entre 2500-3500cm ⁻¹	273
FIGURA 6.2.53 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 40-1800cm ⁻¹ Detalhe: intervalo espectral entre 860-905cm ⁻¹	274
FIGURA 6.2.54 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 2800-3100cm ⁻¹	275
FIGURA 6.2.55 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 40-1800cm ⁻¹	276
FIGURA 6.2.56 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 40-1800cm ⁻¹	276
FIGURA 6.2.57 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 2800-3100cm ⁻¹	277
FIGURA 6.2.58 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 2800-3100cm ⁻¹	277
FIGURA 6.2.59 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Tiner (teor de Etanol) nas misturas do Grupo 4B, com 75% de Gasolina A, entre 860-905cm ⁻¹	278
FIGURA 6.2.60 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman do Etanol em função do teor total de Etanol nas misturas dos Grupos 1B, 3B e 4B, entre 860-905cm ⁻¹	279
FIGURA 6.2.61 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Aguarrás (Grupo 5B), entre 40-1800cm ⁻¹	281
FIGURA 6.2.62 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Aguarrás (Grupo 5B), entre 2500-3500cm ⁻¹	281
FIGURA 6.2.63 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Aguarrás (Grupo 5B), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 1630-1700cm ⁻¹	282
FIGURA 6.2.64 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Aguarrás (Grupo 5B), entre 2800-3150cm ⁻¹	283
FIGURA 6.2.65 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguarrás para as amostras do Grupo 5B, entre 700-1200cm ⁻¹	284
FIGURA 6.2.66 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguarrás para as amostras do Grupo 5B, entre 700-1200cm ⁻¹	284
FIGURA 6.2.67 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguarrás para as amostras do Grupo 5B, entre 1365-1500cm ⁻¹	285
FIGURA 6.2.68 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguarrás para as amostras do Grupo 5B, entre 1365-1500cm ⁻¹	285
FIGURA 6.2.69 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguarrás para as amostras do Grupo 5B, entre 2800-3150cm ⁻¹	286
FIGURA 6.2.70 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguarrás para as amostras do Grupo 5B, entre 2800-3150cm ⁻¹	286
FIGURA 6.2.71 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman do Etanol em função do teor total de Etanol nas misturas dos Grupos 1B, 3B e 4B, entre 860-905cm ⁻¹	287

FIGURA 6.2.72 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Aguarrás nas misturas do Grupo 5B, entre 2815-2880cm ⁻¹	288
FIGURA 6.2.73 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Aguarrás nas misturas do Grupo 5B, entre 3045-3110cm ⁻¹	289
FIGURA 6.2.74 – Espectros FT-Raman do Aguarrás e do Etanol (Grupo 6B), entre 40-1800cm ⁻¹	290
FIGURA 6.2.75 – Espectros FT-Raman do Aguarrás e do Etanol (Grupo 6B), entre 2500-3500cm ⁻¹	290
FIGURA 6.2.76 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A, Etanol (20%) e Aguarrás (Grupo 6B), entre 40-1800cm ⁻¹ . Detalhe: intervalo espectral entre 1630-1700cm ⁻¹	291
FIGURA 6.2.77 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A, Etanol (20%) e Aguarrás (Grupo 6B), entre 2800-3150cm ⁻¹	292
FIGURA 6.2.78 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol (20%) e Aguarrás (Grupo 6B), entre 1365-1500cm ⁻¹	293
FIGURA 6.2.79 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol (20%) e Aguarrás (Grupo 6B), entre 1365-1500cm ⁻¹	293
FIGURA 6.2.80 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Aguarrás, com 20% e 25% de Etanol nas misturas do Grupo 6B, entre 1630-1700cm ⁻¹	294

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Especificações da Gasolina Automotiva Comercializada no Brasil.....	47
TABELA 5.1 – Composição das amostras analisadas, em volume percentual (% v/v).....	68
TABELA 6.1 – Posição e classificação dos modos Raman observados nos espectros das Gasolinas tipo A estudadas, entre 40-1800cm ⁻¹ e entre 2500-3500cm ⁻¹	231
TABELA 6.2 – Posição e classificação dos modos Raman observados no espectro do Etanol, entre 40-1800cm ⁻¹ e entre 2500-3500cm ⁻¹	236
TABELA 6.3 – Posição e classificação dos modos Raman observados no espectro do Metanol, entre 40-1800cm ⁻¹ e entre 2500-3500cm ⁻¹	249
TABELA 6.4 – Posição e classificação dos modos Raman observados no espectro do Tiner estudado, entre 40-1800cm ⁻¹ e entre 2500-3500cm ⁻¹	265
TABELA 6.5 – Posição e classificação dos modos Raman observados no espectro do Aguarás estudado, entre 40-1800cm ⁻¹ e entre 2500-3500cm ⁻¹	280

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	07
LISTA DE TABELAS.....	20
1 INTRODUÇÃO.....	23
2 GASOLINA AUTOMOTIVA.....	28
2.1 Hidrocarbonetos.....	28
2.2 Álcoois.....	38
2.3 Composição e Especificação da Gasolina Automotiva.....	40
3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN.....	49
3.1 Aspectos Básicos	49
3.2 Espectroscopia FT-Raman	55
4 CORRELAÇÃO 2D GENERALIZADA.....	58
4.1 Introdução	58
4.2 Construção dos Espectros de Correlação 2D Generalizada a partir dos Espectros FT-Raman	60
4.3 Interpretação Geral dos Espectros de Correlação 2D Generalizada.....	62
5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	67
5.1 Descrição Experimental	67
5.2 Processamento Computacional.....	70
<i>5.2.1 Curvas de Calibração e Regressão Linear.....</i>	<i>70</i>
<i>5.2.2 Correlação 2D Generalizada com o Programa Computacional 2D-Pocha</i>	<i>73</i>
<i>5.2.3 Correlação 2D Generalizada com o Programa Computacional Matlab</i>	<i>75</i>
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
6.1 Aplicação do Método de Correlação 2D Generalizada aos Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas	79
<i>6.1.1 Interpretação dos Espectros de Correlação 2D Generalizada para os Espectros de Misturas com Gasolina A e Etanol (Grupo 1B) Usando Intervalos Espectrais Iguais.....</i>	<i>86</i>
<i>6.1.2 Interpretação dos Espectros de Correlação 2D Generalizada para os Espectros de Misturas com Gasolina A e Etanol (Grupo 1B) Usando Intervalos Espectrais Diferentes.....</i>	<i>108</i>

6.1.3 Considerações sobre a Influência da Correção na Linha de Base dos Espectros Raman.....	116
6.1.4 Considerações sobre a Influência da Normalização dos Espectros Raman.....	155
6.1.5 Considerações sobre a Influência do Espectro utilizado como Referência.....	201
6.2 Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas.....	230
6.2.1 Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas com Etanol.....	235
6.2.2 Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas com Metanol.....	248
6.2.3 Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas com Tiner.....	264
6.2.4 Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas com Aguarrás.....	279
7 CONCLUSÕES	295
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	298

1 INTRODUÇÃO

A qualidade dos diversos tipos de combustíveis utilizados no Brasil é garantida por especificações técnicas legalmente estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo – ANP¹. Todos os produtos combustíveis que saem das refinarias de petróleo ou, no caso do álcool, das usinas alcooleiras, devem obedecer a essas especificações.

Porém, é preciso esclarecer que a definição de qualidade de um combustível não depende apenas do seu desempenho energético. Diferentes interesses e fatores devem ser harmonizados² nessas especificações, tais como a evolução dos motores, das leis de proteção ambiental e da capacidade de produção do país. Estas especificações também devem adequar-se às condições em que o combustível será empregado, ao clima, formas de transporte e outras. Dessa forma, os padrões de análise empregados no controle de qualidade dos combustíveis devem ser práticos e flexíveis para se ajustarem às necessidades requeridas.

Quando um consumidor entra em um posto de combustíveis, seja para abastecer sua motocicleta, seu automóvel ou seu caminhão, confia que receberá um combustível de qualidade, que assegure o bom desempenho do motor de seu veículo, pois, acredita na idoneidade dos fornecedores e na eficiência da fiscalização governamental. A adição ilegal (adulteração) de compostos aos combustíveis traz prejuízos diretos ao consumidor (devido a danos materiais ao seu veículo), põe em risco a saúde dos trabalhadores que manipulam o produto e da população em geral, contribui para a poluição do meio-ambiente, acarreta sonegação fiscal por parte dos infratores e coloca em dúvida o comprometimento do governo para com o país e seus cidadãos.

Na busca por métodos alternativos, mais rápidos e acessíveis, para o controle *in-situ* da qualidade de combustíveis, diversas técnicas têm sido investigadas^{3,4}. Entre elas, as técnicas espectroscópicas apresentam-se como uma ferramenta valiosa para realizar esta tarefa. A combinação de velocidade, facilidade na preparação das amostras e a exatidão dos resultados fazem com que o custo por análise seja altamente competitivo. A proposta do presente trabalho é complementar os estudos sobre a aplicação da Espectroscopia Vibracional FT-Raman na análise de combustíveis, mostrando por que e como esta técnica pode ser usada na detecção e quantificação de adulterantes numa dada amostra de Gasolina automotiva⁵, nos postos de combustíveis. Baseamos nossos estudos, nos adulterantes mais comumente encontrados pela fiscalização⁶, que são: Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC, Etanol), Álcool Metílico (Metanol), Compostos aromáticos e parafínicos.

A adulteração da Gasolina automotiva, por excesso de Etanol⁷, provoca a

desregulagem do motor e o aumento do consumo de combustível. Com o tempo, a corrosão das partes metálicas do carro, que entram em contato com o combustível, aumenta, podendo chegar até a inutilização das mesmas. O acúmulo de resíduos provenientes da corrosão na câmara de combustão pode obrigar à abertura do motor para limpeza e substituição de peças.

A adição de solventes e produtos refinados, constituídos por compostos aromáticos e parafínicos, produzidos pela indústria petroquímica, à Gasolina automotiva tem crescido consideravelmente nos últimos anos⁶. Além da perda de potência do motor e aumento do consumo de combustível, os resíduos da corrosão de tubos e da deterioração das mangueiras de borracha e plástico em contato com o solvente tendem a se depositar no diafragma da bomba de Gasolina. O diafragma sujo faz com que a bomba de Gasolina perca o poder de sucção. Em casos mais graves, obstáculos mais íngremes como rampas e ladeiras não conseguirão ser vencidos pelo veículo.

As distribuidoras que atuam à margem da lei vendem Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) a preço inferior ao das distribuidoras legalizadas⁸, devido à sonegação de impostos, como o PIS, a Cofins e o ICMS. Também, vendem Gasolina adulterada, pela adição de solventes ou de Etanol em teores superiores aos previstos em lei, sonegando a CIDE, o Pis, a Cofins e o ICMS, incidentes na Gasolina. Segundo⁶ a ANP, em todo o país, no período de março a agosto de 2005, das amostras de Gasolina analisadas (por bandeira), para 24,2% não foram informadas as notas fiscais de aquisição do produto. Os índices de não conformidade também têm aumentado. Das características responsáveis pelas não conformidades, 48% referem-se a problemas relativos à destilação e 32% referem-se a problemas relativos ao teor de Etanol.

Um dos compostos que podem ser adicionados ilegalmente à Gasolina A em substituição ao Etanol é o Metanol. Este composto é usado como solvente na indústria de tintas⁹. Apresenta densidade (massa/volume) bem inferior à dos outros solventes, o que é economicamente muito importante, pois, a compra de solventes pelas indústrias de tinta é feita em unidades de massa e a venda dos produtos é normalmente em volume. Portanto, como os combustíveis também são negociados em volume, o Metanol adquirido “no peso” sai mais barato que a Gasolina e o Etanol.

Para estudar a adulteração da Gasolina automotiva por compostos aromáticos, utilizamos o solvente comercial Tiner. A análise de Cromatografia realizada no Tiner indicou que o mesmo contém 72% de Tolueno e 21,2% de Etanol. Devido sua composição, o Tiner pode ser usado na adulteração da Gasolina automotiva, substituindo ao mesmo tempo porcentagens de Gasolina A e de Etanol. As técnicas clássicas¹⁰ de análise só conseguem

distinguir esta substituição¹¹ quando o teor de Tiner ultrapassa 19,5%.

Para estudar a adulteração da Gasolina automotiva por compostos parafínicos, utilizamos o solvente comercial Aguarrás. A análise de Cromatografia realizada no Aguarrás indicou que ele contém somente 1,2% de aromáticos. Devido à semelhança de sua composição química com a da Gasolina A, pode ser usado em sua adulteração, substituindo diretamente o teor de Gasolina A. As técnicas clássicas não são conclusivas quanto à identificação¹² deste tipo de adulteração.

Mesmo dentro das especificações, a Gasolina é constituída por substâncias tóxicas ao meio-ambiente e às pessoas¹³. A intoxicação pode se dar através do contato direto ou por inalação dos vapores da Gasolina e devido a gases e particulados tóxicos produzidos durante sua queima. Quando dentro das especificações, os teores dos diferentes compostos e de seus danos podem ser controlados.

Dentre os adulterantes estudados, somente o Metanol não faz parte da composição da Gasolina automotiva, por isso, os infratores conseguem enganar facilmente a fiscalização que se utiliza das técnicas clássicas de análise. Para cada 60 mil litros de um composto à base de solventes derivados do petróleo são necessários apenas quatro litros de Gasolina pura para driblar a fiscalização¹⁴.

A espectroscopia Raman consegue identificar pequenas diferenças nas estruturas de compostos quimicamente semelhantes, mesmo quando em uma mistura. Os compostos Metanol e Etanol pertencem à mesma classe de compostos orgânicos (os álcoois), diferindo apenas pela presença de um grupo CH_2 . Por serem compostos miscíveis entre si e com respeito à água, o teste padrão¹⁵ para a determinação do teor de álcool presente na Gasolina, não consegue distinguir a presença de Metanol misturado ao Etanol. Porém, para a espectroscopia Raman, a pequena diferença estrutural existente é suficiente para produzir características nos espectros que possibilitam a diferenciação entre os compostos mesmo em uma matriz complexa como a Gasolina. A espectroscopia FT-Raman também é útil na identificação e quantificação^{16,17} da adulteração por compostos aromáticos e parafínicos através de análise das bandas Raman características, mesmo para pequenas variações percentuais na concentração desses compostos.

Dessa forma, apresentamos um estudo de espectroscopia vibracional FT-Raman de misturas de Gasolina A com adulterantes em diferentes proporções. Ao contrário do que costuma ser feito, não controlamos artificialmente a constituição química dos compostos utilizados. Ou seja, as Gasolinas A foram obtidas junto a seus fornecedores, apenas considerando que suas características estejam em conformidade com as especificações⁵

legalmente estabelecidas, o que não garante o conhecimento exato de sua formulação. E, ainda usamos Gasolinas de duas procedências distintas, uma de petroquímica e outra de refinaria. Os solventes Tiner e Aguarrás utilizados foram comprados em uma loja de tintas. Somente o Etanol e o Metanol utilizados são do tipo padrão de análise, garantindo a elevada pureza dos mesmos, considerados como substâncias simples.

Primeiramente, estudamos o comportamento dos espectros FT-Raman de cada composto, Gasolina A, Etanol, Metanol, Tiner e Aguarrás, separadamente. Depois estudamos os espectros FT-Raman das amostras formadas pela mistura de dois componentes, Gasolina A e adulerante, em concentrações que variaram entre 5%-45% (v/v) de adulerante. E, finalizamos com o estudo da mistura de três componentes, Gasolina A, Etanol e adulerante, tal qual ocorre com a formulação ilegal da Gasolina automotiva. Em cada caso, obtivemos, por regressão linear, as curvas de calibração para o ajuste das intensidades integradas das bandas Raman em função da concentração de adulerante na mistura.

Pela primeira vez, o método de Correlação 2D Generalizada¹⁸ foi aplicado aos espectros FT-Raman de misturas de Gasolina A com adulerante, possibilitando identificar a dinâmica da variação das bandas Raman no espectro da Gasolina A e do adulerante, com o aumento do teor do adulerante na mistura. Apresentamos a interpretação dos espectros de Correlação 2D Generalizada e a influência da realização de pré-tratamento aos espectros FT-Raman.

Nas diferentes partes em que este trabalho está dividido, apresentamos:

- a Gasolina automotiva, suas características de composição e especificações, com a finalidade de compreender exatamente o que vem a ser a adulteração e quais as variáveis envolvidas nesse problema.
- os fundamentos da Espectroscopia Vibracional Raman, bem como o tipo de informação que podemos obter com essa técnica.
- o método de Correlação 2D Generalizada, quando, como e quais as informações que podem ser extraídas de sua aplicação.
- os procedimentos experimentais, que incluem a descrição experimental das amostras e do equipamento de espectroscopia vibracional Raman; e os procedimentos de processamento computacional para a obtenção das curvas de calibração e dos espectros de Correlação 2D Generalizada.
- os resultados e respectivas discussões, que incluem o estudo da Correlação 2D Generalizada para as misturas de Gasolina A e Etanol, com um estudo sobre os problemas de

interpretação do método; as análises dos espectros Raman, dos diferentes compostos estudados e de suas misturas e as respectivas curvas de calibração.

- as conclusões obtidas pela aplicação do método proposto.

2 GASOLINA AUTOMOTIVA

2.1 Hidrocarbonetos

“Hidrocarboneto é um composto constituído apenas por carbono e hidrogênio. O petróleo e o gás natural são exemplos de hidrocarbonetos.”¹⁹

Os Hidrocarbonetos^{20,21} são compostos orgânicos binários formados exclusivamente por átomos de Carbono e Hidrogênio ligados entre si através de ligações covalentes. Cada átomo de Carbono é capaz de ligar-se com até quatro outros átomos de Carbono e/ou Hidrogênio (FIGURA 2.1a). Cada átomo de Hidrogênio é capaz de ligar-se com um átomo de Carbono (FIGURA 2.1b). Os átomos de Carbono ligam-se através de ligações simples, duplas ou triplas (FIGURA 2.1c).

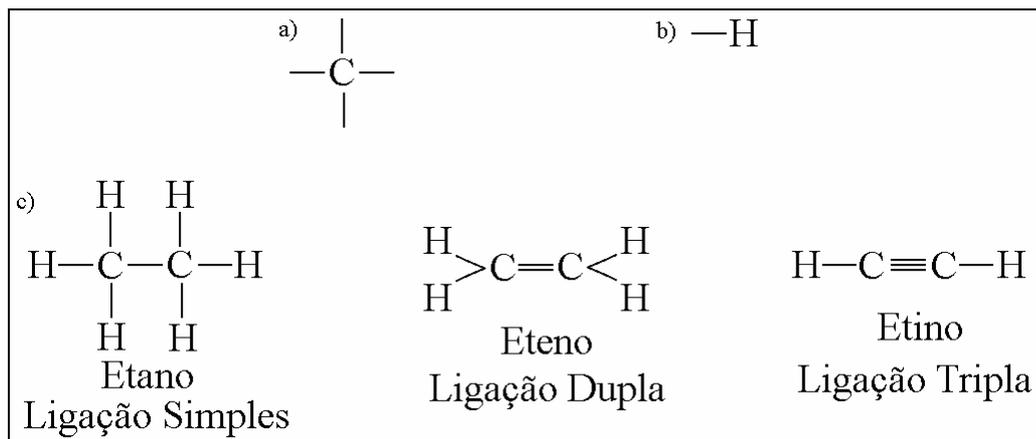


FIGURA 2.1 – Tipos de ligações covalentes nos Hidrocarbonetos.

As ligações sucessivas entre átomos de Carbono são chamadas de cadeias carbônicas. De acordo com o número de átomos de Carbono aos quais esteja ligado, um átomo de Carbono pode ser classificado como:

- Carbono Primário: quando ligado a no máximo 1 outro átomo de Carbono
- Carbono Secundário: quando ligado a 2 outros átomos de Carbono.
- Carbono Terciário: quando ligado a 3 outros átomos de Carbono.
- Carbono Quaternário: quando ligado a 4 outros átomos de Carbono.

Na FIGURA 2.2, ilustramos esta classificação para o Composto Hidrocarboneto denominado de 2,2,4-trimetilhexano. As letras P, S, T e Q indicam a presença de Carbonos Primários, Secundários, Terciários e Quaternários, respectivamente.

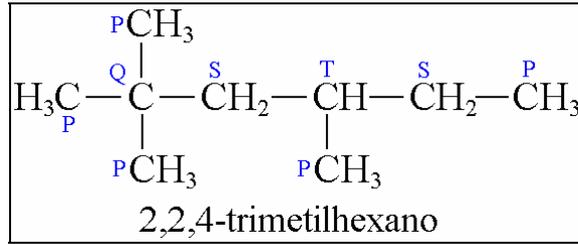


FIGURA 2.2 – Classificação do átomo de Carbono, na cadeia carbônica.

As cadeias carbônicas classificam-se de acordo com o esquema da FIGURA 2.3:

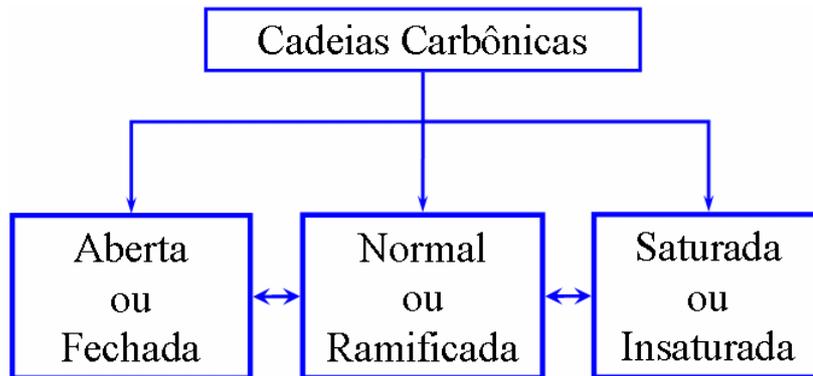


FIGURA 2.3 – Classificação das Cadeias Carbônicas dos Hidrocarbonetos.

- Quanto ao fechamento, as cadeias carbônicas classificam-se em:
 - Cadeia Aberta (Alifática): quando os átomos de Carbono não formam ciclos (FIGURA 2.4a).
 - Cadeia Fechada (Cíclica): quando os átomos de Carbono formam ciclos (FIGURA 2.4b).
- Quanto à disposição dos átomos de Carbono, as cadeias carbônicas classificam-se em:
 - Cadeia Normal: apresenta somente átomos de Carbono primários e secundários (FIGURA 2.4c).
 - Cadeia Ramificada: apresenta pelo menos um átomo de Carbono terciário ou quaternário (FIGURA 2.4d).
- Quanto à ligação entre os átomos de Carbono, as cadeias carbônicas classificam-se em:
 - Cadeia Saturada: apresenta somente ligações simples entre os átomos de Carbono (FIGURA 2.4e).
 - Cadeia Insaturada: apresenta pelo menos uma ligação dupla ou tripla entre os átomos de Carbono (FIGURA 2.4f).

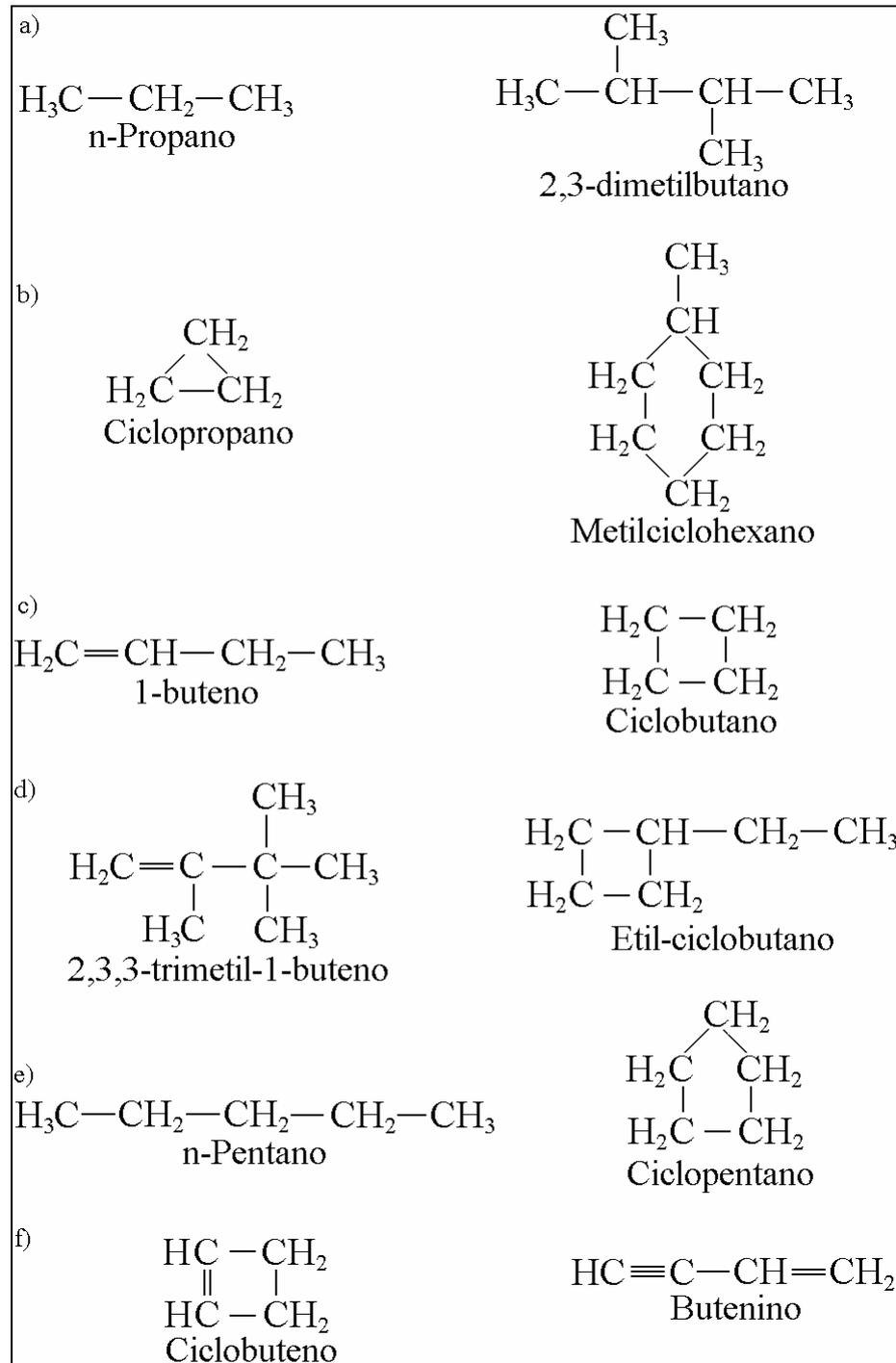


FIGURA 2.4 – Tipos de Hidrocarbonetos de acordo com a Classificação das Cadeias Carbônicas.

Grupos de valência são as estruturas resultantes da retirada de um ou mais átomos de um composto. Para os Hidrocarbonetos, pode-se ter grupos: monovalentes, bivalentes ou trivalentes, de acordo com a remoção de um, dois ou três átomos de Hidrogênio, respectivamente.

Como exemplo, o Hidrocarboneto Metano (CH_4) origina os grupos de valência: metil, metileno e metilidino (FIGURA 2.5). O Hidrocarboneto Etano (C_2H_{10}) origina, entre

outros, os grupos de valência: etil, etileno, etilideno e etilidino (FIGURA 2.6). Estes grupos de valência são denominados genericamente de Alquilas.

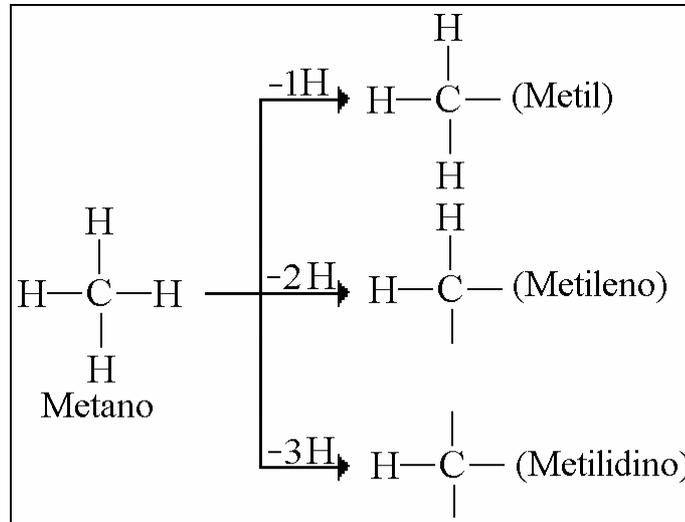


FIGURA 2.5 – Alquilas derivados do Metano.

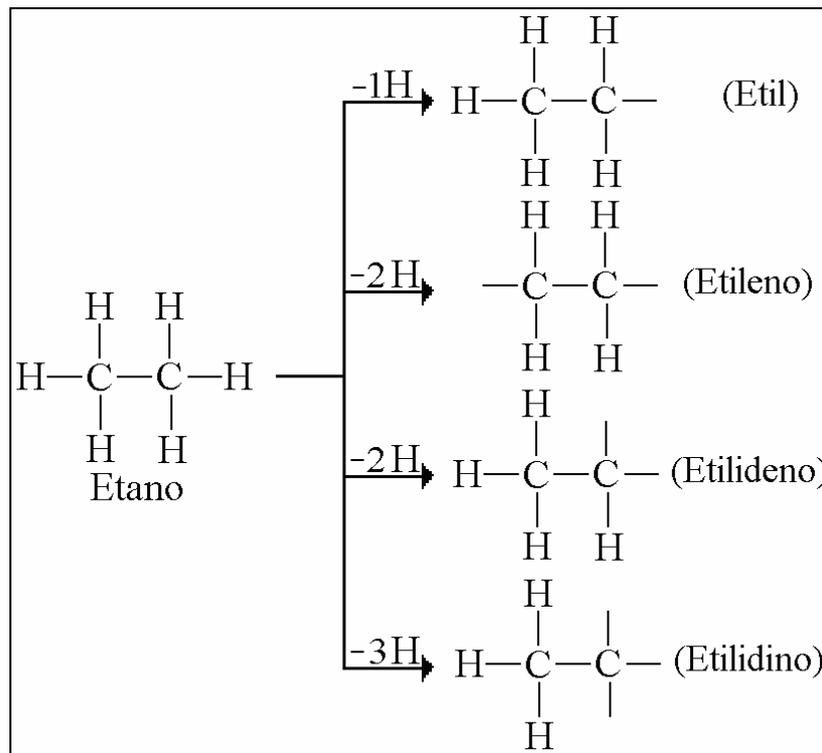


FIGURA 2.6 – Principais Alquilas derivados do Etano.

Os compostos Hidrocarbonetos presentes no Petróleo²⁰⁻²³ e/ou seus derivados são classificados como Parafínicos, Naftênicos, Aromáticos e Olefínicos.

- Parafínicos (Alcanos): São Hidrocarbonetos que apresentam cadeia carbônica

alifática e saturada. Podem apresentar cadeia normal ou ramificada e possuem fórmula molecular geral C_nH_{2n+2} (onde n é o número de átomos de Carbono no composto). Parafinas com cadeia carbônica normal são denominadas de *n*-parafinas (*n*-alcanos) e com cadeia carbônica ramificada, de iso-parafinas (iso-alcanos). Em uma Parafina ramificada, a cadeia carbônica principal é a que apresenta o maior número de átomos de Carbono e as ramificações mais simples.

De uma forma geral, as Parafinas podem ser representadas como na FIGURA 2.7a, onde R representa um Alquila ou Hidrogênio.

Como exemplo (FIGURA 2.7b), o composto parafínico *n*-heptano é uma *n*-parafina, com fórmula molecular C_7H_{16} . O composto parafínico 2,2,4-trimetilpentano (ou iso-octano) é uma iso-parafina, com fórmula molecular C_8H_{18} .

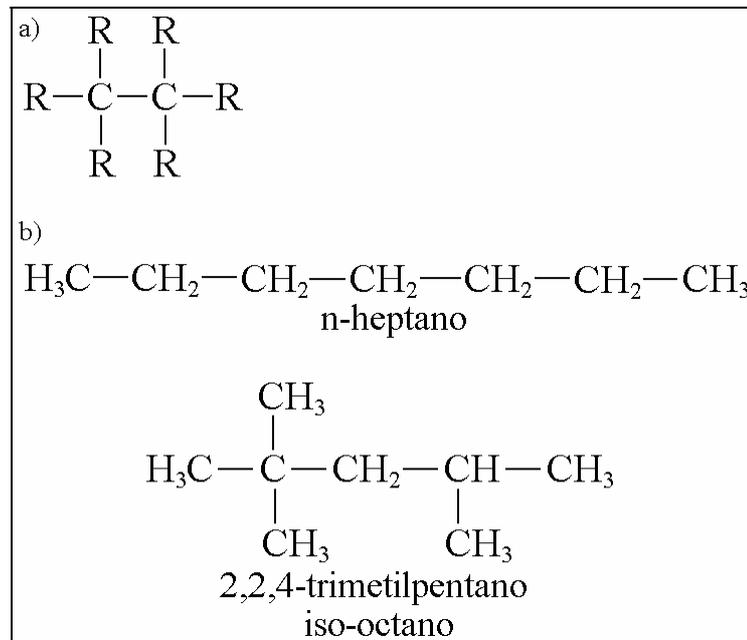


FIGURA 2.7 – Hidrocarbonetos Parafínicos.

- Naftênicos (Alicíclicos): São Hidrocarbonetos que apresentam cadeia carbônica fechada e saturada. Podem apresentar cadeia normal ou ramificada e possuem fórmula molecular geral C_nH_{2n} ($n \geq 3$).

Como exemplo (FIGURA 2.8), o composto Naftênico ciclohexano apresenta cadeia normal e fórmula molecular C_6H_{12} . O composto Naftênico 1,1,3-trimetilciclopentano apresenta cadeia ramificada e fórmula molecular C_8H_{16} .

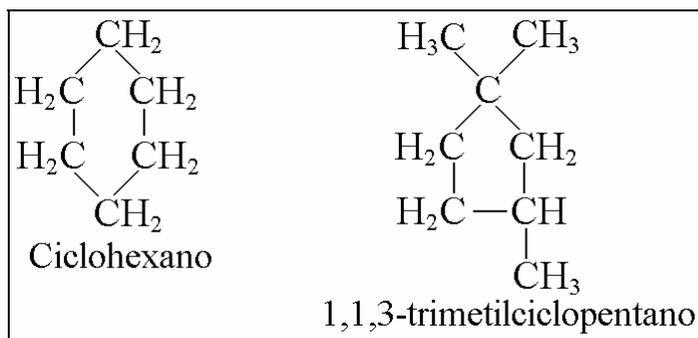


FIGURA 2.8 – Hidrocarbonetos Naftênicos.

• Aromáticos: São Hidrocarbonetos que apresentam cadeia carbônica fechada e insaturada, obedecendo a Regra de Hückel. Segundo esta regra, um composto com estrutura cíclica e plana será aromático se o número de elétrons pi na cadeia cíclica for igual a $4m+2$, (onde m deve ser um número inteiro). Toda ligação dupla é formada a partir de uma ligação sigma e uma ligação pi e a cada ligação pi corresponde dois elétrons pi.

Como exemplo (FIGURA 2.9a), o cátion monovalente ciclopropenil é um aromático porque apresenta estrutura cíclica, plana (o ciclopropeno não é plano) e $m=0$ (tem 2 elétrons pi). O composto 1,3,5-hexatrieno (benzeno) é um aromático porque apresenta estrutura cíclica, plana e $m=1$ (tem 6 elétrons pi). O composto ciclobutadieno apresenta estrutura cíclica e plana, mas, não é um aromático, porque, não obedece à regra de Hückel, pois, tem 4 elétrons pi, ou seja, $m=0,5$.

– Aromáticos Benzênicos: São Hidrocarbonetos aromáticos que apresentam pelo menos um ciclo aromático do benzeno. Podem apresentar cadeia normal ou ramificada e possuem fórmula molecular geral C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$). A molécula de benzeno (C_6H_6), o composto mais simples desta classe, costuma ser representada como na FIGURA 2.9b.

Como exemplo (FIGURA 2.9c), os compostos aromáticos Metilbenzeno (ou Tolueno), com fórmula molecular C_7H_8 , e Etilbenzeno, com fórmula molecular C_8H_{10} , possuem um Alquila (metil e etil, respectivamente) ligado diretamente a um átomo de Carbono aromático. O composto aromático 1-metil-3-etilbenzeno (ou 3-etiltolueno), com fórmula molecular C_9H_{12} , possui dois grupos Alquilas (metil e etil) ligados diretamente a dois átomos de Carbono aromático. Os compostos aromáticos o-dimetilbenzeno (ou o-xileno), m-dimetilbenzeno (ou m-xileno) e p-dimetilbenzeno (ou p-xileno), possuem dois grupos metil ligados diretamente a dois átomos de Carbono aromático, como apresentam a mesma fórmula molecular C_8H_{10} e diferentes arranjos dos átomos nas moléculas são denominados de isômeros.

– Aromáticos Naftalênicos: São Hidrocarbonetos aromáticos que apresentam dois ciclos aromáticos de benzeno unidos pelo compartilhamento de dois átomos de Carbono. Podem apresentar cadeia normal ou ramificada e possuem fórmula molecular geral C_nH_{2n-12} ($n \geq 10$). O composto mais simples desta classe é o Naftaleno ($C_{10}H_8$) representado como na FIGURA 2.9d.

Como exemplo (FIGURA 2.9e), os compostos naftalênicos 1-metilnaftaleno e 2-metilnaftaleno são isômeros, com fórmula molecular $C_{11}H_{10}$, possuem um grupo metil ligado diretamente a um átomo de Carbono aromático.

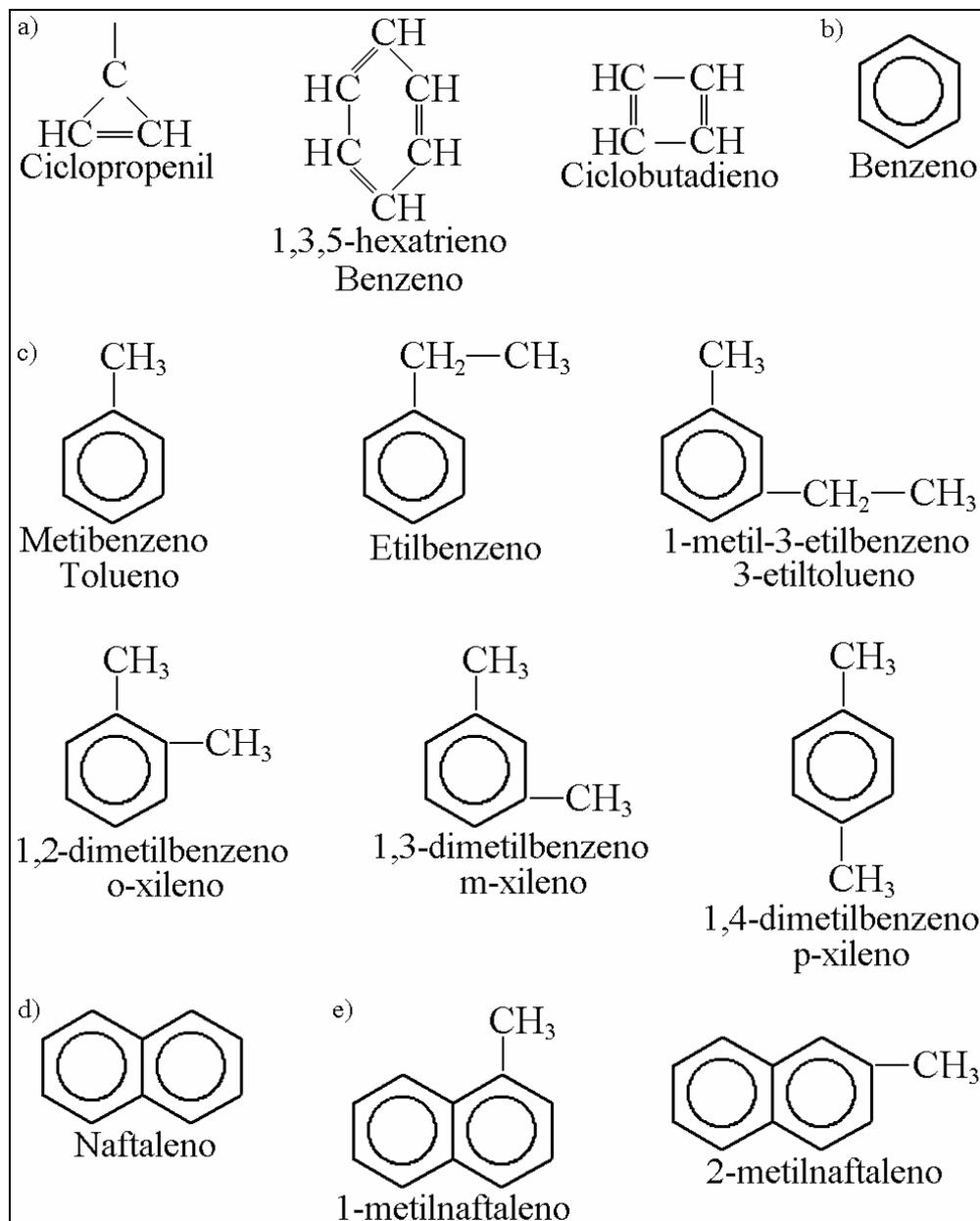


FIGURA 2.9 – Hidrocarbonetos Aromáticos.

- Olefinicos: São Hidrocarbonetos caracterizados pela presença de ligações duplas.

- Olefinas (Alcenos): São Hidrocarbonetos que apresentam cadeia carbônica alifática e insatura caracterizada pela presença de uma ligação dupla $>C=C<$. Podem apresentar cadeia normal ou ramificada e possuem fórmula molecular geral C_nH_{2n} ($n \geq 2$). De uma forma geral, as Olefinas podem ser representadas como na FIGURA 2.10a, onde R representa um Alquila ou Hidrogênio.

Como exemplo (FIGURA 2.10e), as Olefinas 2-penteno (cadeia normal) e 2-metil-2-buteno (cadeia ramificada) são isômeros, com fórmula molecular C_5H_{10}

- Diolefinas (Alcadienos): São Hidrocarbonetos que apresentam cadeia carbônica aberta e insatura caracterizada pela presença de duas ligações duplas $>C=C<$, próximas ou distantes. Podem apresentar cadeia normal ou ramificada e possuem fórmula molecular geral C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$). Quanto à posição relativa entre as duas ligações duplas, as Diolefinas podem ser acumuladas, conjugadas ou isoladas:

- Diolefinas acumuladas apresentam as duas ligações duplas no mesmo átomo de Carbono. De uma forma geral, as Diolefinas acumuladas podem ser representadas como na FIGURA 2.10b.

Como exemplo (FIGURA 2.10f), o composto 1,2-pentadieno é uma Diolefina acumulada que apresenta cadeia normal e fórmula molecular C_5H_8 . O composto 3,4-dimetil-1,2-hexadieno pentadieno é uma Diolefina acumulada que apresenta cadeia ramificada e fórmula molecular C_8H_{14} .

- Diolefinas conjugadas apresentam as duas ligações duplas separadas por uma ligação simples. De uma forma geral, as Diolefinas conjugadas podem ser representadas como na FIGURA 2.10c.

Como exemplo (FIGURA 2.10g), o composto 1,3-pentadieno é uma Diolefina conjugada que apresenta cadeia normal e fórmula molecular C_5H_8 . O composto 2,4-dimetil-1,3-hexadieno é uma Diolefina conjugada que apresenta cadeia ramificada e fórmula molecular C_8H_{14} .

- Diolefinas isoladas apresentam as duas ligações duplas separadas por duas ou mais ligações simples. De uma forma geral, as Diolefinas isoladas podem ser representadas como na FIGURA 2.10d.

Como exemplo (FIGURA 2.10h), a Diolefina isolada 1,4-pentadieno apresenta cadeia normal e fórmula molecular C_5H_8 . A Diolefina isolada 2,3,5-trimetil-1,4-hexadieno

apresenta cadeia ramificada e fórmula molecular C_9H_{16} .

Nas Diolefinas conjugadas e isoladas as ligações duplas exercem pouca ou nenhuma influência uma sobre a outra, por isso, estes compostos têm comportamento semelhante ao das Olefinas.

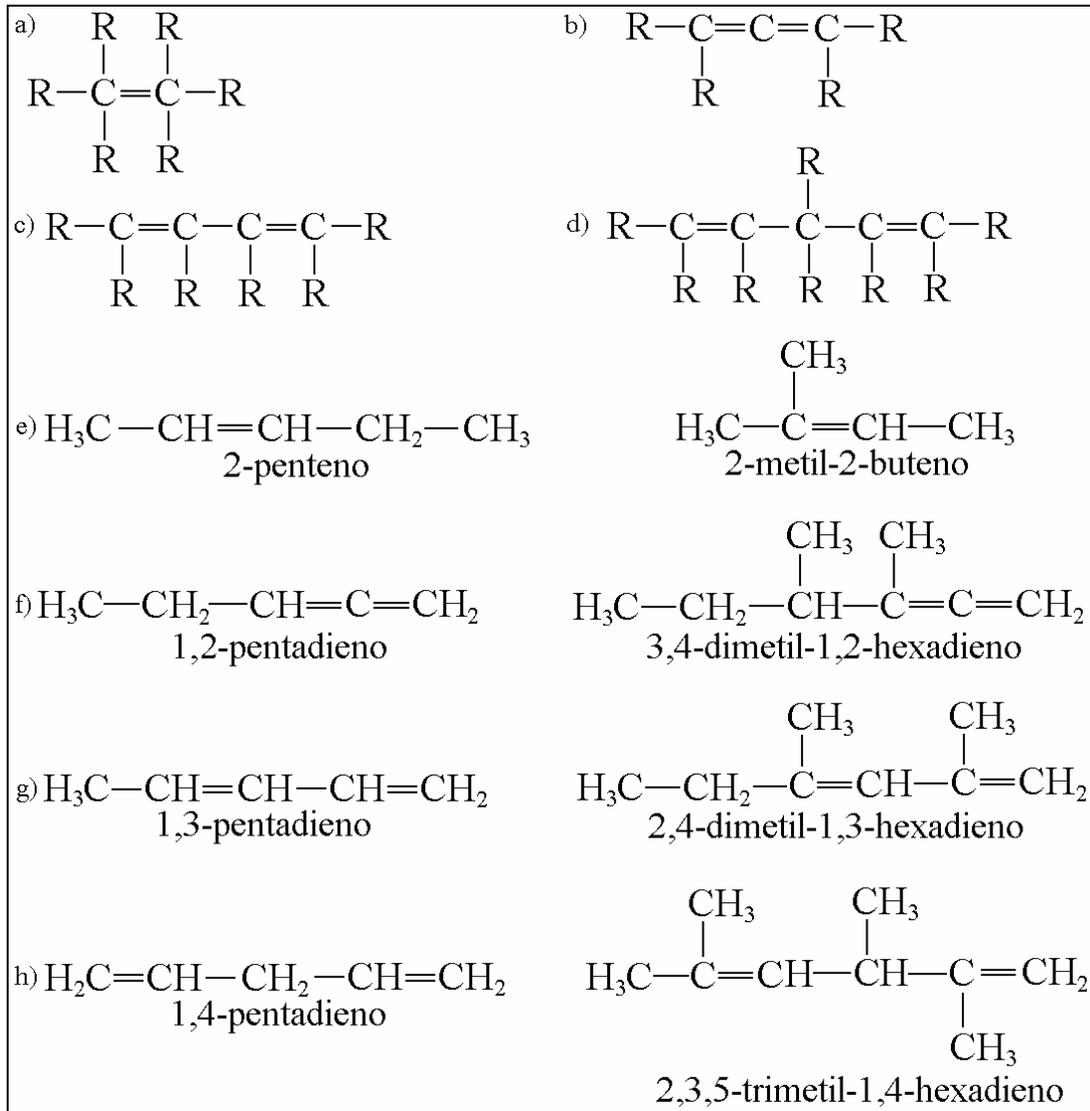


FIGURA 2.10 – Hidrocarbonetos Olefinicos Alifáticos.

– Ciclo-olefinas: São Hidrocarbonetos que apresentam cadeia carbônica fechada e insatura caracterizada pela presença de uma ligação dupla $>C=C<$. Podem apresentar cadeia normal ou ramificada e possuem fórmula molecular geral C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$).

Como exemplo (FIGURA 2.11a), o composto Ciclohexeno é uma Ciclo-olefina que apresenta cadeia normal e fórmula molecular C_6H_{10} . O composto 3,4-dimetil-1-ciclopenteno é uma Ciclo-olefina que apresenta cadeia ramificada e fórmula molecular C_7H_{12} .

– Ciclo-diolefinas: São Hidrocarbonetos que apresentam cadeia carbônica fechada e insatura caracterizada pela presença de duas ligações duplas $>C=C<$. Podem apresentar cadeia normal ou ramificada e possuem fórmula molecular geral C_nH_{2n-4} ($n \geq 3$).

Como exemplo (FIGURA 2.11b), os compostos isômeros 1,3-ciclohexadieno (cadeia normal) e 1-metil-1,3-ciclopentadieno (cadeia ramificada) são Ciclo-diolefinas de fórmula molecular C_6H_8 .

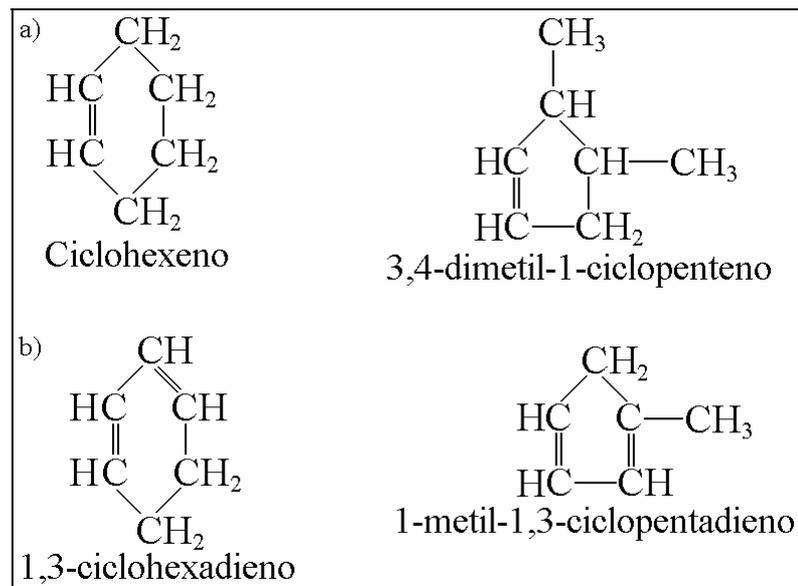


FIGURA 2.11 – Hidrocarbonetos Olefínicos Cíclicos.

O Petróleo em estado natural é uma mistura complexa de Hidrocarbonetos Parafínicos, Naftênicos e Aromáticos em proporções que dependem de sua origem. Os compostos Olefínicos são pouco abundantes no Petróleo, mas podem ser formados durante o processo de refino.

De uma forma geral, quanto maior o número de átomos de Carbono na molécula mais alto será o ponto de ebulição do composto. Em condições ambientes ($25^{\circ}C$ e $1atm$), compostos Hidrocarbonetos com 1 até 4 átomos de Carbono (C_1 a C_4) são gases, com 5 até 17 átomos de Carbono (C_5 a C_{17}) são líquidos e com 18 átomos de Carbono (C_{18}) ou mais, são sólidos. Através de inúmeros processos de transformação, o Petróleo pode ser separado em suas frações por faixas de pontos de Ebulição, cujas propriedades físicas e químicas determinam sua utilização comercial.

Além dos Hidrocarbonetos, o petróleo também apresenta quantidades importantes de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, além de metais pesados (principalmente Níquel e Vanádio), que produzem efeitos indesejáveis nos derivados do Petróleo. Podem ser

encontrados em todas as faixas de ebulição do Petróleo, mas as faixas mais pesadas apresentam os maiores teores. Na Gasolina, a presença destes compostos deve-se principalmente à adição de aditivos e/ou contaminantes. Compostos nitrogenados e oxigenados podem ser formados pela reação da Gasolina com o Nitrogênio e Oxigênio do ar nos motores.

Os compostos sulfurados envenenam os catalisadores (desativando-os e tornando-os menos seletivos) utilizados nos processos de transformação do Petróleo e produzir corrosividade dos seus derivados. Na combustão, podem produzir sulfetos de oxigênio, SO_2 e SO_3 , que são gases poluentes da atmosfera.

Os compostos nitrogenados também envenenam os catalisadores utilizados nos processos de transformação do Petróleo. Ao sofrerem oxidação, dão coloração aos derivados do Petróleo. Aquecidos, algumas formas tendem a se degradar formando depósitos.

Os compostos oxigenados produzem acidez, coloração, odor e corrosividade dos derivados de Petróleo, além de formação de gomas.

Os metais apresentam-se na forma de compostos organo-metálicos ou como sais dissolvidos em água emulsificada no Petróleo. Nos derivados mais leves como a Gasolina, um teor maior de metais pesados pode ser originado por alguma ruptura nos tanques de armazenamento ou na constituição de aditivos (proibida no Brasil). Também atuam como envenenadores dos catalisadores utilizados nos processos de transformação do Petróleo ou nos motores, podem acelerar o processo de formação de gomas e formam compostos tóxicos.

2.2 Álcoois

“Álcool Etílico também conhecido como Etanol. Composto por dois átomos de carbono, cinco átomos de hidrogênio e uma hidroxila ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), é obtido no Brasil pelo processo de fermentação do caldo de cana-de-açúcar. Utilizado como combustível nos motores de ciclo Otto, especificamente no setor de transporte rodoviário.”¹⁹

De forma simplificada, um Álcool^{20,21} é um composto derivado de um Hidrocarboneto através da substituição de um Hidrogênio –H por um grupo Hidroxila –OH.

Os Álcoois Alifáticos com somente um grupo Hidroxila têm fórmula molecular geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ e podem ser representados como na FIGURA 2.12a.

Os álcoois mais simples são os Álcoois Metílico (Metanol, CH_3OH) e Etílico

(Etanol, C₂H₅OH), FIGURA 2.12b.

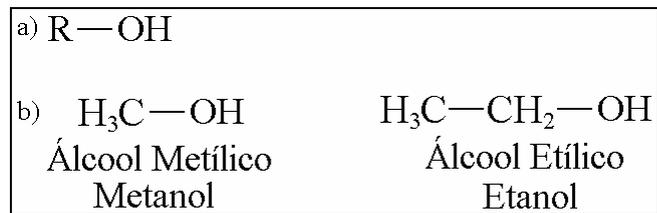


FIGURA 2.12 – Álcoois.

Entre os diversos modos de obtenção do Metanol destaca-se sua produção como subproduto do Petróleo a partir do Gás Natural, o processo⁹ envolve a reação de H₂ e CO (ou CO₂) na presença de catalisador metálico (Ni, Pd, Pt etc) em altas temperaturas e pressões.

O Etanol é o álcool encontrado nos supermercados e farmácias, usado em produtos de limpeza e em bebidas. Pode ser obtido como subproduto do Petróleo, a partir da Hidrogenação do Eteno ou a partir da fermentação de açúcares de frutas como: cana-de-açúcar, milho, beterraba, cevada, batata, mandioca, girassol, eucalipto etc.

No Brasil, o Etanol também é usado como fonte de energia, podendo ser empregado como combustível em veículos automotores, sendo denominado de Álcool Etílico Combustível⁷ (AEC) e é obtido a partir da destilação da cana-de-açúcar. Pode ser de dois tipos:

– Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC): usado como aditivo na composição da Gasolina C na proporção de 20% a 24%, conforme legislação em vigor. Atualmente²⁴ a Gasolina C apresenta 25% ± 1% de AEAC.

– Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC): usado como combustível em motores de combustão interna com ignição por centelha.

A principal diferença entre os dois tipos de AEC é o teor de água que deve ser menor no AEAC, por causa da mistura com Gasolina A. Mesmo para os novos automóveis “flexíveis”, nos quais o motor é regulado automaticamente de acordo com os teores de Etanol e Gasolina, o teor de água ou outros compostos, fora das especificações, causam danos ao motor.

2.3 Composição e Especificação da Gasolina Automotiva.

“A gasolina automotiva é um combustível apropriado para motores de combustão interna com ignição por centelha, em motores que usam o ciclo Otto, em automóveis de passageiros, utilitários, veículos leves, lanchas e equipamentos agrícolas. Inclui as gasolinas classificadas como Gasolina Comum (A ou C) e Gasolina Premium (A ou C).”¹⁹

A Gasolina não ocorre naturalmente na natureza, ela é um composto derivado do Petróleo. Consiste de uma mistura complexa de hidrocarbonetos cujas proporções relativas podem variar dependendo dos petróleos e processos de produção utilizados^{22,23}.

A transformação do Petróleo em seus diferentes derivados é feita através de um conjunto de processos físicos e químicos denominados genericamente de refino²⁵. As unidades de processamento utilizadas em uma refinaria dependem basicamente do tipo de petróleo disponível como matéria-prima e dos produtos que a refinaria deseja fornecer ao mercado consumidor.

Na FIGURA 2.13, apresentamos um esquema de produção geral de uma refinaria de Petróleo moderna²⁶. As unidades de processamento²⁵ utilizadas são: Destilação Atmosférica; Destilação à Vácuo; Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluid Catalitic Cracking - FCC*); Coqueamento e Hidrotratamento. As frações e os produtos^{22,23} obtidos são: Gás Combustível; Gás Liquefeito de Petróleo (GLP); Nafta; Querosene e Diesel; Gasolina; Óleo Combustível e Coque. O processamento do petróleo tem início com a alimentação da unidade de Destilação Atmosférica. Os produtos obtidos nesta unidade são divididos em fração leve (Gás Combustível e GLP), fração média (Nafta, Querosene e Diesel) e fração pesada (Óleo Combustível). Para aumentar o aproveitamento das frações mais pesadas, estas passam pela unidade de Destilação à Vácuo que alimenta as unidades de Craqueamento Catalítico Fluido e de Coqueamento, além de produzir diretamente, Óleo Combustível. A unidade de FCC se destaca como produtora de Gasolina. A unidade de Coqueamento possibilita a transformação de frações ainda mais pesadas (e de menor valor) em produtos mais leves (e de maior valor) como a Gasolina. A unidade de Hidrotratamento gera um aumento na produção de Óleo Diesel, possibilitando certo equilíbrio entre a produção de Gasolina e de Óleo Diesel nesta refinaria.

O tempo de produção de um composto pode levar de algumas horas a dias dependendo do tipo de Petróleo, dos processos de refino empregados, da quantidade e da

qualidade a ser produzida. As Naftas produzidas nas unidades de processamento de Destilação Atmosférica; de FCC e de Coqueamento são utilizadas para produzir Gasolina, por isso, a formulação final da Gasolina obtida irá depender das características do Petróleo utilizado e dos produtos gerados nestas diferentes unidades.

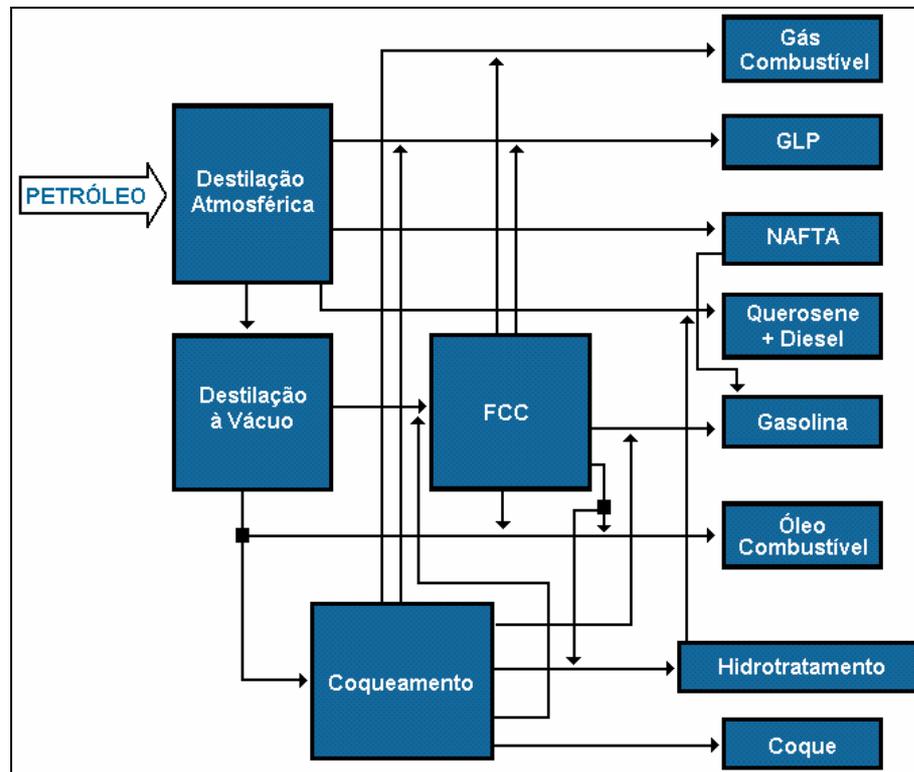


FIGURA 2.13 – Esquema de Produção em uma Refinaria de Petróleo²⁶.

A Gasolina Automotiva comercializada no Brasil pode ser de dois tipos:

- Gasolina A: isenta de componentes oxigenados (tais como Etanol, Metanol, MTBE-Éter Metilbutílico Terciário etc.).
- Gasolina C: Obtida pela adição de Álcool Etílico Anidro Combustível (Etanol) à Gasolina A.

Quanto às especificações⁵, as Gasolinas Automotivas classificam-se em Comum e Premium. A diferença de especificação consiste no fato de que a Gasolina Premium é formulada para ser usada em motores de alto desempenho.

Dessa forma, cada tipo de Gasolina Automotiva pode ser produzido com duas especificações diferentes. Assim, a Gasolina A Comum é base para a formulação da Gasolina C Comum, do mesmo modo que a Gasolina A Premium é base para a formulação da Gasolina C Premium.

A Gasolina comercializada nos postos de combustíveis é a Gasolina C (Comum ou Premium).

As especificações da Gasolina visam harmonizar as interações entre produto, equipamento e usuário, respeitando o meio-ambiente. Ou seja, as especificações levam em consideração o funcionamento adequado do motor, como definido por seu fabricante em diferentes condições de uso; a redução das emissões de subprodutos da combustão que são poluentes ao meio-ambiente; e a redução dos riscos de intoxicação do consumidor e dos trabalhadores que manipulam a Gasolina.

Nos motores de combustão interna com ignição por centelha, a Gasolina é vaporizada e recebe certa quantidade de ar, é comprimida e depois inflamada por uma centelha das velas. A explosão desloca um pistão e esse movimento é aproveitado para realizar trabalho. Os gases resultantes são eliminados pelo escapamento, completando um ciclo que se repete (ciclo Otto).

As especificações⁵ da Gasolina podem ser agrupadas segundo certas características globais comuns à sua utilização, como na TABELA 2.1:

- Características Visuais: A simples observação da cor e do aspecto de uma Gasolina pode fornecer informações sobre possíveis alterações na mesma.

- Cor: indica a cor original da Gasolina. Pode ser alterada pela presença de produtos mais pesados, de contaminantes e pela oxidação de compostos instáveis (Compostos olefinicos e nitrogenados). A especificação do uso de corantes pela distribuidora restringe possíveis compostos que poderiam ser usados como adulterantes nos postos.

- Aspecto: Pode indicar a contaminação por materiais insolúveis (como água, poeira, ferrugem etc); formação de resíduos pela oxidação de compostos instáveis ou a adulteração com compostos de baixa solubilidade em Gasolina.

- Características de Volatilidade: indica a facilidade de vaporização de uma substância. A volatilidade da Gasolina é uma propriedade muito importante porque ela é utilizada no estado vaporizado e não no líquido. Na TABELA 2.1, das especificações da Gasolina automotiva, podem ser traduzidas pelos ensaios de Destilação (10% evaporado, 50% evaporado, 90% evaporado, Ponto Final de Ebulição – PFE e Resíduo) e pela Pressão de Vapor a 37,8°C.

- Destilação: As condições de partida de um motor e de seu funcionamento são bastante diferentes; por isso, a Gasolina deve ter uma composição que atenda às diversas condições de operação dos motores. Ao aquecer a Gasolina, suas vaporizações ocorrem em

uma faixa de temperatura, gerando um conjunto de pontos de ebulição, denominado de curva de destilação. O comportamento da curva de destilação da Gasolina é utilizado com a finalidade de verificar se a mesma atende às necessidades de sua utilização. Vale ressaltar que a definição de ponto de ebulição de uma mistura é inexata, pois, esta propriedade não é aditiva em nenhuma base, ou seja, é possível ajustar através de adulteração a composição da Gasolina de modo a obter uma curva de destilação dentro das especificações regulamentadas.

– Pressão de Vapor: de uma substância pura é a pressão na qual, a uma dada temperatura, se inicia sua vaporização. Em uma mistura como a Gasolina, cada componente contribui com sua pressão de vapor, em uma proporção que depende do equilíbrio físico-químico do sistema. A pressão de vapor indica a fração de leves com ponto de ebulição abaixo de 37,8°C presentes na Gasolina.

A volatilidade da Gasolina não pode ser nem muito alta e nem muito baixa.

Se a volatilidade da Gasolina for muito alta:

- haverá perdas no reservatório do carburador pelo tubo de equilíbrio;
- serão formadas bolhas de vapor no circuito de alimentação, principalmente durante o verão;
- será formado gelo no carburador durante o inverno, impedindo o funcionamento do motor.

Se a volatilidade da Gasolina for muito baixa:

- haverá dificuldade na partida do motor;
- a alimentação nos cilindros não será uniforme;
- ocorrerá diminuição da aceleração;
- aumentará o tempo para que o motor atinja a temperatura ideal de funcionamento;
- ocorrerá diluição do óleo lubrificante pela quantidade de combustível que não for queimada na combustão;
- haverá maior formação de fuligem na câmara de combustão e no pistão.

• Características de Combustão: indicam a facilidade de queima, de acordo com o processo de utilização, sem produzir resíduo nem fuligem. Na TABELA 2.1, das especificações da Gasolina automotiva, podem ser traduzidas pelos ensaios de Número de Octano Motor - MON e Índice Antidetonante - IAD.

A detonação antecipada da mistura de Gasolina e ar que ocorre antes do pistão chegar ao fundo do cilindro produz um ruído “metálico” conhecido como “batida de pino”. A

detonação ocorre devido à compressão e não pela faísca produzida pela vela, produzindo uma diminuição no rendimento do motor, podendo até mesmo danificá-lo.

Quanto maior a resistência à compressão sem detonar (poder antidetonante) de uma Gasolina quando em mistura com ar melhor será a sua qualidade e seu número de octano (octanagem). As características antidetonantes da Gasolina dependem unicamente de sua composição química. De uma forma geral, as Parafinas normais apresentam os valores mais baixos de octanagem entre os Hidrocarbonetos, diminuindo com o aumento do número de átomos de Carbono na molécula. A presença de ramificações aumenta a octanagem do composto; assim, as isoparafinas apresentam maiores números de octanos que as n-parafinas correspondentes. Quanto mais ramificada uma Parafina, maior sua octanagem. O desempenho de uma Parafina é praticamente uniforme nas diversas condições de funcionamento do motor (baixa sensibilidade ou pequena diferença entre número de octano motor – MON e número de octano pesquisa – RON). A presença de ligações duplas tem efeito semelhante ao das ramificações, ou seja, olefinas apresentam maior octanagem que as Parafinas correspondentes, mas apresentam alta sensibilidade. Os aromáticos apresentam os maiores valores de octanagem e sensibilidade. Os naftênicos apresentam octanagens maiores que as das parafinas normais e menores que as dos aromáticos e têm baixa sensibilidade.

Para a determinação do número de octano tomam-se como referência dois constituintes da Gasolina:

– O n-heptano (C_7H_{16}) apresenta baixíssima resistência à compressão e, por isso, lhe foi atribuído arbitrariamente número de octano zero.

– O iso-octano (ou 2,2,4-trimetilpentano, C_8H_{18}) apresenta grande resistência à compressão e, por isso, lhe foi atribuído arbitrariamente número de octano dez.

Portanto, uma Gasolina com número de octano 82 apresenta resistência à compressão semelhante à de uma mistura com 82% de iso-octano e 18% de n-heptano.

- Características de Instabilidade Química e Térmica: indicam a facilidade da Gasolina de se oxidar ou reagir com outras substâncias, degradando-se e formando resíduos por oxidação ou combustão. Na TABELA 2.1, das especificações da Gasolina automotiva, podem ser traduzidas pelos ensaios de Goma Atual e Período de Indução.

– Goma Atual Lavada: é o nome dado ao resíduo de evaporação da Gasolina que é insolúvel em n-heptano. Forma-se pela oxidação dos compostos olefínicos na presença de compostos nitrogenados da Gasolina e de oxigênio do ar. Sua formação pode ser acelerada pela elevação de temperatura e presença de metais (como o Cobre).

– Período de Indução: indica a quantidade de goma que pode ser formada por oxidação da Gasolina durante períodos de estocagem.

- Características de Poluição e Corrosão: Indicam emissões evaporativas e de particulados, que podem causar danos materiais, intoxicação ambiental ou humana. Na TABELA 2.1, das especificações da Gasolina automotiva, podem ser traduzidas pelos ensaios de Teor de Enxofre, Corrosividade ao Cobre e Teor de Benzeno.

– Teor de enxofre: trata-se de determinar a quantidade total de compostos de enxofre na Gasolina, visando controlar sua corrosividade e a toxidez dos gases sulfurosos (SO_2 e SO_3) produzidos na combustão. Os efeitos na saúde são bronquites, dores de cabeça, inflamações na pleura e câncer dos pulmões. Formam ácidos de enxofre, H_2SO_3 e H_2SO_4 , em meio aquoso, denominada de chuva ácida que afeta a saúde, prejudica a agricultura e danifica automóveis e fachadas de prédios.

– Corrosividade ao Cobre: Indica a corrosividade do produto e visa reduzir a possibilidade de desgastes das peças metálicas nos equipamentos que estão em contato com o produto, quando de seu manuseio e estocagem.

– Teor de Benzeno: O Benzeno é muito tóxico, podendo causar danos ao sistema nervoso central e no tecido ósseo, a exposição crônica causa anemia e leucemia. Mesmo uma concentração de apenas 1ppm na atmosfera representa um alto fator de risco.

– Teor de Chumbo: O Chumbo é um contaminante²⁷ ambiental altamente tóxico e sem nenhuma função fisiológica conhecida no organismo. Seus efeitos nocivos podem afetar praticamente todos os órgãos e sistemas do organismo humano. Entra no corpo principalmente por inalação ou ingestão. No motor, desativa os sistemas de catalisadores de escapamento dos automóveis, responsáveis pela redução das emissões dos poluentes. A Gasolina pode ser contaminada por Chumbo contido em compostos adulterantes.

- Características da Constituição Química: Definem a quantidade relativa dos compostos que entram na mistura.

– Teor de Hidrocarbonetos: A relação entre a constituição química de um Hidrocarboneto e suas propriedades físicas e químicas já são bem conhecidas: dependem do acoplamento entre o mecanismo de variação de uma dada propriedade com o número de átomos de Carbono na molécula e com o tipo da cadeia carbônica formada. A fração do Petróleo que corresponde à Gasolina é formada por Hidrocarbonetos de composição variada com 4 a 12 átomos de Carbono por molécula. Naftênicos, Aromáticos e Compostos Etênicos com um mesmo número de átomos de Carbono apresentam propriedades físicas e químicas

diferentes entre si. Portanto, se conhecemos a constituição química detalhada de uma Gasolina podemos prever completamente seu comportamento. Porém, realizar uma análise deste tipo não é prático nem viável, pois, tais procedimentos são caros e demorados, além do mais, a própria legislação traz previsão de desacordos entre os ensaios empregados. O conhecimento da proporção relativa dos diferentes tipos de Hidrocarbonetos presentes numa mistura é o bastante para a compreensão das propriedades físicas e químicas da Gasolina, bem como da presença de adulterantes com estruturas quimicamente diferentes ou semelhantes. Na TABELA 2.1, das especificações da Gasolina automotiva, podem ser traduzidas pelos ensaios de Aromáticos e Olefinicos.

– Teor de Aromáticos: São altamente tóxicos. São muito utilizados como solventes e devido ao seu preço, costumam ser usados como adulterantes da Gasolina. Sua adição produz um aumento na octanagem, mas a não conformidade com a regulamentação do fabricante desregula o motor, aumentando a produção de fuligem e monóxido de Carbono.

– Teor de Olefinicos: São produtos pouco instáveis cuja oxidação forma gomas que prejudicam o funcionamento do motor.

– Teor de Álcool Etilico Anidro Combustível: Sua adição na composição da Gasolina C é obrigatória²⁴. Suas especificações também levam em conta as possíveis reações que compostos contidos no Etanol podem provocar com os compostos contidos na Gasolina.

TABELA 2.1 – Especificações da Gasolina Automotiva Comercializada no Brasil.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	—	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	—	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Etilico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx (5).	(6)	1 máx.(5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	kg/m ³	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON, mín.	—	(8) (9)	82,0 (9)	—	—	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante – IAD, mín. (10)	—	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 4156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100ml	5	5	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12) (13)	360	(12) (13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	—	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	%vol.	1,2	1,0	1,9	1,5	—	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	—	D 3237
Aditivos (15)	—	—	—	—	—	—	—
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol.					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefinicos, máx. (17)		38	30	38	30		

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

(2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50ppm com

exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.

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

(4) Límpido e isento de impurezas.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

3.1 Aspectos Básicos.

Quando um feixe de luz incide²⁸⁻³¹ sobre um meio material de índice de refração n_1 , circundado por um meio de índice de refração n_0 (por exemplo, o ar), parte dele é refletido nas fronteiras (entrada e saída) entre os meios, parte é absorvida e outra parte é transmitida. Somente uma pequeníssima fração de luz abandona sua trajetória primitiva e se dispersa em todas as direções. A dispersão (espalhamento) de luz, como um resultado de sua interação com o meio, pode ser classificada como elástica (espalhamento Rayleigh) ou inelástica (espalhamento Raman). No primeiro caso, as luzes incidente e espalhada têm a mesma frequência. No outro, a luz será detectada em diferentes frequências, podendo constituir o espectro Raman da amostra. A FIGURA 3.1 apresenta um esquema do espalhamento da luz incidente sobre uma amostra.



FIGURA 3.1 – Espalhamento de Luz.

A previsão teórica do espalhamento inelástico da luz pela matéria foi apresentada por Brillouin³² (1922) e por Smekal³³ (1923). Landsberg e Mandelstam, em Moscou, observaram as linhas espectrais do novo fenômeno pela primeira vez no dia 21 de fevereiro de 1928, em cristais de quartzo, mas somente publicaram³⁴ seus resultados em 13 de julho do mesmo ano. Ao mesmo tempo, no dia 28 de fevereiro, em Calcutá, Raman e Krishnan observaram linhas semelhantes em líquidos e publicaram³⁵ seus resultados primeiro, em 21 de abril.

A montagem esquemática do experimento, realizado por Raman e Krishnan, consistia de uma fonte de radiação (um feixe de luz solar filtrado e focalizado), uma amostra (um grande volume de líquido puro, CHCl_3) e um detector (o olho humano), como

apresentado na FIGURA 3.2.

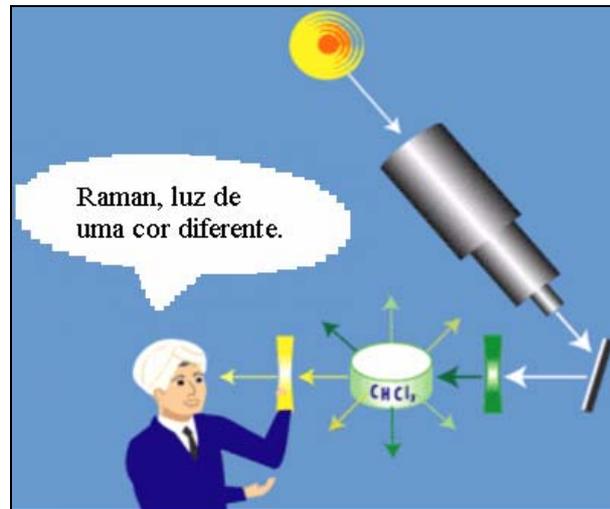


FIGURA 3.2 – Montagem Esquemática da Primeira Medida Raman.

A aplicação espectroscópica do efeito Raman deu-se somente em 1962, quando Porto *et.al.* publicou³⁶ o primeiro espectro Raman excitado por laser. Em 1966, Delhaye e Migeon publicaram³⁷ dois artigos nos quais destacaram que a intensidade da luz Raman espalhada mantém-se constante com a diminuição do tamanho da amostra, observando-se o limite de difração e, portanto, o comprimento de onda do laser.

A partir de meados da década de 80, a espectroscopia Raman passou a ser aplicada quase como uma técnica universal. Aplicações biológicas e biomédicas, aplicações arqueológicas, validação de obras de arte, aplicações forenses e criminalistas etc.

O efeito Raman³⁸ resulta da interação entre os movimentos de vibração e/ou rotação de partículas (moléculas, íons, átomos etc.) em um meio material e a radiação eletromagnética incidente. De acordo com a teoria quântica, esses movimentos podem ter somente certos estados discretos de energia. Uma mudança de estado é acompanhada pelo ganho ou perda de um ou mais quantas de energia. Assim como uma impressão digital, o espectro Raman é único para cada estrutura molecular.

Um quantum de energia é definido por,

$$\Delta E = h \nu_k$$

onde, h e ν_k são a constante de Planck e a frequência clássica do movimento da partícula, respectivamente.

Assim, a análise da interação entre uma partícula do meio e a radiação eletromagnética incidente pode ser tomada com base em um mecanismo de transferência de energia. Os processos de espalhamento envolvem pelo menos dois quantas atuando

simultaneamente no sistema luz-matéria. No espalhamento elástico simples, no momento em que um quantum de energia eletromagnética é criado, outro idêntico é aniquilado, desse modo, o meio mantém-se inalterado pelo evento. A mudança líquida ocorrida no meio, em um processo de espalhamento inelástico, tal qual o efeito Raman, é causada pela desigualdade na energia dos fótons. Se, por exemplo, o fóton criado for menos energético do que o aniquilado a luz espalhada será observada em uma frequência menor do que a incidente. Neste caso, diz-se espalhamento Raman Stokes. Caso contrário, se o fóton criado for o mais energético, a frequência Raman será maior que a do laser, resultando no espectro anti-Stokes. Salvo fatores experimentais, a relação entre uma banda Stokes e a correspondente Anti-Stokes depende exclusivamente da temperatura da amostra e a população dos níveis de vibração de partida depende das condições de temperatura nas quais o espectro seja medido, constituindo-se em um eficiente método de obtenção do valor real da temperatura. O efeito Rayleigh contabiliza cerca de 99% da luz espalhada, enquanto que, o efeito Raman é somente cerca de 1/100.000 parte da radiação incidente. A FIGURA 3.3, apresenta os espalhamentos Rayleigh e Raman, obtidos para o tetracloreto de carbono³⁹, CCl₄ (líquido), usando como fonte de excitação um laser de íon de Argônio na frequência $\nu_0 = 20492\text{cm}^{-1}$. Pode-se observar três das vibrações moleculares da amostra com frequências $\nu_1=459\text{cm}^{-1}$, $\nu_2=314\text{cm}^{-1}$ e $\nu_3=218\text{cm}^{-1}$.

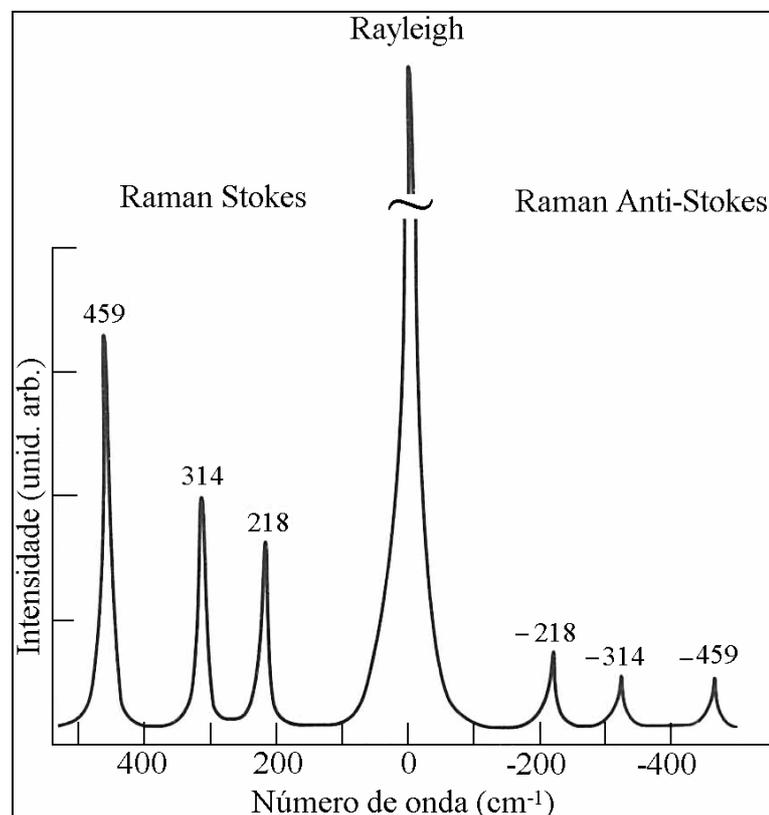


FIGURA 3.3 – Espalhamentos Rayleigh e Raman³⁹.

Uma molécula é constituída, basicamente, por um determinado número de núcleos carregados positivamente e elétrons carregados negativamente. Para este sistema existem posições de equilíbrio: aquelas nas quais a probabilidade de localização dos núcleos e elétrons, na ausência de perturbações externas, é maior. Na presença de um campo elétrico externo essas posições de equilíbrio são modificadas e um momento de dipolo elétrico é induzido na molécula^{39,40}. Para facilitar a visualização dos aspectos físicos e simplificar os cálculos, considera-se, por exemplo, a aproximação de que a interação da luz se dá separadamente com uma dada molécula do meio, evidentemente tudo o que será apresentado é aplicável a interações mais gerais do que esta. Se este campo não for muito intenso, o momento induzido será dado por:

$$\vec{\mu} = \underline{\alpha} \cdot \vec{E} \quad \text{ou} \quad \begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde, $\vec{\mu}$, $\underline{\alpha}$ e \vec{E} são o vetor momento dipolo induzido, o tensor de segunda ordem denominado de polarizabilidade e o vetor campo elétrico externo, respectivamente. Os deslocamentos das cargas moleculares, induzidos pelo campo elétrico externo, dependem da magnitude e direção deste, assim como, das magnitudes e direções das ligações intramoleculares unindo as cargas.

Se esta molécula vibra com frequência ν_k relacionada a uma dada coordenada normal q_k , a polarizabilidade deve variar devido sua dependência com a distribuição de cargas na molécula. Esta variação pode ser expressa na forma de um desenvolvimento em série de Taylor da polarizabilidade com respeito às coordenadas normais de vibração,

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_o + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_o q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_o q_k q_l + L \quad (3.2)$$

onde, $(\alpha_{ij})_o$ é o valor de α_{ij} na configuração de equilíbrio; q_k , q_l , são as coordenadas normais de vibração associadas às frequências ν_k, ν_l , respectivamente. O somatório é realizado sobre todas as coordenadas normais de vibração da molécula. O subscrito “o” nas derivadas indica que as mesmas são tomadas nas configurações de equilíbrio.

Para um único modo de vibração, ignorando os termos a partir do segundo somatório, a equação (3.2) toma a forma:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_o + (\alpha'_{ij})_k q_k \quad (3.3)$$

onde,

$$(\alpha'_{ij})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_o \quad (3.4)$$

Desde que a relação (3.3) é válida para todas as componentes do tensor, pode ser escrita diretamente na forma tensorial:

$$\underline{\alpha}_k = \underline{\alpha}_o + \underline{\alpha}'_k q_k \quad (3.5)$$

onde, $\underline{\alpha}_k$, $\underline{\alpha}_o$ e $\underline{\alpha}'_k$ são os tensores cujas as componentes são $(\alpha_{ij})_k$, $(\alpha_{ij})_o$ e $(\alpha'_{ij})_k$, respectivamente. A quantidade escalar q_k (k -ésima coordenada normal) multiplica todas as componentes do tensor $\underline{\alpha}'_k$.

Assumindo-se movimento harmônico simples, a dependência temporal de q_k é dada por,

$$q_k = q_{ko} \cos(2\pi\nu_k t + \delta_k) \quad (3.6)$$

onde, q_{ko} e δ_k são a amplitude da coordenada normal e um fator de fase, respectivamente.

A substituição da equação (3.6) na equação (3.5) fornece a dependência temporal do tensor polarizabilidade resultante da k -ésima vibração molecular:

$$\underline{\alpha}_k = \underline{\alpha}_o + \underline{\alpha}'_k q_{ko} \cos(2\pi\nu_k t + \delta_k) \quad (3.7)$$

Voltando-se à equação (3.1) tem-se,

$$\vec{\mu} = \underline{\alpha}_k \cdot \vec{E}$$

Considerando-se que este campo origine-se de uma radiação eletromagnética e tenha a forma,

$$\vec{E} = \vec{E}_o \cos(2\pi\nu_o t) \quad (3.8)$$

onde ν_o é a frequência de oscilação do campo, \vec{E}_o sua amplitude e t o tempo. Então,

$$\vec{\mu} = \underline{\alpha}_k \cdot \vec{E}_o \cos(2\pi\nu_o t) \quad (3.9)$$

lembrando que a quantidade escalar $\cos(2\pi\nu_o t)$ multiplica todos os termos implícitos nas equações lineares (3.9).

Introduzindo-se a relação (3.7),

$$\vec{\mu} = \underline{\alpha}_o \cdot \vec{E}_o \cos(2\pi\nu_o t) + \underline{\alpha}'_k \cdot \vec{E}_o q_{ko} \cos(2\pi\nu_o t) \cos(2\pi\nu_k t + \delta_k) \quad (3.10)$$

Finalmente, com a ajuda da relação trigonométrica,

$$\cos A \cdot \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)],$$

o segundo termo na equação (3.10) pode ser reformulado de modo a ser escrito na forma,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}(\nu_o) + \vec{\mu}(\nu_o - \nu_k) + \vec{\mu}(\nu_o + \nu_k) \quad (3.11)$$

obtendo-se, assim, as expressões desejadas,

$$\vec{\mu}(\nu_o) = \underline{\alpha}_o \cdot \vec{E}_o \cos(2\pi\nu_o t) \quad (3.12.a)$$

$$\vec{\mu}(\nu_o - \nu_k) = \frac{1}{2} q_{ko} \underline{\alpha}'_k \cdot \vec{E}_o \{ \cos[2\pi(\nu_o - \nu_k)t - \delta_k] \} \quad (3.12.b)$$

$$\vec{\mu}(\nu_o + \nu_k) = \frac{1}{2} q_{ko} \underline{\alpha}'_k \cdot \vec{E}_o \{ \cos[2\pi(\nu_o + \nu_k)t + \delta_k] \} \quad (3.12.c)$$

Ou seja, em termos da teoria clássica da radiação, o espalhamento Rayleigh surge de dipolos oscilantes, $\vec{\mu}(\nu_o)$, induzidos pelo campo elétrico de maneira que ambos têm a mesma frequência. Por outro lado, o espalhamento Raman^{29,31} é o resultado da modulação deste mesmo dipolo oscilando com frequência ν_o pelo movimento de oscilação da molécula com frequência ν_k . O acoplamento necessário entre os movimentos nucleares e o campo elétrico é fornecido pelos elétrons cujo rearranjo com o movimento nuclear (aproximação de

Born-Oppenheimer) impõe uma variação harmônica sobre a polarizabilidade. Embora $\bar{\mu}(\nu_o)$ esteja em fase com o campo elétrico indutor, $\bar{\mu}(\nu_o - \nu_k)$ e $\bar{\mu}(\nu_o + \nu_k)$ estão defasados por um fator de, respectivamente, $\mp\delta_k$, o qual assume valores diferentes para moléculas desiguais. Vê-se que é necessário que pelo menos uma componente do tensor α'_k (denominado de tensor de espalhamento Raman) seja diferente de zero para que o efeito Raman possa ocorrer, ou seja, é a condição para a qual os termos $\bar{\mu}(\nu_o - \nu_k)$ e $\bar{\mu}(\nu_o + \nu_k)$ sejam diferentes de zero nas equações (3.12.b) e (3.12.c).

3.2 Espectroscopia FT-Raman

A Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier^{41,42} (FT-Raman) foi desenvolvida para eliminar o problema comum de luminescência em algumas amostras, principalmente amostras orgânicas, que não podem ser devidamente investigadas pela espectroscopia Raman convencional. Na FIGURA 3.4, apresentamos a comparação dos espectros Raman convencional (A) e FT-Raman (B) obtidos para o composto aromático Antraceno.

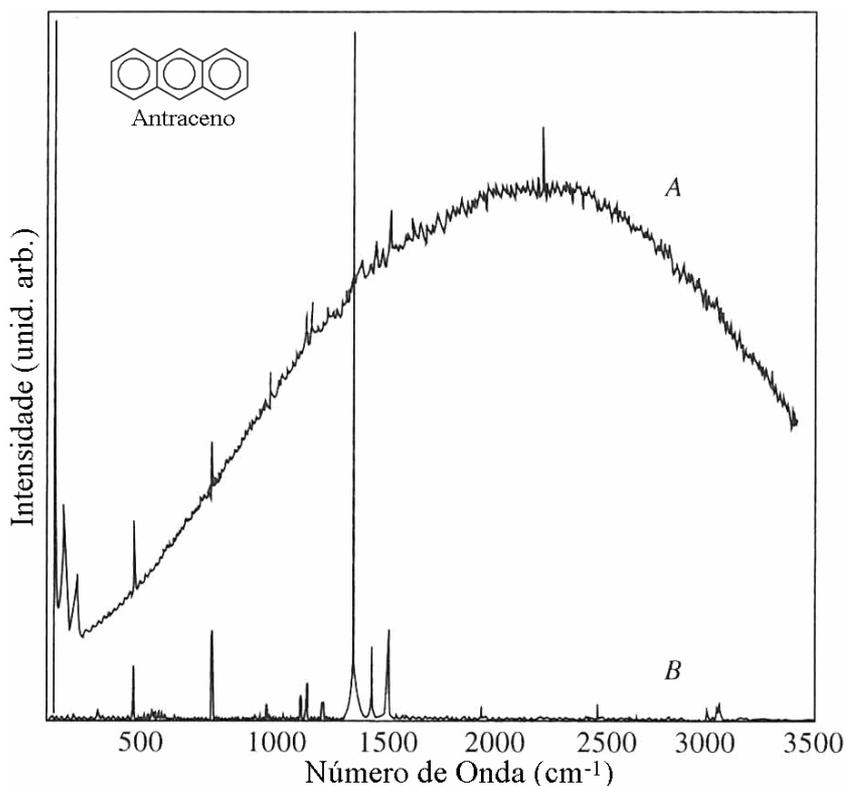


FIGURA 3.4 – Espectros Raman convencional (A) e FT-Raman (B) obtidos para o Antraceno.

O problema é eliminado através da aplicação de lasers de baixa energia (no

infravermelho próximo - NIR), como fonte de excitação do sinal Raman. Para retirar as informações relevantes, do fraco sinal espalhado pela amostra, é empregada a técnica matemática da Transformada de Fourier.

Para obter a Transformada de Fourier o espectrômetro é equipado com um interferômetro, que produz um sinal dentro do qual está embutido o sinal Raman espalhado pela amostra. Depois de decodificado pelo computador, obtém-se um espectro livre de luminescência e que jamais poderia ser obtido através do método de espectroscopia Raman convencional.

Os espectros obtidos através do método de espectroscopia FT-Raman são produzidos nas seguintes etapas, conforme FIGURA 3.5:

- (1) A luz de um laser NIR excita a amostra. Esta luz é espalhada em todas as direções. O interferômetro modula o sinal Raman que o atinge.
- (2) O detector registra o interferograma, dentro do qual está embutido o sinal Raman espalhado pela amostra.
- (3) O computador usa Transformada de Fourier para fazer a decodificação do interferograma.
- (4) O espectro FT-Raman da amostra, livre de luminescência.

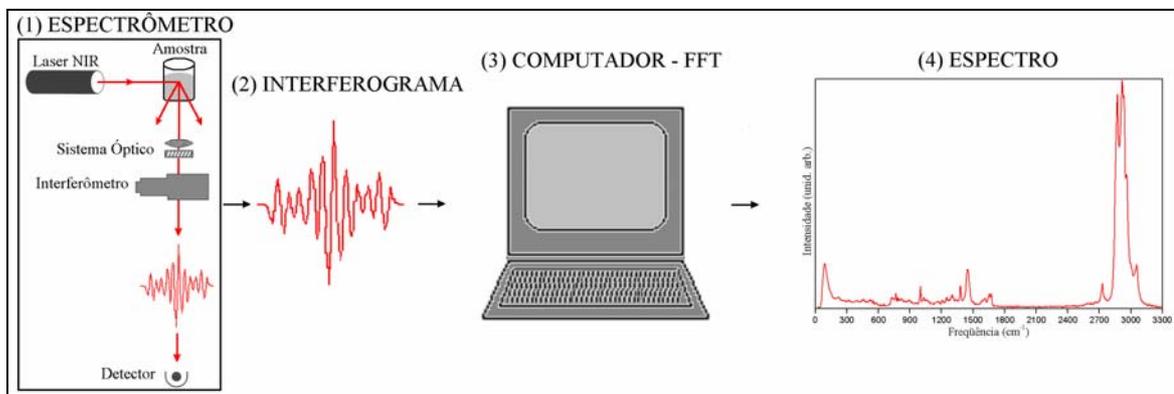


FIGURA 3.5 – Arranjo Experimental da Espectroscopia FT-Raman.

As informações que podem ser extraídas em um estudo de espectroscopia FT-Raman consistem na:

- identificação de materiais desconhecidos → qualificação;
- determinação da qualidade e consistência de uma amostra → testes de qualidade;
- determinação da quantidade de componentes em uma mistura → quantificação.

A espectroscopia FT-Raman é preferida sobre outras técnicas analíticas por várias

razões, entre as quais,

- o requerimento de pouca ou nenhuma preparação das amostras;
- possibilidade de estudar amostras em frascos ou soluções aquosas sem removê-las de seus recipientes, devido à fraca ou nenhuma influência dos espectros do vidro, do plástico e da água;
- somente uma pequena quantidade de amostra é necessária;
- é uma técnica não destrutiva, permitindo que a mesma amostra seja usada em outros estudos, após a análise Raman;
- as posições das bandas Raman medidas são precisas, não necessitando de padrão externo de calibração, permitindo uma melhora nas análises quantitativas.

4 CORRELAÇÃO 2D GENERALIZADA

4.1 Introdução

Como aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada aos espectros FT-Raman de misturas de Gasolina A e Adulterante (Etanol, Metanol, Tiner e Aguarrás), apresentamos, neste capítulo, a fundamentação teórica, aplicações, construção e interpretação dos dados usando este método.

O termo espectroscopia de correlação bidimensional⁴³ (“Two Dimensional Correlation Spectroscopy”– 2DCOS) surgiu pela primeira vez em 1986, quando Isao Noda propôs a Espectroscopia no Infravermelho com Correlação 2D (2DCOS IR). Em sua forma original⁴³⁻⁴⁶, o método era restrito a perturbações externas dependentes do tempo e expressas por funções periódicas simples com frequência constante. Para superar esta limitação, Noda *et. al.*⁴⁷ propuseram um outro formalismo matemático, razoavelmente simples e de aplicação muito mais ampla, que possibilita manipular sinais que flutuam como uma função arbitrária do tempo ou de qualquer outra variável. Este desenvolvimento permitiu que a Correlação 2D se aproximasse de uma ferramenta espectroscópica universal, adequada a uma grande variedade de aplicações⁴⁸. Esta nova aproximação foi denominada de Espectroscopia de Correlação 2D Generalizada.

Em Espectroscopia de Correlação 2D Generalizada⁴⁸, pode-se usar perturbações de diferentes origens físicas e variadas formas de onda para construir os espectros de Correlação 2D. Além disso, embora tenha surgido em Espectroscopia IR, não está vinculada ao campo de aplicação de uma sonda eletromagnética particular⁴⁹, ou seja, aplica-se a outras áreas espectroscópicas. Tem sido aplicada¹⁸ às espectroscopias IR, NIR, Raman, Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Fluorescência e Dicroísmo Circular (CD). E mais, sua aplicação não tem se limitado a espectroscopias ópticas, tem sido aplicada¹⁸, também, em Espalhamento de Raios-X e Espectrometria de Massa.

Na Correlação 2D Generalizada, o espectro de correlação é obtido como uma função de dois números de onda independentes ν_i e ν_j . A introdução de uma segunda dimensão espectral fornece uma nova oportunidade de análise dos espectros vibracionais. As vantagens de aplicação da Correlação 2D Generalizada podem ser resumidas em:

- Simplificação de espectros complexos, que apresentam muitas bandas sobrepostas, e aumento da resolução espectral, por estender as bandas sobre uma segunda

dimensão;

- esclarecimento de classificações duvidosas através da análise de correlação de bandas seletivamente acopladas por diferentes mecanismos de interação;
- exame da ordem específica nas mudanças espectrais que ocorrem durante a medida ou do valor de controle das variáveis que afetam o espectro;
- investigações da correlação entre bandas medidas em duas diferentes técnicas espectroscópicas (Correlação 2D Heteroespectral), por exemplo, correlação entre bandas IR e Raman.

Quando uma perturbação externa (estímulo) é aplicada a um sistema, vários constituintes químicos do sistema são seletivamente excitados. Os processos de excitação, e subsequente relaxação até o equilíbrio, podem ser monitorados por sondas eletromagnéticas, incluindo Espectroscopia Raman. As perturbações induzem mudanças na vizinhança molecular local que deverão se manifestar por flutuações dependentes do tempo (ou de outra variável externa) nos vários espectros que representam o sistema. Essas flutuações transientes dos espectros são denominadas de espectros dinâmicos. Variações típicas observadas nos espectros dinâmicos Raman são as variações de intensidade, deslocamentos no número de onda das bandas e mudanças nas formas das bandas. Os espectros dinâmicos geram, através de manipulação matemática, os espectros de Correlação 2D Generalizada.

Na FIGURA 4.1, esquematizamos o procedimento geral para induzir um espectro dinâmico⁴⁸. Nessa figura, não há especificação da natureza física ou do mecanismo através do qual a perturbação aplicada afeta o sistema.

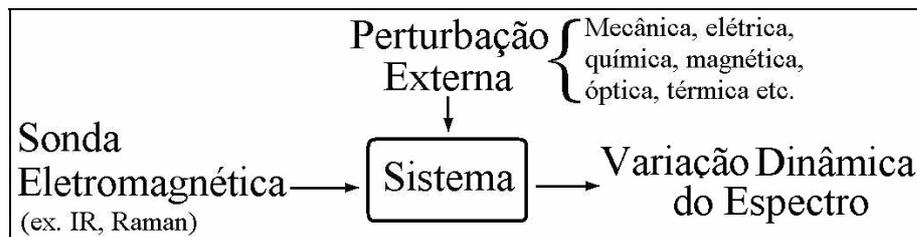


FIGURA 4.1 – Procedimento Geral para Induzir um Espectro Dinâmico.

Certamente que há muitos tipos diferentes de perturbações externas que podem ser usadas para estimular o sistema, que dependerá do interesse do experimentador. Por exemplo, várias excitações a nível molecular podem ser induzidas por excitações elétricas, térmicas, magnéticas, químicas, acústicas ou mecânicas. Cada tipo de perturbação afeta o sistema de modo único e seletivo, governada por mecanismos específicos de interação, relacionando estímulos macroscópicos e microscópicos, ou respostas moleculares, dos constituintes

individuais do sistema. Portanto, o tipo de informação física contida no espectro dinâmico depende do método de perturbação e da sonda eletromagnética selecionados.

4.2 Construção dos Espectros de Correlação 2D Generalizada a partir dos Espectros FT-Raman.

Para construir o espectro de Correlação 2D Generalizada⁴⁸ deve-se seguir os passos:

i) Construção da matriz dos dados experimentais: É a matriz formada pelas intensidades dos espectros Raman, ordenados na direção de uma mudança na variável de perturbação externa (tempo, temperatura, concentração etc.) que afeta o sistema. Em geral, convencionou-se que cada linha da matriz corresponda a um “vetor” das variações de intensidades espectrais em um dado número de onda.

ii) Determinação do espectro dinâmico: É obtido pela subtração do espectro de referência de cada um dos espectros investigados. A escolha do espectro de referência é de certa forma arbitrária; convencionalmente, usa-se o espectro médio (em relação à variável externa), mas também é possível usar o espectro do estado fundamental do sistema bem antes da excitação ($t \rightarrow -\infty$) ou, inversamente, o espectro bem depois da relaxação do sistema ter sido completada ($t \rightarrow +\infty$). Ou ainda, tomá-lo simplesmente como sendo zero (sem referência).

iii) Determinação da matriz complexa de Correlação 2D Generalizada: espectros síncrono e assíncrono.

Primeiramente, calcula-se a Transformada de Fourier do espectro dinâmico para uma dada variável espectral ν_1 (número de onda), através de,

$$\tilde{Y}_1(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{y}(\nu_1, t) e^{-i\omega t} dt = \tilde{Y}_1^{\text{Re}}(\omega) + i \tilde{Y}_1^{\text{Im}}(\omega) \quad (4.1.a)$$

onde, $\tilde{Y}_1^{\text{Re}}(\omega)$ e $\tilde{Y}_1^{\text{Im}}(\omega)$ são as componentes real e imaginária da Transformada de Fourier complexa de $\tilde{y}(\nu_1, t)$.

Em seguida, calcula-se o conjugado da Transformada de Fourier do espectro dinâmico para outra variável espectral ν_2 , através de,

$$\tilde{Y}_2^*(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{y}(v_2, t) e^{i\omega t} dt = \tilde{Y}_2^{*Re}(\omega) - i \tilde{Y}_2^{*Im}(\omega) \quad (4.1.b)$$

Assim, calcula-se a intensidade de Correlação 2D complexa entre $\tilde{y}(v_1, t)$ e $\tilde{y}(v_2, t)$, através de,

$$\frac{1}{\pi T} \int_0^{\infty} \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega = \Phi(v_1, v_2) + i \Psi(v_1, v_2) \quad (4.2)$$

onde, $\Phi(v_1, v_2)$ e $\Psi(v_1, v_2)$ são denominados de espectros de correlação generalizada síncrono e assíncrono do espectro dinâmico, respectivamente. E T é o intervalo de valores assumidos pela variável externa t.

Por praticidade, tem sido provado que o espectro síncrono pode ser determinado, sem a realização de transformada de Fourier, simplesmente como uma soma^{50,51} dada por,

$$\Phi(v_1, v_2) = \frac{1}{s-1} \sum_{j=1}^s \tilde{y}(v_1, t_j) \cdot \tilde{y}(v_2, t_j) \quad (4.3)$$

onde, s é o numero total de espectros.

O espectro assíncrono^{50,51} também pode ser calculado sem transformação de Fourier, por intermédio da matriz de transformação de Hilbert-Noda, através de,

$$\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{s-1} \sum_{j=1}^s \tilde{y}(v_1, t_j) \cdot \sum_{k=1}^s H_{jk} \cdot \tilde{y}(v_2, t_j) \quad (4.4)$$

onde, $H_{jk} = \begin{cases} 0; & \text{se } j = k \\ \frac{1}{\pi(k-j)} & \text{se } j \neq k \end{cases}$ é a matriz de transformação de Hilbert-Noda.

4.3 Interpretação Geral dos Espectros de Correlação 2D Generalizada.

Os espectros síncronos representam mudanças simultâneas ou coincidentes (em fase) nas intensidades espectrais medidas entre v_1 e v_2 . Os picos (bandas) localizados na diagonal secundária (na qual $v_1 = v_2$) são denominados de autopicos, pois, correspondem à

correlação de cada componente consigo mesmo (autocorrelação). Os autopicos são sempre positivos e sua intensidade representa o valor máximo da intensidade espectral das flutuações dinâmicas com respeito ao espectro de referência, observado para um determinado número de onda, durante um intervalo T da variável externa. Assim, regiões de um espectro dinâmico que apresentam grandes mudanças de intensidade devem apresentar autopicos mais proeminentes, enquanto que naquelas onde ocorrem mudanças pequenas (ou nenhuma) nas intensidades, devem surgir autopicos menores (ou nenhum). Os picos síncronos localizados fora da diagonal ($\nu_1 \neq \nu_2$) são denominados de picos cruzados. Representam mudanças simultâneas nas intensidades espectrais entre dois números de onda distintos. Tal mudança sincronizada sugere a existência de uma possível origem acoplada ou relacionada das variações de intensidade espectral.

Os espectros assíncronos representam mudanças não síncronas (ou não sequenciais) nas intensidades espectrais medidas entre ν_1 e ν_2 (fora de fase). Não possui autopicos, apresentando apenas picos cruzados que surgem somente se as intensidades de dois números de onda distintos variam fora de fase (adiantados ou atrasados) um em relação ao outro. Esta característica é especialmente útil na diferenciação de bandas sobrepostas de origens espectrais diferentes. Assim, contribuições na intensidade espectral de diferentes componentes de uma mistura, de materiais em diferentes fases ou de grupos funcionais químicos submetidos a diferentes efeitos devidos a algum campo externo podem ser distinguidas. O aparecimento de um pico cruzado assíncrono indica que essas bandas surgem de diferentes fontes ou grupos funcionais em diferentes vizinhanças moleculares.

Pode-se usar o sinal dos picos síncronos e assíncronos para determinar a relação de fase entre os modos. O sinal do pico cruzado (ν_1, ν_2) no espectro síncrono determina se os modos estão direta ou inversamente relacionados: se positivo, ν_1 e ν_2 aumentam (diminuem), caso contrário, ν_1 aumenta (diminui) enquanto ν_2 diminui (aumenta). O sinal do pico cruzado (ν_1, ν_2) no espectro assíncrono determina a dinâmica da variação relativa entre os modos. Se o sinal do pico cruzado (ν_1, ν_2) , em ambos os espectros síncrono e assíncrono, for positivo, então, o número de onda ν_1 está adiantado em relação ao número de onda ν_2 . Se o sinal do pico cruzado (ν_1, ν_2) for positivo no espectro síncrono e negativo no espectro assíncrono, então, o número de onda ν_2 está adiantado em relação ao número de onda ν_1 . Estas relações são invertidas se o sinal do pico cruzado (ν_1, ν_2) for negativo no espectro síncrono, ou seja, ν_1 está atrasado (adiantado) em relação a ν_2 se o sinal do pico cruzado (ν_1, ν_2) for positivo

(negativo) no espectro assíncrono. A presença do pico cruzado (ν_1, ν_2) em apenas um dos espectros indica que ν_1 e ν_2 são perfeitamente correlacionados (pico somente no espectro síncrono) ou defasados de 90° (pico somente no espectro assíncrono) um em relação ao outro.

A relação de fase só pode ser determinada conhecendo o sinal da correlação em ambos os espectros síncronos e assíncronos. O ângulo de fase pode ser empregado para decidir se um modo está adiantado ou atrasado em relação a outro. Se o ângulo de fase $\Theta(\nu_1, \nu_2)$ for positivo, o fenômeno dependente da variável t no número de onda ν_1 está adiantado ou ocorre antes daquele no número de onda ν_2 . Um ângulo de fase $\Theta(\nu_1, \nu_2)$ negativo representa a tendência oposta. O ângulo de fase, $\Theta(\nu_1, \nu_2)$, é definido por⁵²,

$$\Theta(\nu_1, \nu_2) = \text{arctg} \frac{\Psi(\nu_1, \nu_2)}{\Phi(\nu_1, \nu_2)} \quad (4.5)$$

Na FIGURA 4.2, apresentamos um conjunto de espectros simulados⁵³. As bandas simuladas A, B, C e D consistem de picos Gaussianos de mesma altura e largura, centradas em 10, 20, 30 e 40 e cujas intensidades espectrais variam senoidalmente, com mesma amplitude e ângulos de fase 0° , 45° , -90° e 180° , respectivamente.

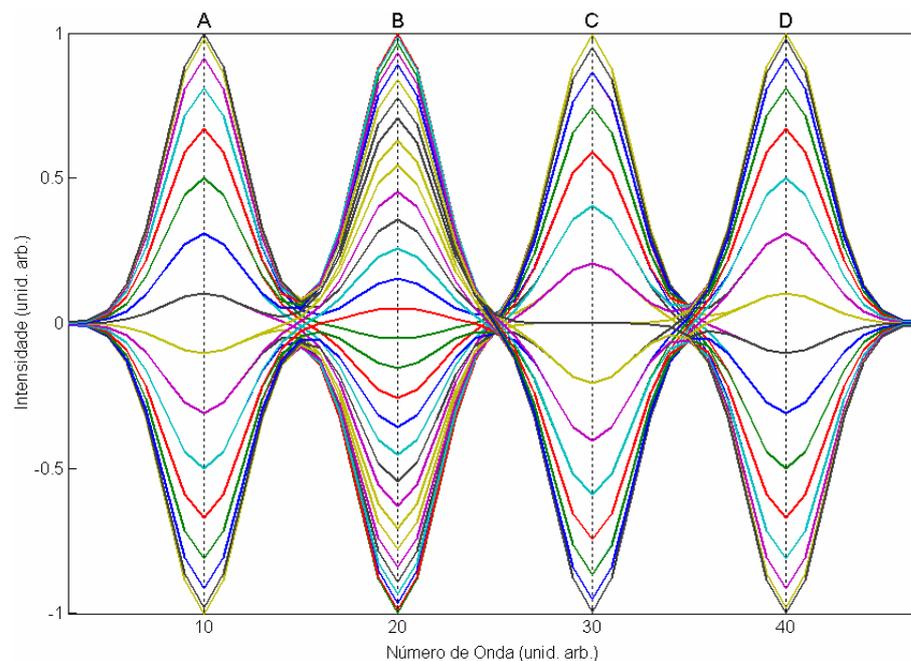


FIGURA 4.2 – Espectros Unidimensionais Simulados⁵³.

Nas FIGURAS 4.3 a 4.6, apresentamos os espectros síncronos e assíncronos (2D e 3D) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D aos espectros simulados. Enquanto, Harrington *et. al.*⁵³ calcularam esses espectros usando a equação (4.2), fizemos uso das equações (4.3) e (4.4). Os resultados obtidos são idênticos, demonstrando a aplicabilidade das diferentes equações na determinação destes espectros.

No espectro síncrono (FIGURAS 4.3 e 4.4), os autopicos são centrados em 10, 20, 30 e 40, resultantes da autocorrelação das componentes A, B, C e D (FIGURA 4.2). Acima da diagonal formada pelos autopicos, há 1 pico cruzado positivo em (10,20) e 3 picos cruzados negativos em (10,40), (20,30) e (20,40). Não apresenta picos cruzados em (10,30) e (30,40). O sinal dos picos cruzados síncronos é simétrico com respeito à linha diagonal: o pico (20,10) é positivo e os picos (40,10), (30,20) e (40,20) são negativos.

O espectro assíncrono (FIGURAS 4.5 e 4.6), como era esperado, não apresenta autopicos. Acima da diagonal, apresenta 3 picos cruzados positivos em (10,30), (20,30) e (30,40) e 2 picos cruzados negativos em (10,20) e (20,40). Não apresenta picos cruzados em (10,40). O sinal dos picos assíncronos é anti-simétrico com respeito à diagonal: os picos (30,10), (30,20) e (40,30) são negativos e os picos (20,10) e (40,20) são positivos.

O pico cruzado em (10,20) é positivo no espectro síncrono e negativo no espectro assíncrono, com ângulo de fase -45° . O espectro síncrono informa que ambas as componentes A e B aumentam (ou diminuem) e o espectro assíncrono complementa informando que a componente B aumenta (ou diminui) primeiro que a componente A.

O pico cruzado em (20,30) é negativo no espectro síncrono e positivo no espectro assíncrono, com ângulo de fase de -135° . O espectro síncrono informa que a componente B aumenta (ou diminui) enquanto a componente C diminui (ou aumenta) e o espectro assíncrono complementa informando que a componente C aumenta (ou diminui) primeiro que a componente B diminui (ou aumenta).

O pico cruzado em (20,40) é negativo em ambos os espectros síncrono e assíncrono, com ângulo de fase $+135^\circ$. O espectro síncrono informa que a componente B aumenta (ou diminui) enquanto a componente D diminui (ou aumenta) e o espectro assíncrono complementa informando que a componente B aumenta (ou diminui) primeiro que a componente D.

O pico cruzado síncrono negativo em (10,40) não aparece no espectro assíncrono, indicando uma perfeita correlação entre o aumento de A e a diminuição de D. Os picos cruzados assíncronos positivos (10,30) e (30,40) não aparecem no espectro síncrono,

indicando que os pares de componentes (A,C) e (C,D) estão defasados de 90° .

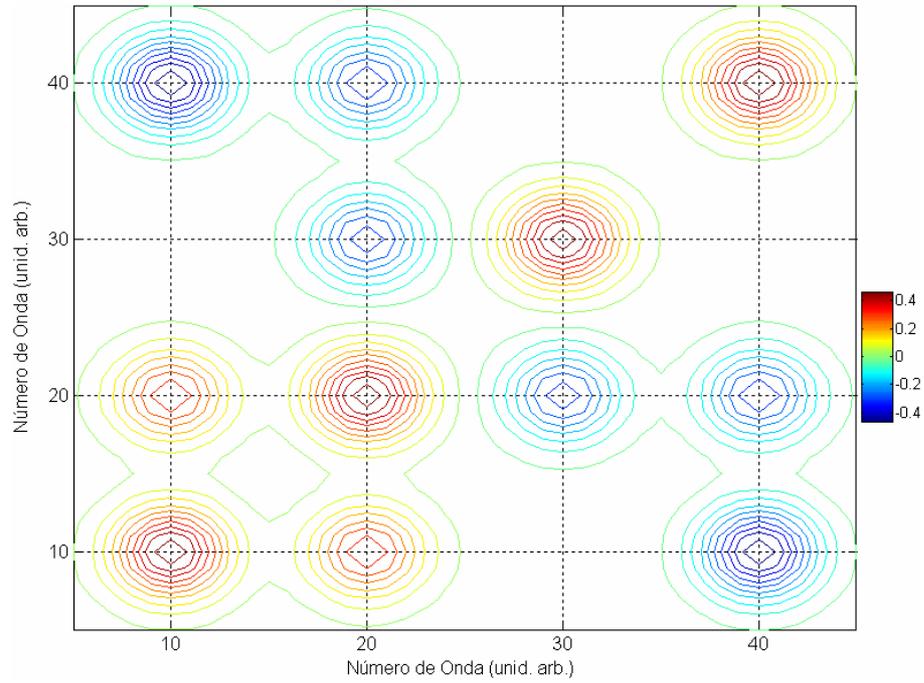


FIGURA 4.3 – Espectro Síncrono 2D para os Espectros Simulados⁵³.

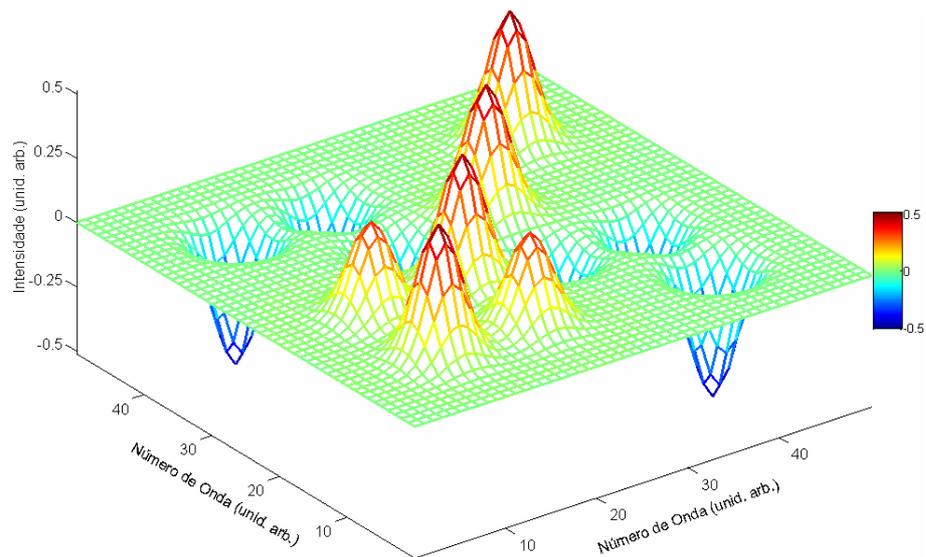


FIGURA 4.4 – Espectro Síncrono 3D para os Espectros Simulados⁵³.

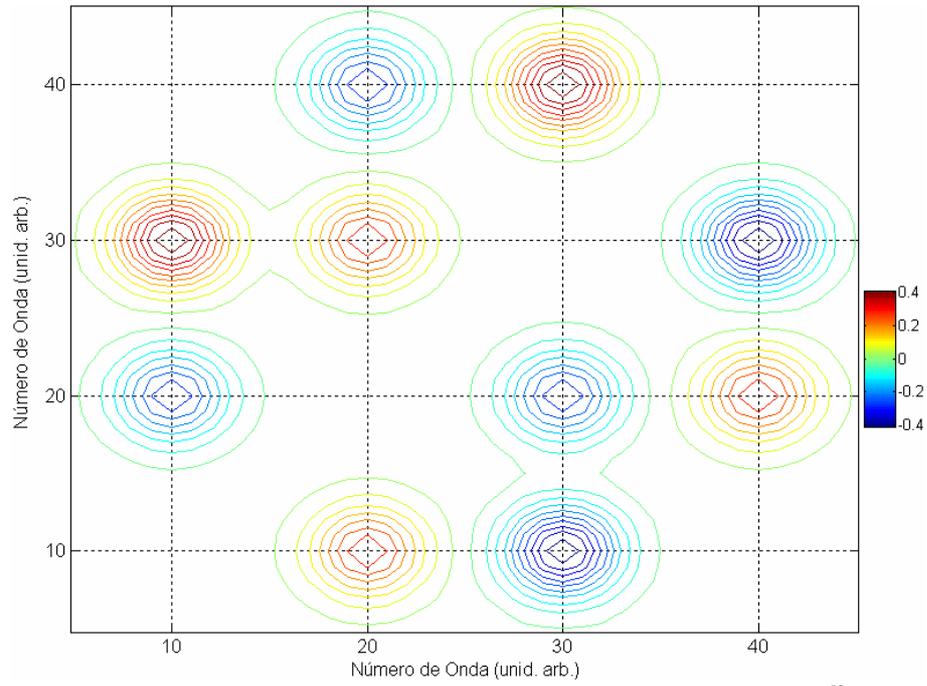


FIGURA 4.5 – Espectro Assíncrono 2D para os Espectros Simulados⁵³.

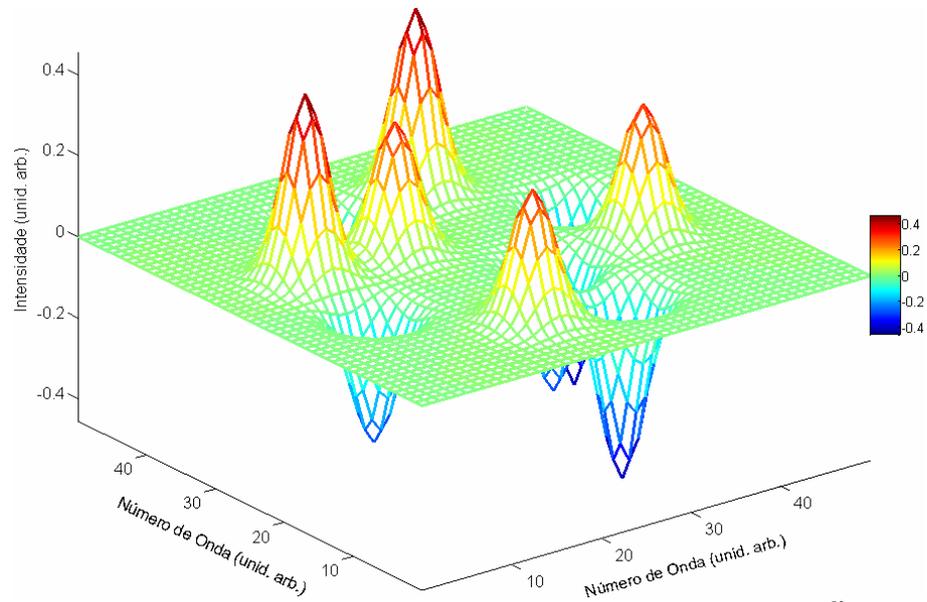


FIGURA 4.6 – Espectro Assíncrono 3D para os Espectros Simulados⁵³.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.

5.1 Descrição Experimental.

No presente trabalho, apresentamos um estudo de Espectroscopia Vibracional FT-Raman em misturas de Gasolina A (sem Etanol) com adulterantes em proporções controladas. Escolhemos os adulterantes mais comumente encontrados pela fiscalização⁶, que são: Álcool Etilíco Anidro Combustível – AEAC (Etanol), Álcool Metílico (Metanol), Compostos Aromáticos (representados pelo Tiner) e Compostos Parafínicos (representados pelo Aguarrás).

Diferentemente do que costuma ser feito, não controlamos sinteticamente a constituição química dos compostos utilizados. As Gasolinas A foram obtidas junto a fornecedores deste tipo de produto, apenas considerando que suas características estão em conformidade com as especificações legalmente estabelecidas⁵, o que não garante o conhecimento exato de sua formulação. E, ainda usamos Gasolinas de duas procedências distintas, uma de refinaria e outra de petroquímica. O Tiner e o Aguarrás utilizados foram comprados em uma loja de tintas. Somente o Etanol e o Metanol utilizados são do tipo padrão de análise, garantindo a elevada pureza dos mesmos, considerados como substâncias simples.

Nesta secção, descrevemos as amostras, misturas de Gasolina Automotiva adulterada, que preparamos para realizar nossos estudos. Na TABELA 5.1, apresentamos as amostras estudadas, separadas em grupos, com as respectivas composições de Gasolina A e adulterante, na mistura, em volume percentual (% v/v).

As amostras dos Grupos denominados de A e B diferem entre si pela procedência dos compostos com os quais as misturas foram preparadas.

Nas amostras dos Grupos 1A e 2A foi utilizada Gasolinas A produzida pela petroquímica Braskem SA, gentilmente cedida pela equipe do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC, que a utiliza na calibração dos equipamentos de análise de Gasolina Comercial junto ao Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (ANP); Etanol PA da Merck⁵⁴ e Metanol PA da J.T. Baker⁵⁵.

Nas amostras dos Grupos 1B-6B foi utilizada Gasolina A produzida e gentilmente cedida pela Petrobrás (Lubnor-CE); Etanol PA da Vetec⁵⁶; Metanol PA da Synth⁵⁷; Aguarrás da Boainain⁵⁸ e Tiner da Maza.

As misturas foram preparadas seguindo as mesmas indicações, em frascos de 20mL. Os frascos com as amostras dos Grupos 1A e 2A foram lacrados e enviados por Sedex

aos cuidados do Dr. Fenelon Martinho Pontes no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, que gentilmente cedeu as facilidades experimentais e realizou as medidas de FT-Raman. Já as medidas Raman para amostras dos Grupos 1B-6B, foram realizadas em ocasião da visita que fizemos ao referido Laboratório para conhecer e manipular o equipamento de FT-Raman. Levamos a Gasolina A (frasco de 1L) e preparamos as amostras no local.

TABELA 5.1: Composição das amostras analisadas, em volume percentual (% v/v).

GRUPO	COMPOSIÇÃO	PROPORÇÃO (% v/v)
1A	Gasolina A / Etanol	100 / 0
		95 / 05
		90 / 10
		85 / 15
		80 / 20
		75 / 25
		0 / 100
2A	Gasolina A / Etanol / Metanol	80 / 20 / 0
		80 / 15 / 05
		80 / 10 / 10
		80 / 05 / 15
		80 / 0 / 20
1B	Gasolina A / Etanol	100 / 0
		95 / 05
		90 / 10
		85 / 15
		80 / 20
		75 / 25
		70 / 30
		65 / 35
		60 / 40
		55 / 45
0 / 100		
2B	Gasolina A / Metanol	95 / 05
		90 / 10
		85 / 15
		80 / 20
		75 / 25
		0 / 100
3B	Gasolina A / Tiner	95 / 05
		90 / 10
		85 / 15
		80 / 20
		75 / 25
		70 / 30
		0 / 100

GRUPO	COMPOSIÇÃO	PROPORÇÃO (% v/v)
4B	Gasolina A / Etanol / Tiner	85 / 05 / 10
		80 / 05 / 15
		75 / 05 / 20
		85 / 10 / 05
		80 / 10 / 10
		75 / 10 / 15
		70 / 10 / 20
		80 / 15 / 05
		75 / 15 / 10
		70 / 15 / 15
		75 / 20 / 05
		70 / 20 / 10
70 / 25 / 05		
5B	Gasolina A / Aguarrás	95 / 05
		90 / 10
		85 / 15
		80 / 20
		75 / 25
		70 / 30
		65 / 35
		60 / 40
		55 / 45
		50 / 50
		0 / 100
6B	Gasolina A / Aguarrás / Etanol	75 / 05 / 20
		70 / 10 / 20
		65 / 15 / 20
		60 / 20 / 20
		70 / 05 / 25
		65 / 10 / 25
		60 / 15 / 25
		55 / 20 / 25

Na FIGURA 5.1, apresentamos uma foto do equipamento⁵⁹ usado na realização das medidas de Raman por Transformada de Fourier. Trata-se de um espectrômetro FT-Raman da Bruker, modelo⁶⁰ RFS 100/S, detector D418-T, excitado com um laser de Nd:YAG na linha 1064 nm. As medidas foram realizadas em volumes de 2mL de amostra colocados na célula de líquidos do equipamento, mantido em sala com ar-condicionado e desumidificador. A potência do laser utilizada foi de 200 mW. Os espectros FT-Raman foram originalmente obtidos num intervalo de 10cm^{-1} a 4000cm^{-1} , porém, para uma melhor identificação espectral, os dividimos em duas regiões: $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ (Região 1) e $2500\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ (Região 2). Entre as

regiões 1 e 2 não foi detectado nenhum sinal Raman. A resolução espectral foi de 4cm^{-1} (e 2cm^{-1} para as amostras dos Grupos 1A e 2A) e 100 *scans* por amostra (cerca de 3min).



FIGURA 5.1 – Espectrômetro FT-Raman⁵⁹.

5.2 Processamento Computacional.

Neste trabalho, quatro diferentes programas computacionais foram utilizados no processamento dos dados: Origin⁶¹, PeakFit⁶², 2D-Pocha⁶³ e Matlab⁶⁴. O programa Origin foi usado no processamento das curvas de calibração e como programa auxiliar no processamento dos espectros de Correlação 2D Generalizada. O programa PeakFit foi utilizado no processamento da correção de linha de base dos espectros FT-Raman. Os programas 2D-Pocha e Matlab foram usados no processamento dos espectros de Correlação 2D Generalizada. O primeiro foi usado como programa principal e o segundo, como auxiliar em comparações e em interpretações dos resultados.

5.2.1 Curvas de Calibração e Regressão Linear

Para estudar as variações das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de um composto na mistura aplicamos um dos métodos^{65,66} mais práticos que existe, denominado de curva de calibração, que consiste em obter uma função matemática que relacione esses dados obtidos experimentalmente. A aplicação desse método permite:

- Demonstrar que as intensidades integradas das bandas Raman (variável

dependente) devido a um determinado composto estão associadas ao teor do referido composto na mistura (variável independente). Os valores da intensidade integrada de uma banda Raman aumentam ou diminuem à medida que o teor do composto correspondente aumenta na mistura;

- prever o teor de um determinado composto na mistura a partir do valor da intensidade integrada da banda correspondente no espectro Raman;
- descrever a relação entre a intensidade integrada da banda Raman de um composto e seu teor na mistura;
- dada uma variação específica no teor de um composto na mistura, determinar a correspondente variação na intensidade integrada da banda Raman correspondente da mistura.

Modelo de Regressão Linear Simples

Quanto à forma da função matemática, o ajuste pode ser feito por regressão linear (quando descrito por uma função linear $y = ax + b$) ou não linear (quando descrito por outros tipos de funções como polinômios, logaritmos, exponenciais etc).

Para o modelo de regressão linear^{65,66}, os pontos experimentais são ajustados a uma reta, cuja função matemática é dada por:

$$y = ax + b$$

onde, a e b são os parâmetros da reta.

A diferença entre o valor verdadeiro da variável dependente \hat{y} e o valor aproximado determinado pelo método $y = ax + b$ é denominada de erro (ou resíduo) da regressão, $\varepsilon = y - \hat{y}$.

Para determinar a função linear que descreve perfeitamente a relação entre as variáveis em estudo é preciso encontrar os parâmetros a e b que tornam os resíduos ε nulos.

Na escolha da melhor curva de calibração, aplicamos a aproximação de mínimos quadrados para impor que a curva obtida passe o mais próximo possível dos pontos obtidos.

A aproximação de mínimos quadrados expressa os parâmetros a e b que tornam mínima a soma dos quadrados dos resíduos por,

$S_{\varepsilon} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - ax_i - b)^2 \rightarrow$ Soma do quadrado dos resíduos ε para os n pontos experimentais.

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial S_{\varepsilon}}{\partial a} = 0 \\ \frac{\partial S_{\varepsilon}}{\partial b} = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \text{Mínimo da soma dos quadrados}$$

$$\left. \begin{array}{l} a = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{x}_i - \bar{x})(\hat{y}_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (\hat{x}_i - \bar{x})^2} \\ b = \bar{y} - a\bar{x} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Parâmetros a e b na aproximação dos mínimos quadrados}$$

A estimativa da qualidade da reta obtida é dada pelos coeficientes de determinação R^2 e de correlação R :

$$\left\{ \begin{array}{l} R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \\ R = \sqrt{R^2} \end{array} \right.$$

Quanto mais próximo da unidade (100%) forem os valores destes coeficientes, maior a precisão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos parâmetros de regressão estimados.

Para obter as curvas de calibração utilizamos o assistente de ajuste de mínimos quadrados não lineares (*NLSF Wizard*) do programa Origin que é baseado no algoritmo⁶⁷ de *Levenberg-Marquardt* (LM), o mais usado para tal finalidade. O assistente de ajuste do Origin possibilita a realização de regressão não linear, com várias variáveis independentes, pelo método de mínimos quadrados, mas também realiza o tratamento de dados para uma função linear com apenas uma variável independente da mesma forma que no caso mais amplo; possui controles para seleção do conjunto (ou intervalo) de dados a serem usados e permite escolher (ou criar) a função de ajuste a ser usada na regressão. Testamos dois tipos de funções de ajuste: linear e parabólica.

Na FIGURA 5.2, apresentamos a janela do *NLSF Wizard* do programa Origin, no momento em que é escolhida a função de ajuste.

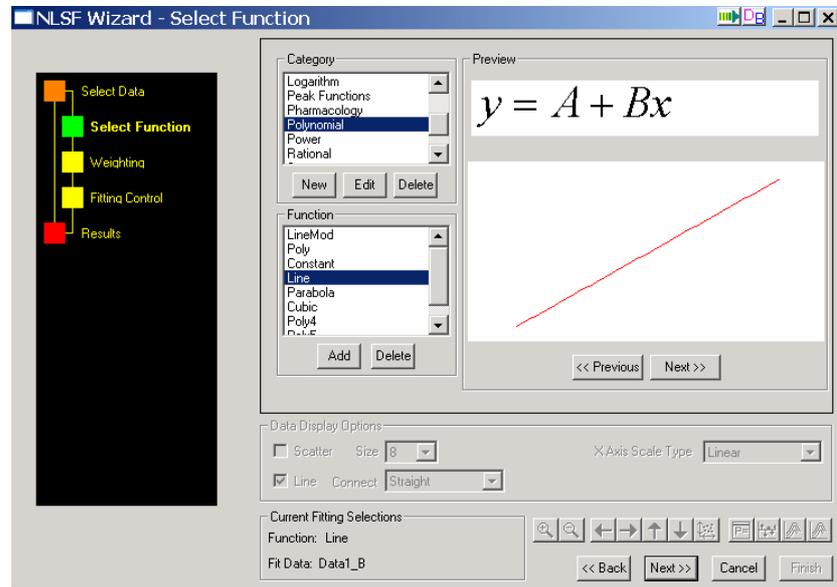


FIGURA 5.2 – Janela do *NLSF Wizard* do programa Origin.

5.2.2 Correlação 2D Generalizada com o Programa Computacional 2D-Pocha.

O programa computacional 2D-Pocha⁶³ foi criado por Daisuke Adachi, especificamente para realizar os cálculos de Correlação 2D. É considerado como uma espécie de padrão, pois, é indicado pelo pesquisador Isao Noda^{43,48} como programa computacional para a determinação dos cálculos de Correlação 2D.

Para realizar os cálculos de Correlação 2D, os espectros Raman devem ser organizados em uma matriz (matriz experimental). Nesta matriz, as intensidades espectrais ficam dispostas em linhas e os números de onda em colunas. O programa permite executar matrizes com no máximo 400 linhas ou colunas. As matrizes experimentais foram construídas com o programa Origin.

Escolhendo a opção *Two Dimensional Spectroscopy* o programa executa a matriz experimental, calculando um dos espectros síncrono ou assíncrono de cada vez. É possível selecionar o intervalo de amostras e de números de onda sobre os quais a correlação deverá ser calculada, sendo possível obter a correlação entre quaisquer duas regiões do espectro Raman. Existem duas opções para o espectro de referência: *Average* (espectro médio) ou *Static* (primeiro espectro da matriz). Pode-se normalizar os dados antes de executar a correlação através da opção *Normalize*. Mas, como só é possível executar um tipo de

normalização (pelo espectro todo), preferimos realizar o processo de normalização sobre a matriz experimental, quando for o caso, com o programa Matlab e depois trazê-la para o programa 2D-Pocha. O programa também permite escolher as cores de apresentação dos espectros. Escolhemos apresentar os valores positivos das correlações em vermelho e os negativos em azul.

Nas FIGURAS 5.3 e 5.4 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo e à esquerda) obtidos com o programa 2D-Pocha, pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros FT-Raman, para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 2843-2970 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência.

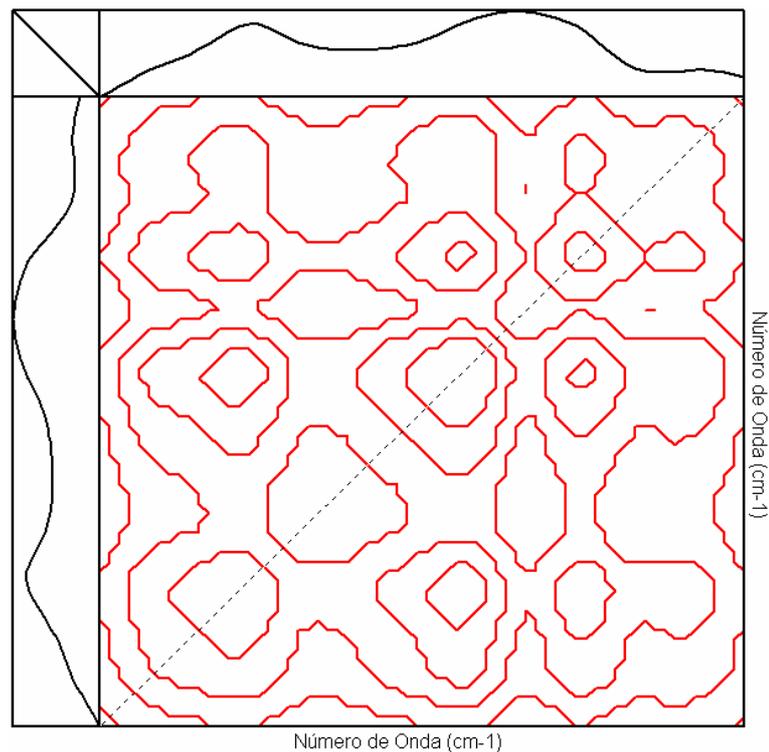


FIGURA 5.3 – Espectro Síncrono 2D obtido com o Programa Computacional 2D-Pocha.

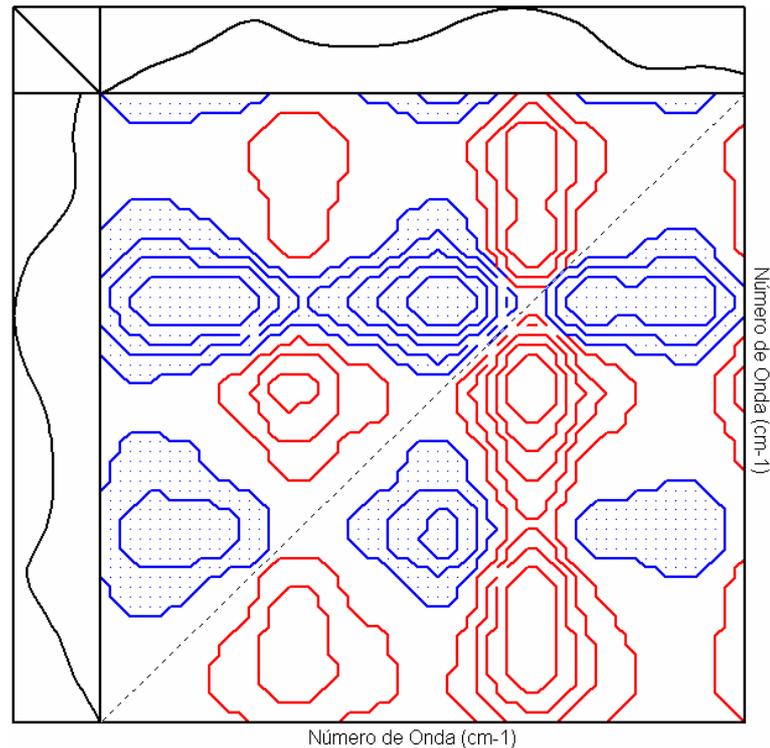


FIGURA 5.4 – Espectro Assíncrono 2D obtido com o Programa Computacional 2D-Pocha.

5.2.3 Correlação 2D Generalizada com o Programa Computacional Matlab.

Embora existam pacotes prontos em Matlab que realizam os cálculos de Correlação 2D, preferimos construir um algoritmo próprio, possibilitando-nos mais flexibilidade e independência sobre os cálculos envolvidos.

Por questões de organização, dividimos o algoritmo em 8 passos:

- Passo 1: O algoritmo chama a matriz experimental, que é armazenada na variável xy .

- Passo 2: Os espectros normalizados são obtidos dividindo-se cada intensidade espectral contida em xy por uma matriz Norma. É possível escolher 6 métodos de normalização diferentes.

- Na Norma A1450, cada elemento da matriz corresponde à intensidade integrada da banda Raman em $\sim 1450\text{cm}^{-1}$, no espectro da Gasolina A.

- Na Norma A1, cada elemento da matriz corresponde à intensidade integrada do intervalo espectral na Região 1, entre $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$.

- Na Norma A2, cada elemento da matriz corresponde à intensidade integrada do intervalo espectral na Região 2, entre $2500\text{-}3500\text{cm}^{-1}$.

- Na Norma Atotal, cada elemento da matriz corresponde à intensidade integrada

para toda a região espectral estudada, entre 40-3500cm⁻¹.

– Na Norma Amedio, cada elemento da matriz corresponde à intensidade integrada total entre 40-3500cm⁻¹ do espectro médio do conjunto de espectros estudados.

– A Norma SN é usada quando se deseja estudar os espectros sem normalização.

• Passo 3: Escolha de uma das 4 opções disponíveis de espectros de referência, armazenados na variável *yref*: espectro nulo; espectro médio; primeiro espectro e último espectro.

• Passo 4: Escolha do intervalo espectral. O algoritmo permite correlacionar intervalos espectrais iguais ou diferentes.

O número de pontos que podem ser calculados usando o Matlab é limitado apenas pelas características da máquina utilizada, pelo menos teoricamente. A máquina que utilizamos para realizar todas as análises apresentadas neste trabalho foi um PC funcionando com sistema operacional *Windows XP*, processador *Pentium 4* de 1.6GHz, 512MB de memória RAM, HD ATA 133 e placa de vídeo *on-board*.

• Passo 5: Determinação do espectro dinâmico, subtraindo o espectro de referência do espectro original.

• Passo 6: Cálculo da matriz de Correlação 2D Generalizada. Para calcular as componentes síncronas e assíncronas da matriz de Correlação 2D Generalizada Complexa usamos as equações (4.3) e (4.4), definidas no capítulo 4, que, por não fazerem uso de Transformada de Fourier, são mais adequadas a cálculos de sistemas com poucos espectros⁵¹.

• Passo 7 (opcional): O algoritmo também permite o cálculo do ângulo de fase definido pela equação 4.5. Que pode ser usado como auxiliar na identificação dos sinais das correlações síncronas e assíncronas.

Como indicado na literatura⁶⁸, um filtro é usado para eliminar as intensidades de correlação muito pequenas. Com este filtro, são considerados nulos, os elementos dos espectros síncronos e assíncronos que satisfazem as respectivas relações:

$$|\Phi(\nu_i, \nu_j)| < (\Phi_{\max} - \Phi_{\min})/100$$

e

$$|\Psi(\nu_i, \nu_j)| < (\Psi_{\max} - \Psi_{\min})/100$$

• Passo 8: Gera os gráficos dos espectros médios em cada região espectral, dos espectros síncronos (2D e 3D) e dos espectros assíncronos (2D e 3D).

Nas FIGURAS 5.5 e 5.6 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos com o programa Matlab, pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros FT-Raman, para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 2843-2970 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência.

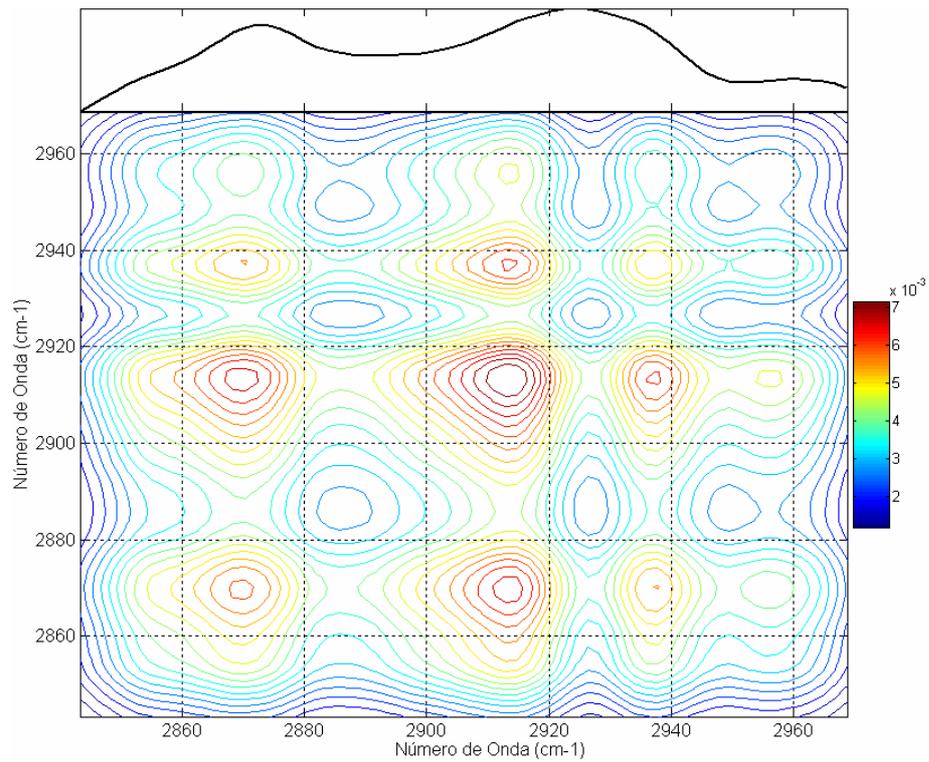


FIGURA 5.5 – Espectro Síncrono 2D obtido com o programa computacional Matlab.

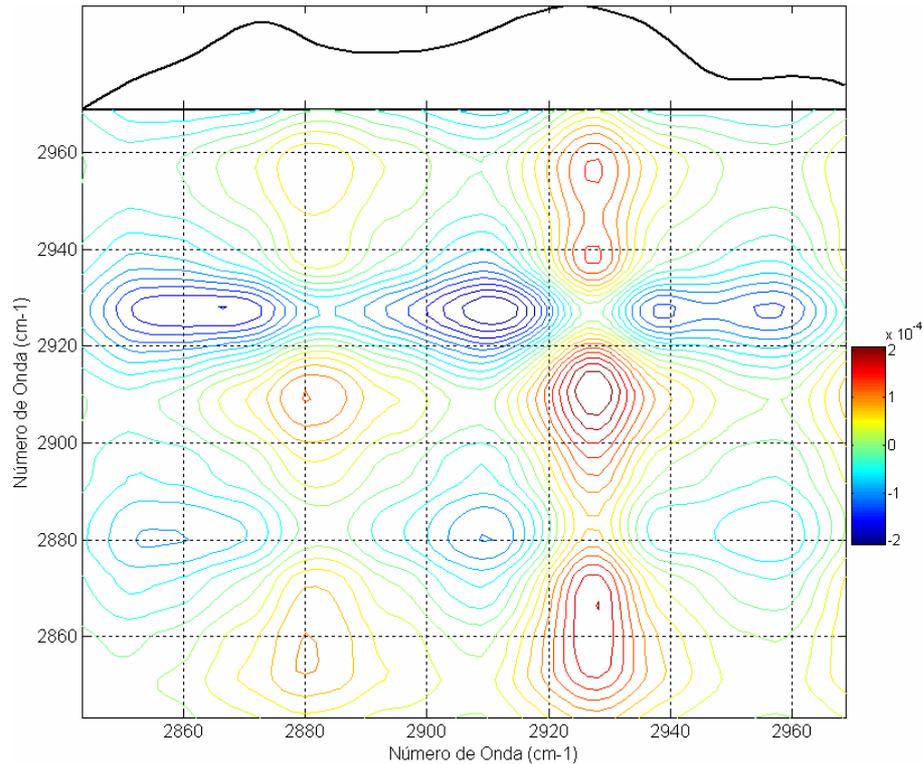


FIGURA 5.6 – Espectro Assíncrono 2D obtido com o programa computacional Matlab.

Diferentemente do programa 2D-Pocha, o programa Matlab permite que o usuário realize uma série de mudanças na própria figura. Como, por exemplo, largura das linhas, dimensões das figuras, ângulo de visão nos gráficos 3D etc., podem ser alterados de acordo com a necessidade de melhorar a análise e a apresentação dos resultados.

Na escolha de um ou outro programa computacional para realizar os cálculos de Correlação 2D Generalizada as diferentes características dos programas devem ser levadas em consideração. Comparando as FIGURAS 5.3 e 5.5, nas quais são apresentados os espectros síncronos 2D e as FIGURAS 5.4 e 5.6, nas quais são apresentados os espectros assíncronos 2D, obtidos com os programas computacionais 2D-Pocha e Matlab, respectivamente, para os mesmos espectros Raman e sob as mesmas condições, observamos que o programa Matlab têm uma apresentação melhor e que seus recursos, como ampliação de setores específicos e rotação dos eixos nos gráficos, possibilitam uma melhor identificação da posição e intensidade dos picos. Porém, o 2D-Pocha é gratuito e tem se mostrado adequado para cálculos em sistemas menos complexos.

Visando extrair o máximo possível de informações dos grupos de amostras estudados, realizamos para cada grupo e programa computacional, testes em dois tipos de matriz experimental (com e sem correção da linha de base), seis tipos de normalizações (padrão interno de calibração) e quatro diferentes espectros de referência.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na busca por métodos alternativos, mais rápidos e acessíveis, para o controle *in-situ* da qualidade de combustíveis, diversas técnicas têm sido investigadas^{3,4}. Entre elas, as técnicas espectroscópicas se apresentam como uma ferramenta valiosa para realizar tal tarefa. A combinação de velocidade, facilidade na preparação das amostras e a exatidão dos resultados fazem com que o custo por análise seja altamente competitivo. A proposta do presente trabalho é complementar os estudos sobre a aplicação da Espectroscopia Vibracional FT-Raman na análise de combustíveis, mostrando por que e como esta técnica pode ser usada na detecção e quantificação de adulterantes numa dada amostra de Gasolina automotiva⁵, nos postos de combustíveis. Apresentamos um estudo de Espectroscopia Vibracional FT-Raman de misturas de Gasolina tipo A com adulterantes em diferentes proporções. Baseamos nossos estudos, nos adulterantes mais comumente encontrados pela fiscalização⁶, que são: Álcool Etilico Anidro Combustível (AEAC, Etanol), Álcool Metílico (Metanol), Compostos aromáticos e parafínicos.

6.1 Aplicação do Método de Correlação 2D Generalizada aos Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas.

Mesmo para uma mistura de multicomponentes como a Gasolina automotiva, a intensidade integrada das bandas Raman^{42,69} de um dado constituinte depende do seu teor na mistura. Como a composição da Gasolina é muito complexa, primeiramente deve-se determinar a presença de classes de compostos químicos e a quantidade relativa dos mesmos. Ou seja, através da identificação de bandas Raman características, determina-se os teores relativos de compostos Parafínicos, Olefínicos e Aromáticos. Com uma análise mais detalhada pode-se determinar compostos pertencentes a subclasses destas, sendo possível diferenciar a presença de n-parafínicos, iso-parafínicos e naftênicos, de olefinas e diolefinas ou mesmo de aromáticos monocíclicos e bicíclicos. E, assim por diante, até a identificação de compostos individuais cuja presença (ou ausência) seja importante na mistura como o aromático Benzeno, cujo teor na Gasolina Automotiva é controlado legalmente. Portanto, se um determinado composto (adulterante ou não) estiver presente em uma mistura, sua presença pode ser identificada através do estudo (posição e intensidade integrada) de suas bandas Raman características no espectro do composto puro em relação à mistura. Porém, como ocorre sobreposição de bandas Raman de Gasolina e adulterante é preciso conhecer a

correlação entre o aumento (diminuição) das bandas Raman sobrepostas com o teor de adulterante na mistura.

No presente trabalho, de forma a tornar possível determinar uma relação entre as intensidades integradas das bandas Raman do adulterante e seu teor na mistura que permita identificar adulterações na Gasolina Automotiva, aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada⁴⁸ aos espectros Raman de misturas de Gasolina A e adulterante, possibilitando identificar a dinâmica da variação das intensidades integradas das diferentes bandas Raman da Gasolina A e do adulterante em função do teor do adulterante na mistura.

Na aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, a realização dos cálculos dos espectros de correlação é relativamente simples, mas, as interpretações⁷⁰ dos mesmos nem sempre são claras, pois, dependem do tipo de correlação entre as bandas e do pré-tratamento realizado sobre os espectros Raman.

Embora seja mais cômodo lidar com os espectros Raman originais, em muitos casos as correções são necessárias. Cada tipo de pré-tratamento pode influenciar de forma diferente uma dada região espectral e regiões espectrais diferentes podem não ser influenciadas da mesma forma. Porém, mesmo que o pré-tratamento influencie (facilitando ou dificultando) a interpretação dos resultados, ele não tem a capacidade de alterar a correlação entre os modos.

Os espectros Raman estudados foram organizados em ordem do aumento do teor de Etanol na mistura.

Nos espectros de Correlação 2D Generalizada obtidos a partir dos espectros Raman de misturas de Etanol e Gasolina A, em diferentes teores, espera-se que⁵³:

- Os picos síncronos e assíncronos tenham intensidade suficiente para permitir identificar o sinal da correlação entre os modos do adulterante e os modos da matriz Gasolina A. O ângulo de fase também pode ser usado como um procedimento alternativo para a interpretação de picos pouco intensos.

- Os picos cruzados síncronos entre modos do adulterante devem ser positivos em consistência com o fato de que aumentam simultaneamente com o aumento do teor de adulterante (diminuição do teor de Gasolina A) na mistura. Os picos assíncronos correspondentes devem ser nulos.

- Os picos cruzados síncronos entre modos da Gasolina A devem ser positivos em consistência com o fato de que diminuem simultaneamente com o aumento do teor de adulterante (diminuição do teor de Gasolina A) na mistura. Os picos assíncronos

correspondentes devem ser nulos.

- Os picos cruzados síncronos entre modos da Gasolina A e modos do adulterante devem ser negativos em consistência com o fato de que os modos da Gasolina A diminuem enquanto os modos do adulterante aumentam com o aumento da concentração de adulterante (diminuição da concentração de Gasolina A) na mistura. Os picos assíncronos correspondentes indicam a taxa de variação relativa entre os modos. Se for nulo, o aumento de um modo ocorre à mesma taxa que o outro diminui.

Nas FIGURAS 6.1.1 e 6.1.2 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada ao intervalo espectral total estudado, entre $40\text{-}3500\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência.

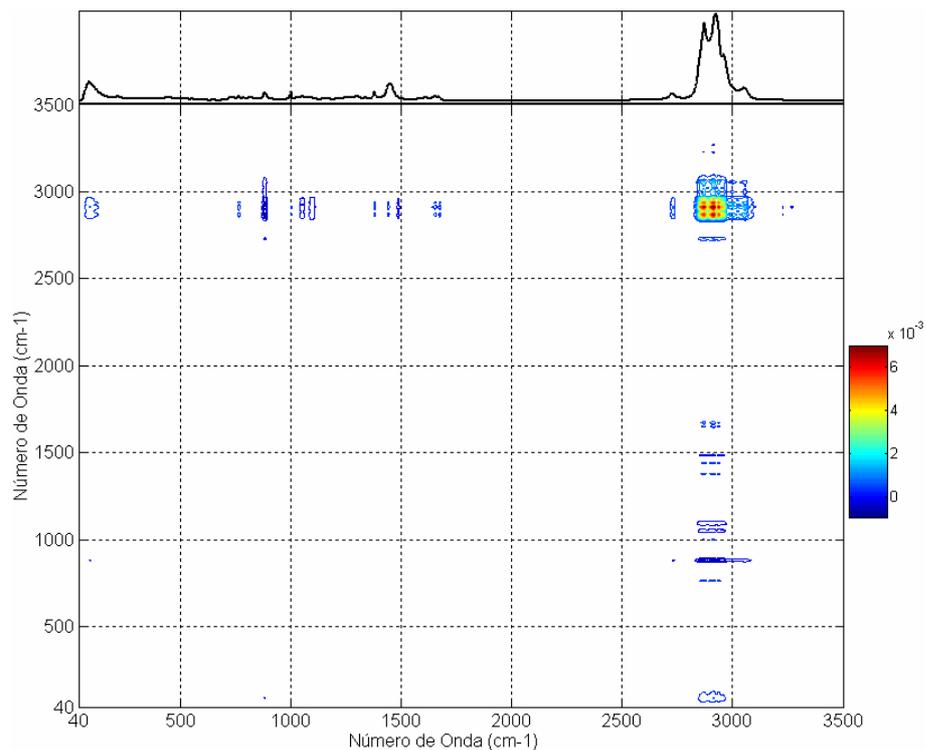


FIGURA 6.1.1 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $40\text{-}3500\text{cm}^{-1}$.

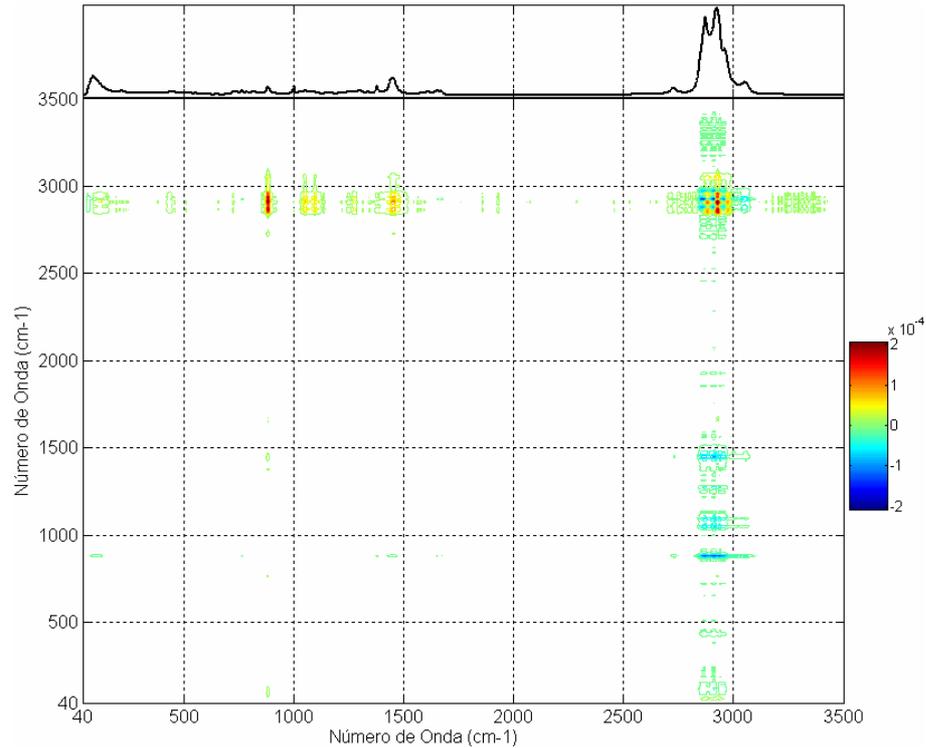


FIGURA 6.1.2 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-3500 cm^{-1} .

Estes espectros foram obtidos com o programa Matlab, pois, como já foi dito, com o programa 2D-Pocha seria impossível cobrir uma região espectral tão ampla. O espectro médio é colocado ao topo nas figuras dos espectros síncrono e assíncrono 2D para fornecer as características básicas dos espectros FT-Raman do sistema durante o experimento.

Embora, poucos picos possam ser identificados, a sua presença mostra claramente a correlação entre inúmeros modos decorrentes de diferentes vibrações moleculares. Entre os picos identificados, é difícil definir os sinais dos diferentes picos síncronos e assíncronos de intensidade mais baixa. Observando a barra de cores ao lado das figuras correspondentes, pode-se ter uma idéia desta dificuldade. Os picos mais intensos, positivos ou negativos, são facilmente identificados, mas para picos com intensidades relativamente próximas a zero, a distinção visual das cores indicativas de positivo e de negativo torna-se difícil (picos com intensidade próxima de zero são caracterizados por diferentes tons de azul).

Os picos mais intensos na correlação correspondem aos autopicos para os modos mais intensos do espectro Raman, localizados entre 2800-2990 cm^{-1} . Os autopicos devido aos demais modos são muito fracos para serem visualizados, somente alguns picos cruzados síncronos são visíveis. Os picos cruzados identificados surgem da correlação entre os modos no intervalo espectral de 2500-3500 cm^{-1} (Região 2) e destes com os modos no intervalo espectral de 40-1800 cm^{-1} (Região 1). O espectro assíncrono apresenta um número maior de

picos do que o espectro síncrono, principalmente devido ao aumento de resolução que pode ser produzida pela correlação assíncrona, possibilitando que modos sobrepostos, que aparecem como um único pico síncrono, sejam visualizados como vários picos assíncronos. O espectro assíncrono como um todo é sempre menos intenso que o espectro síncrono; neste caso, o espectro síncrono é cerca de 30 vezes mais intenso que o espectro assíncrono.

Picos cruzados intensos nem sempre indicam intensa correlação entre dois modos. Modos intensos, embora pouco correlacionados, tendem a produzir intensos picos cruzados, que podem ser maiores do que aqueles produzidos por picos menos intensos, mas intensamente correlacionados. Por isso, é preciso tomar cuidado ao se fazer afirmações sobre as correlações entre dois modos baseando-se apenas na intensidade absoluta do pico correlacionado.

Nas FIGURAS 6.1.3 e 6.1.4 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, no intervalo espectral entre 40-1800 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência.

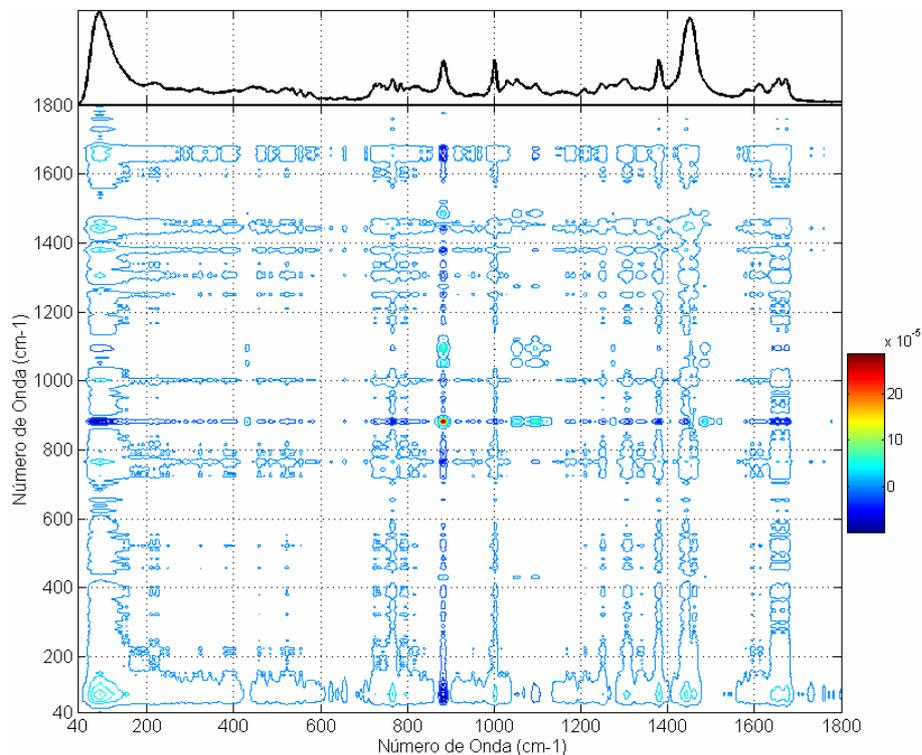


FIGURA 6.1.3 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800 cm^{-1} .

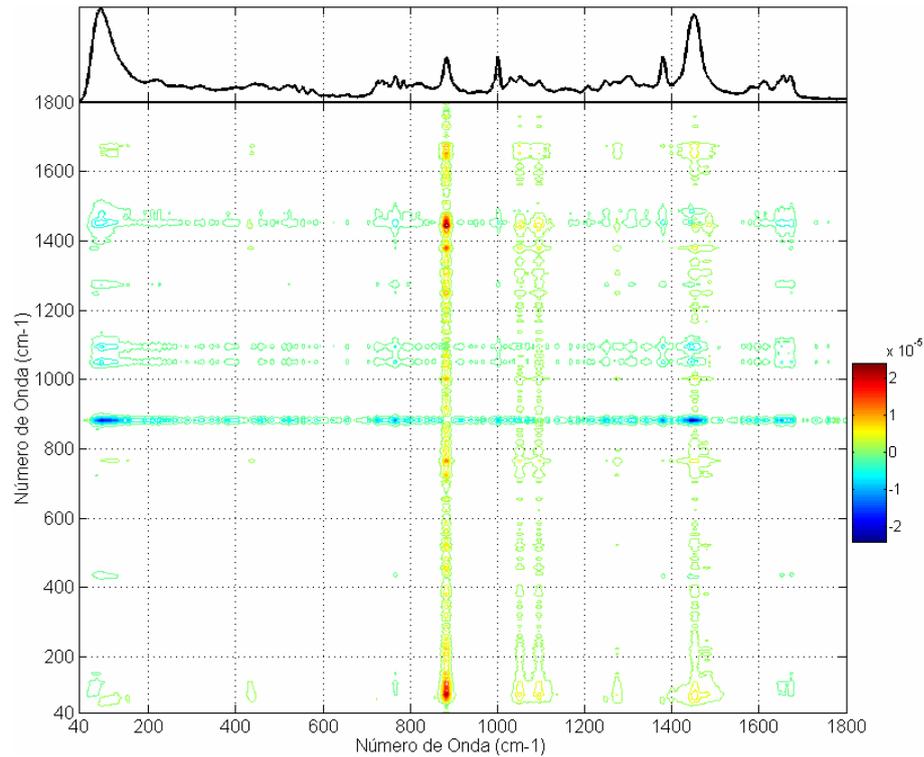


FIGURA 6.1.4 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800 cm^{-1} .

Diminuindo o intervalo espectral, conseguimos identificar um número maior de picos. O autopico mais intenso foi identificado centrado em aproximadamente $(882,0;882,0)\text{cm}^{-1}$, o modo correspondente é o modo que sofre as maiores variações de intensidade quando o teor de Etanol varia na mistura (é nulo no espectro da Gasolina A e é o mais intenso no espectro do Etanol) para a Região 1. Embora seja possível identificar a presença de todos os picos cruzados correspondentes à correlação entre os modos do Etanol, o sinal positivo esperado não pode ser claramente distinguido para todos. Alguns picos cruzados síncronos positivos esperados para a correlação síncrona entre os modos da Gasolina A e para os picos cruzados síncronos negativos entre os modos do Etanol e os modos da Gasolina A puderam ser identificados, mas também não foi possível identificar os sinais para todos.

Nas FIGURAS 6.1.5 e 6.1.6 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, no intervalo espectral entre 2500-3500 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência.

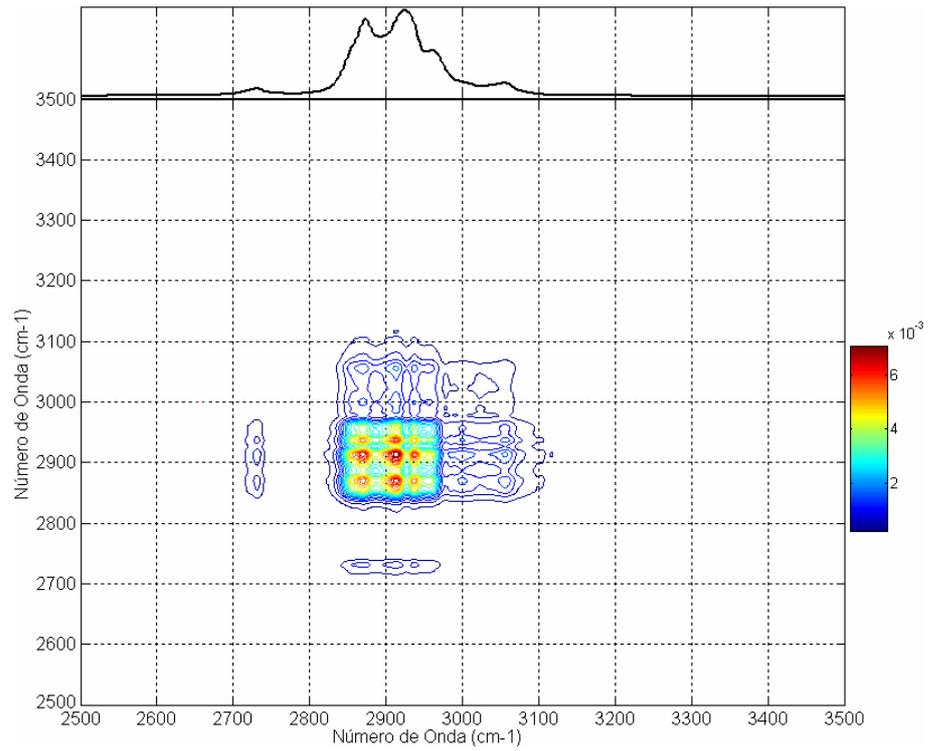


FIGURA 6.1.5 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500cm⁻¹.

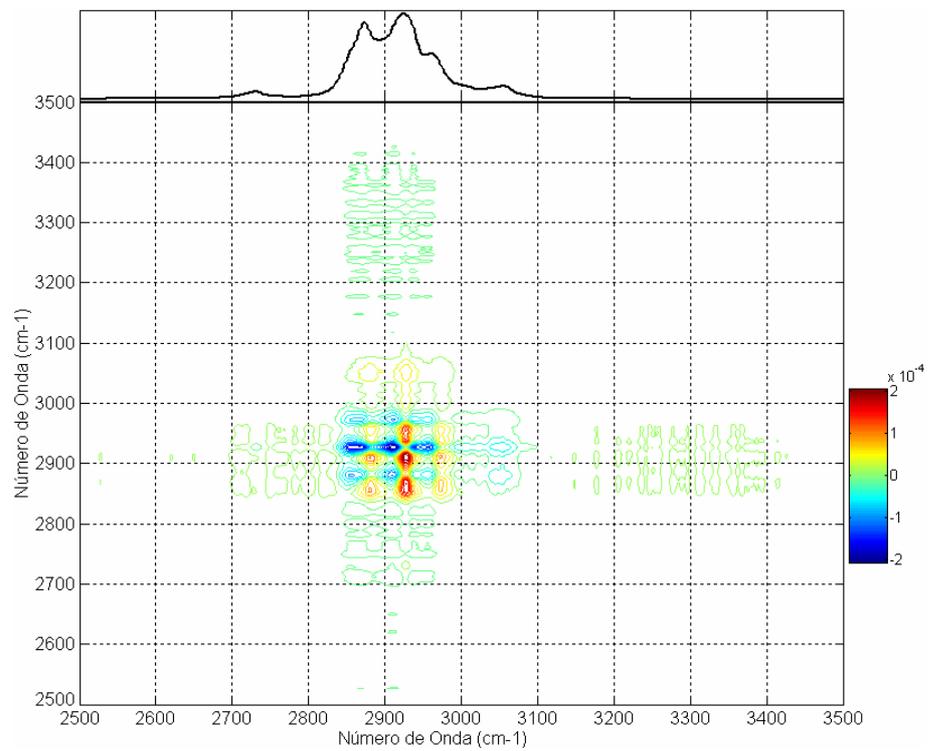


FIGURA 6.1.6 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500cm⁻¹.

Neste caso, a diminuição do intervalo espectral sobre o qual o cálculo da correlação foi realizado não aumentou o número de picos identificados nesta região. O autopic mais intenso foi identificado centrado em aproximadamente $(2913,0;2913,0)\text{cm}^{-1}$. Em 2917cm^{-1} há um modo no espectro da Gasolina A que corresponde ao modo que sofre as maiores variações de intensidade quando o conteúdo de Gasolina A varia na mistura (é nulo no espectro do Etanol e é o mais intenso no espectro da Gasolina A para a Região 2). A barra de cores ao lado das figuras indica a presença de picos síncronos apenas positivos, os picos negativos devem existir, mas não puderam ser resolvidos.

Na prática, para facilitar a interpretação dos espectros de correlação síncrona e assíncrona, aplica-se o método a intervalos espectrais menores, mais próximos às bandas que se deseja analisar, realizando a comparação entre os números de onda no mesmo intervalo espectral ou em intervalos espectrais diferentes.

6.1.1 Interpretação dos Espectros de Correlação 2D Generalizada para os Espectros de Misturas com Gasolina A e Etanol (Grupo 1B) Usando Intervalos Espectrais Iguais.

Uma das mais importantes informações que conseguimos extrair dos espectros de Correlação 2D Generalizada foi o comportamento dos modos Raman de Gasolina A e de adulerante que se encontram num mesmo intervalo espectral. Consideramos um excelente resultado que a aplicação do método ao espectro de amostras tão complexas tenha conseguido fornecer resultados claros sobre a correlação entre os diferentes modos mesmo em intervalos espectrais nos quais ocorrem grandes sobreposições dos modos. Escolhemos apresentar a análise efetuada a pequenos intervalos espectrais que correspondem à extensão das bandas Raman no espectro do Etanol: $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$, $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$, $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$ e $2840\text{-}2990\text{cm}^{-1}$. Utilizamos os espectros originais sem correção de linha de base, sem normalização e tomamos o espectro da Gasolina A como referência. A posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol são indicadas nas figuras por linhas tracejadas.

- Intervalo Espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$

Na FIGURA 6.1.7, apresentamos a comparação dos espectros Raman originais da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

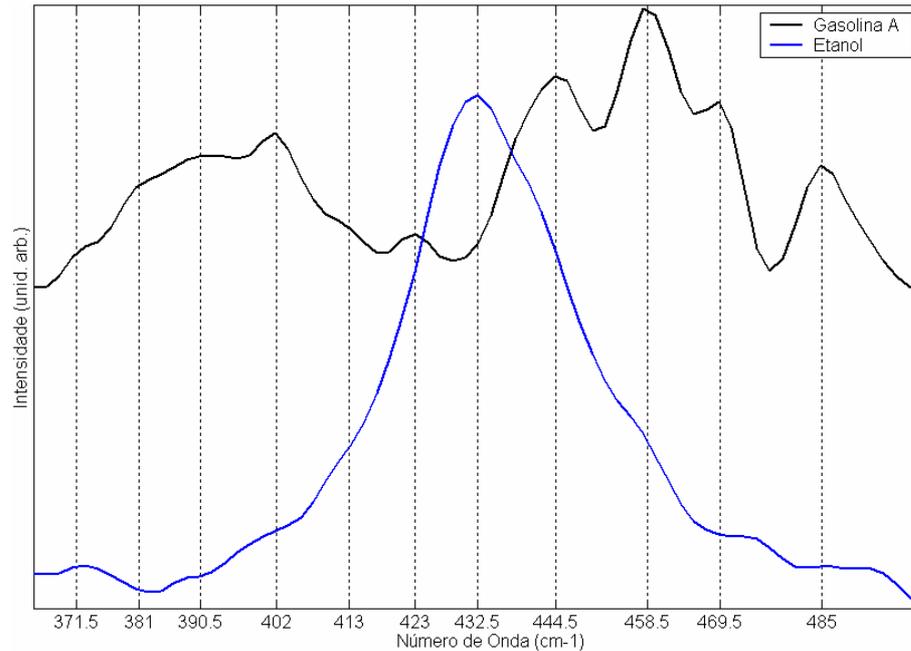


FIGURA 6.1.7 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .

De acordo com os espectros Raman, neste intervalo espectral, o Etanol apresenta uma (1) banda Raman centrada em $432,5\text{cm}^{-1}$ e a Gasolina A apresenta dez (10) bandas Raman centradas em $[371,5\ 381,0\ 390,5\ 402,0\ 413,0\ 423,0\ 444,5\ 458,5\ 469,5\ 485,0]\text{cm}^{-1}$.

Nas FIGURAS 6.1.8 a 6.1.11 são apresentados os espectros síncronos e assíncronos 2D (os espectros médios são apresentados ao topo) e 3D obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, no intervalo espectral entre 365-500 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

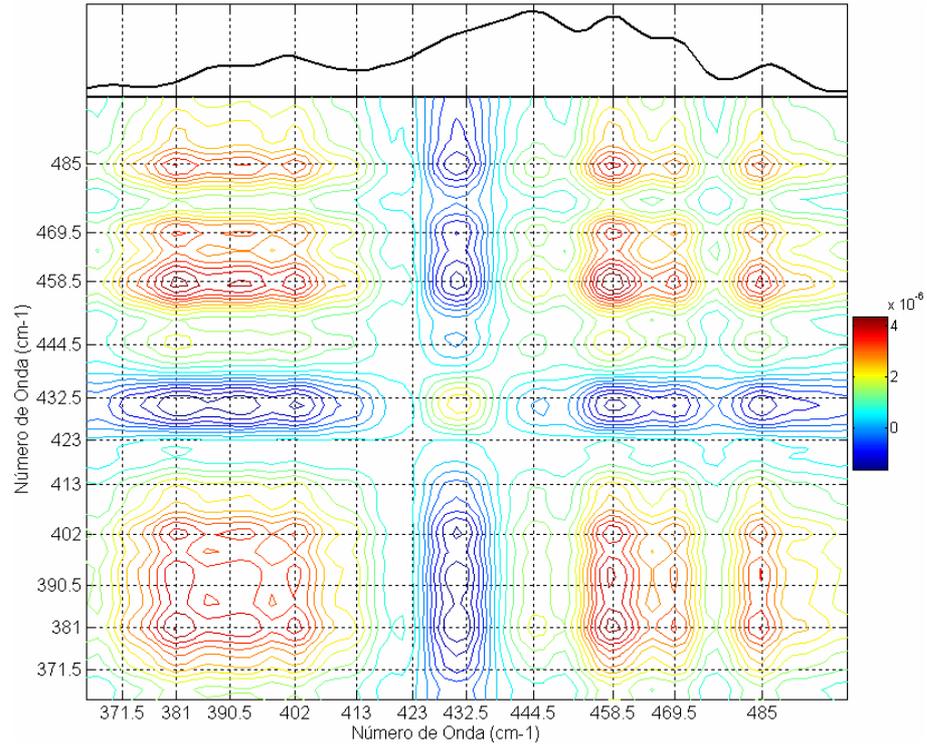


FIGURA 6.1.8 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .

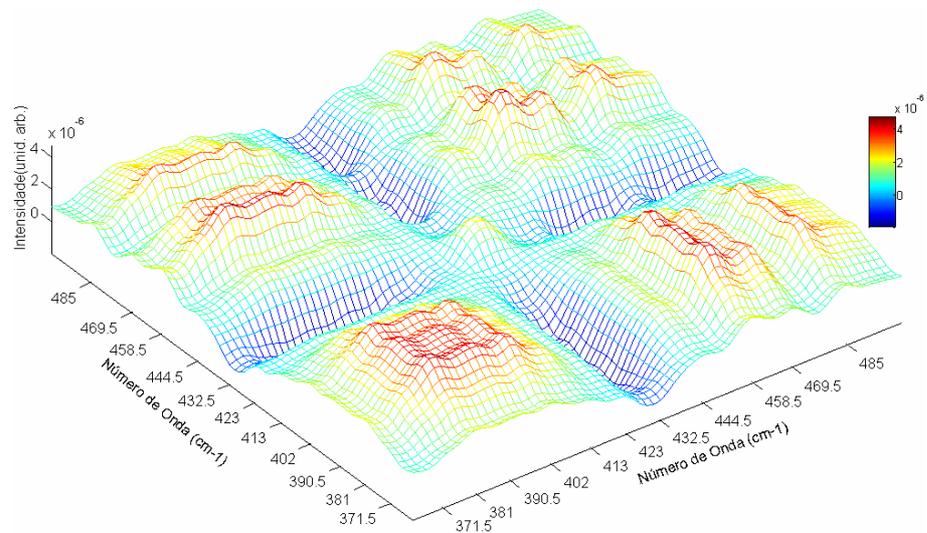


FIGURA 6.1.9 – Espectro Síncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .

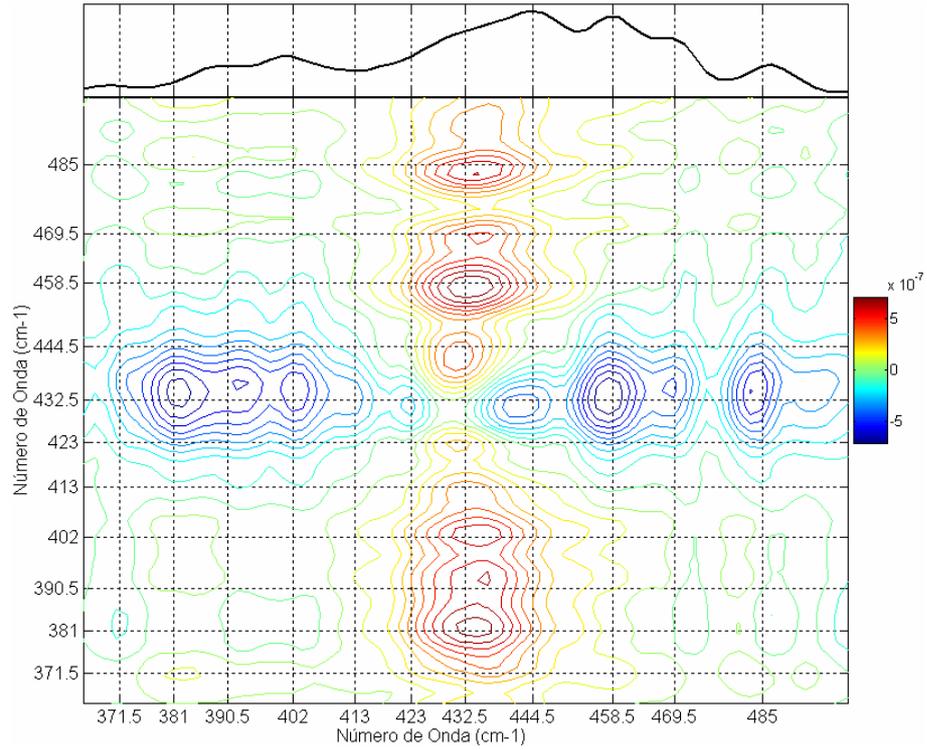


FIGURA 6.1.10 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

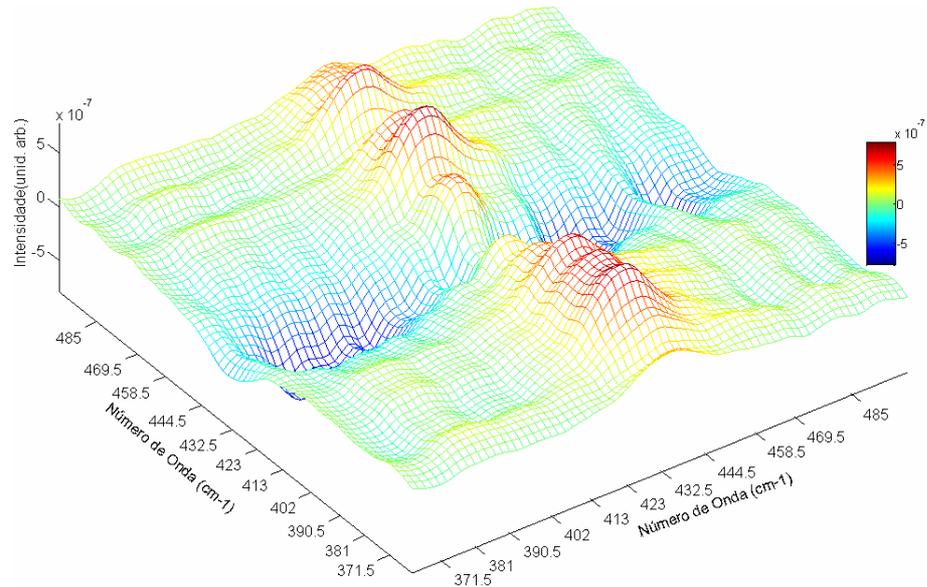


FIGURA 6.1.11 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

Embora, as bandas Raman neste intervalo tenham intensidade muito baixa, o método de Correlação 2D Generalizada consegue resolver a correlação entre os diferentes modos do Etanol e da Gasolina A. Os modos da Gasolina A em $[371,5\ 413,0\ 423,5]\text{cm}^{-1}$ não são resolvidos no espectro síncrono, apenas no espectro assíncrono. Os demais modos são resolvidos em ambos os espectros. O modo do Etanol em $432,5\text{cm}^{-1}$ aparece como um autopicco centrado em $(431,0;431,0)\text{cm}^{-1}$. As correlações síncronas entre este modo em $431,0\text{cm}^{-1}$ e os modos da Gasolina A são sempre negativas, confirmando que o modo do Etanol aumenta enquanto que os demais modos da Gasolina A diminuem com o teor de Etanol na mistura. As correlações assíncronas correspondentes são sempre positivas indicando que os modos da Gasolina A diminuem mais rapidamente que o modo do Etanol aumenta. As correlações síncronas entre modos da Gasolina A são sempre positivas confirmando que todos os modos da Gasolina A diminuem. As correlações assíncronas correspondentes não são nulas para todos os modos. Se as correlações assíncronas fossem nulas, todos os modos neste intervalo se comportariam da mesma maneira, ou seja, seriam influenciados da mesma forma pela variação do teor de Etanol na mistura. Também foi possível a identificação de um outro modo em $492,5\text{cm}^{-1}$ que também diminui (espectro síncrono) com o teor de Etanol de forma semelhante (espectro assíncrono) aos demais modos da Gasolina A.

- Intervalo Espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$

Na FIGURA 6.1.12, apresentamos a comparação dos espectros Raman originais da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

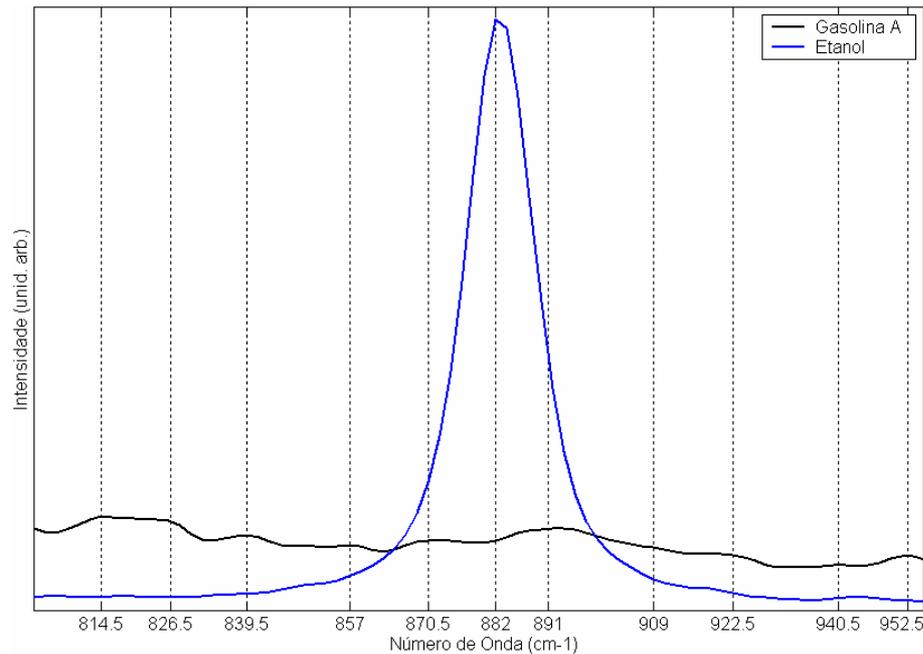


FIGURA 6.1.12 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

De acordo com os espectros Raman, neste intervalo espectral, o Etanol apresenta uma (1) banda Raman centrada em $882,0\text{cm}^{-1}$ e a Gasolina A apresenta dez (10) bandas Raman centradas em $[814,5\ 826,5\ 839,5\ 857,0\ 870,5\ 891,0\ 909,0\ 922,5\ 940,5\ 952,5]\text{cm}^{-1}$.

Este modo do Etanol é o mais intenso na Região 1 e é o que melhor caracteriza a presença de Etanol nas diferentes misturas que estudamos.

Nas FIGURAS 6.1.13 a 6.1.16, são apresentados os espectros síncronos e assíncronos 2D (os espectros médios são apresentados ao topo) e 3D obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, no intervalo espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

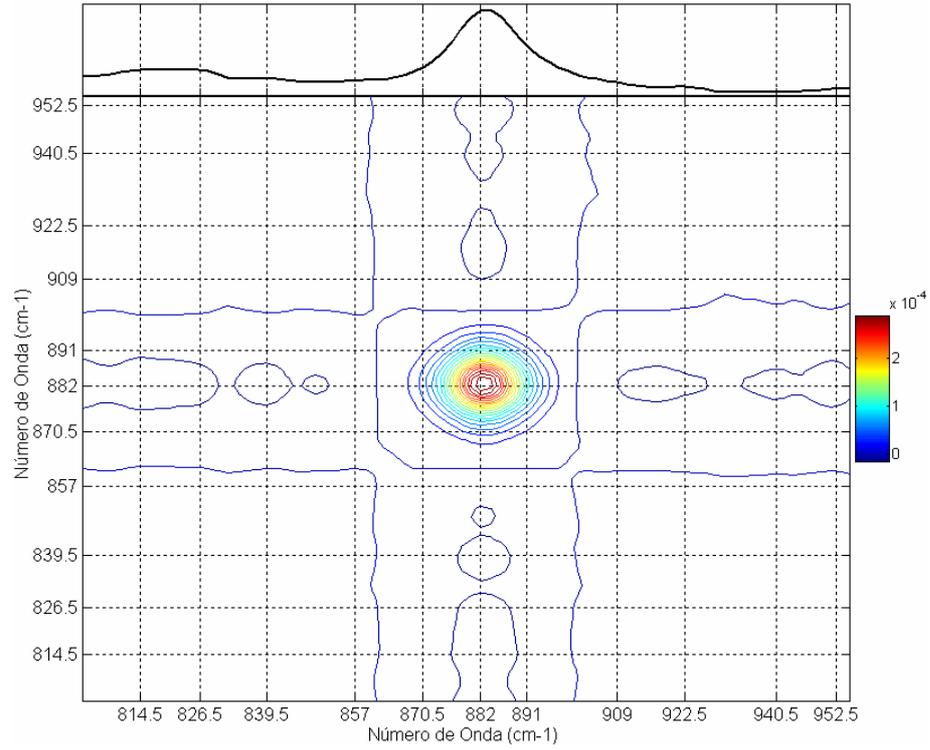


FIGURA 6.1.13 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

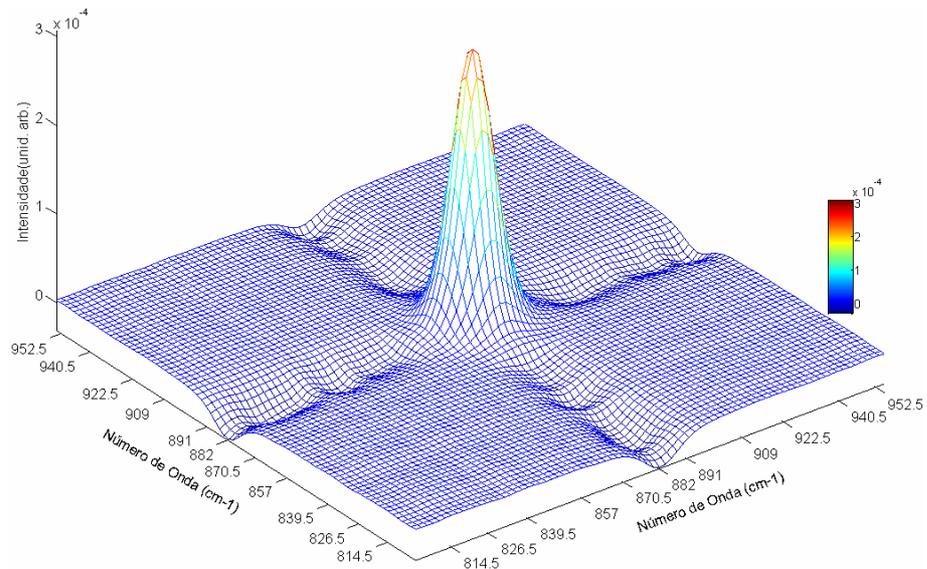


FIGURA 6.1.14 – Espectro Síncrono 3D. Misturas da Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

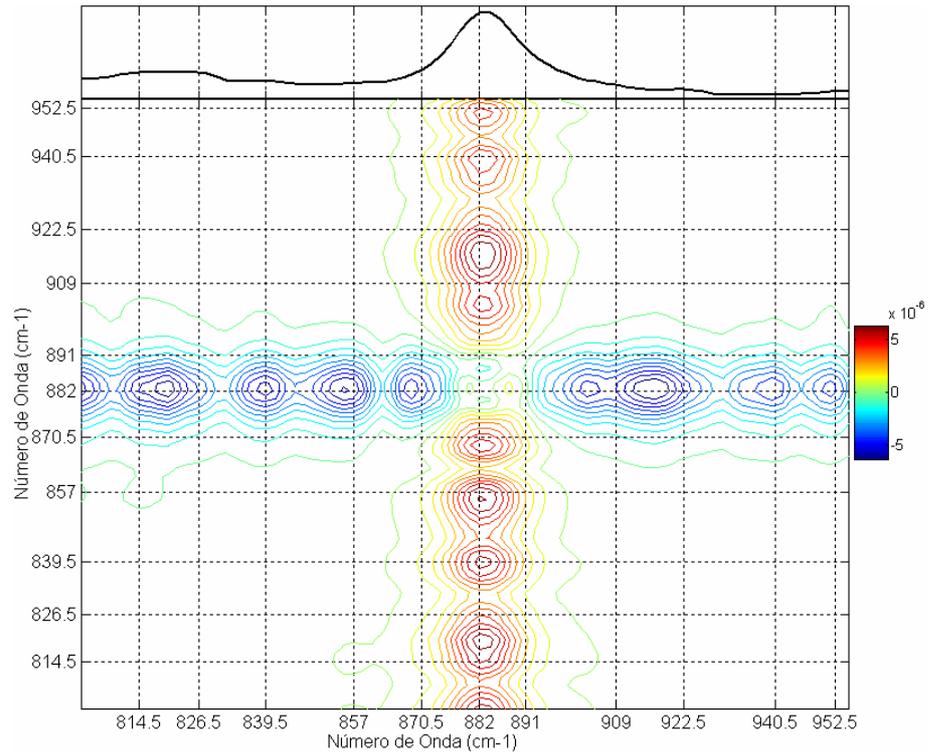


FIGURA 6.1.15 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

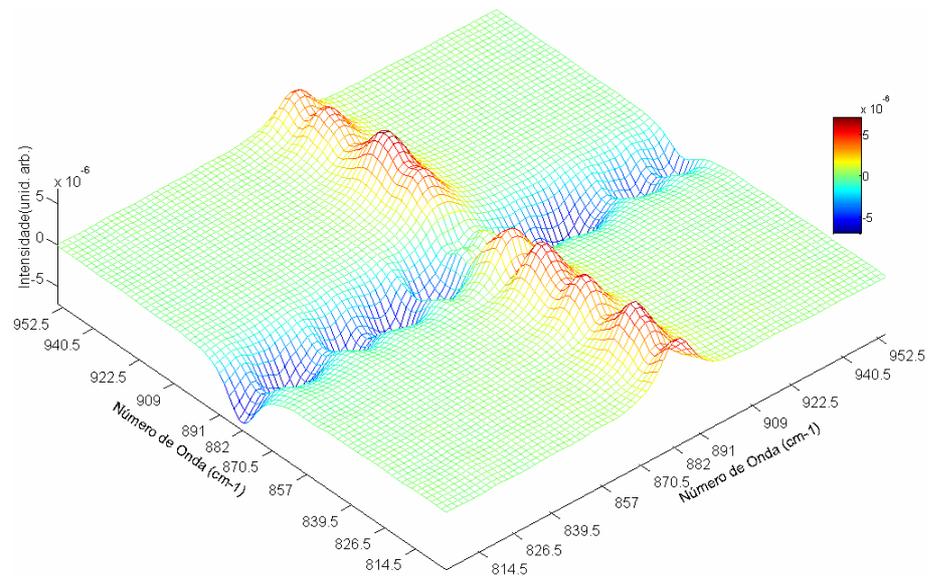


FIGURA 6.1.16 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

No espectro síncrono, observamos um intenso e amplo autotopo centrado em $(882,5;882,5)\text{cm}^{-1}$ que abrange a região entre $867\text{-}898\text{cm}^{-1}$. Nesta região, no espectro assíncrono, são resolvidos os modos em $[868,5\ 880,0\ 882,5\ 888,0]\text{cm}^{-1}$ e parte do modo em $903,5\text{cm}^{-1}$. Como estes modos não puderam ser resolvidos no espectro síncrono, o método não permite que se afirme a quem correspondem (Etanol ou Gasolina A). Embora, não sejam devidamente resolvidos, os sinais da correlação síncrona entre o modo em $882,5\text{cm}^{-1}$ e os demais modos são sempre negativos, indicando que o modo do Etanol aumenta enquanto que os demais modos da Gasolina A diminuem com o teor de Etanol na mistura. As correlações assíncronas correspondentes são positivas (exceto para os modos em $880,0\text{cm}^{-1}$ e $888,0\text{cm}^{-1}$), indicando que os modos da Gasolina A diminuem mais rapidamente que o modo do Etanol aumenta. Os sinais das correlações síncronas e assíncronas entre modos da Gasolina A não puderam ser identificados.

- Intervalo Espectral entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$

Na FIGURA 6.1.17, apresentamos a comparação dos espectros Raman originais da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

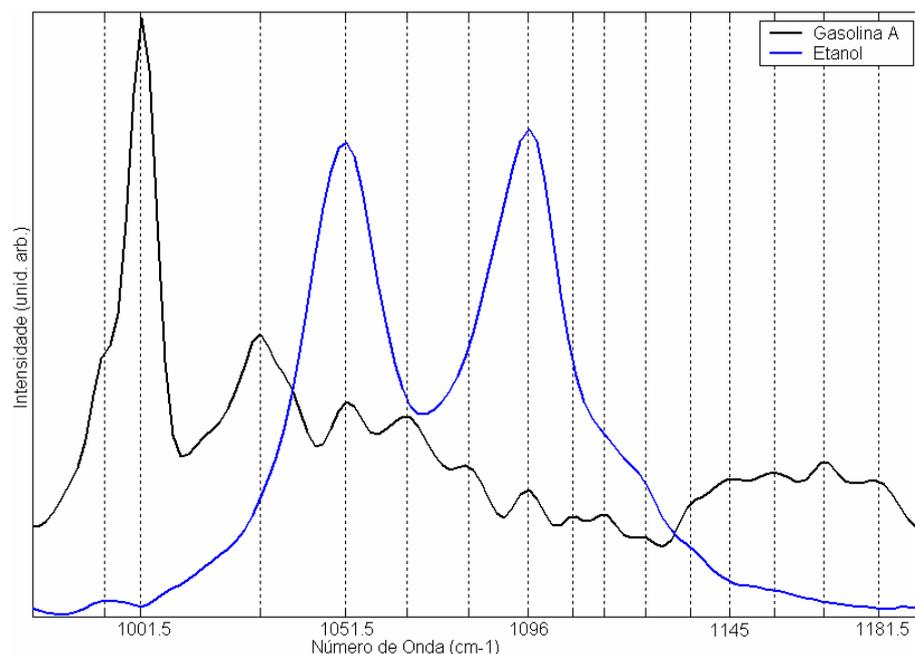


FIGURA 6.1.17 – Espectros Raman originais da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$.

De acordo com os espectros Raman, neste intervalo espectral, o Etanol apresenta duas (2) bandas Raman e um (1) ombro centrados em $[1051,5 \ 1096,0 \ 1124,5]\text{cm}^{-1}$, respectivamente, e a Gasolina A apresenta quinze (15) bandas Raman centradas em $[992,5 \ 1001,5 \ 1030,5 \ 1051,5 \ 1066,5 \ 1081,5 \ 1096,0 \ 1107,0 \ 1114,5 \ 1124,5 \ 1135,5 \ 1145,0 \ 1156,0 \ 1168,0 \ 1181,5]\text{cm}^{-1}$.

Nas FIGURAS 6.1.18 a 6.1.21, são apresentados os espectros síncronos e assíncronos 2D (os espectros médios são apresentados ao topo) e 3D obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, no intervalo espectral entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

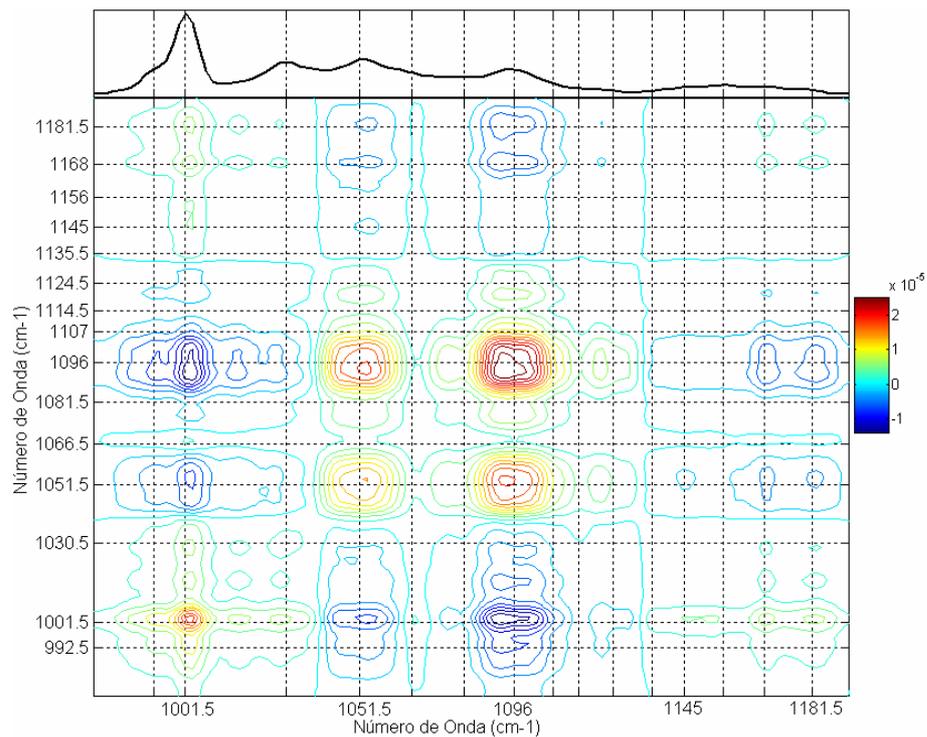


FIGURA 6.1.18 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$.

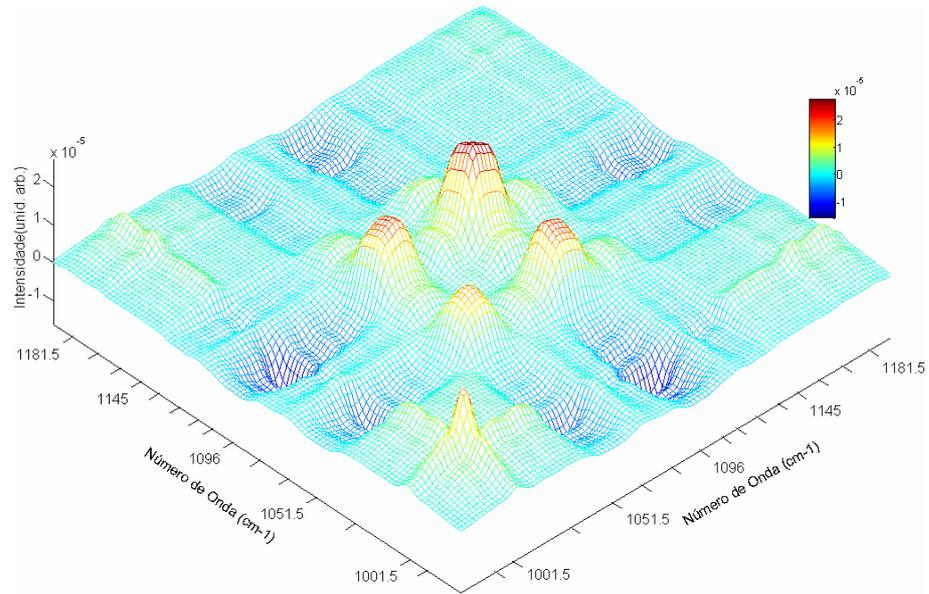


FIGURA 6.1.19 – Espectro Síncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm⁻¹.

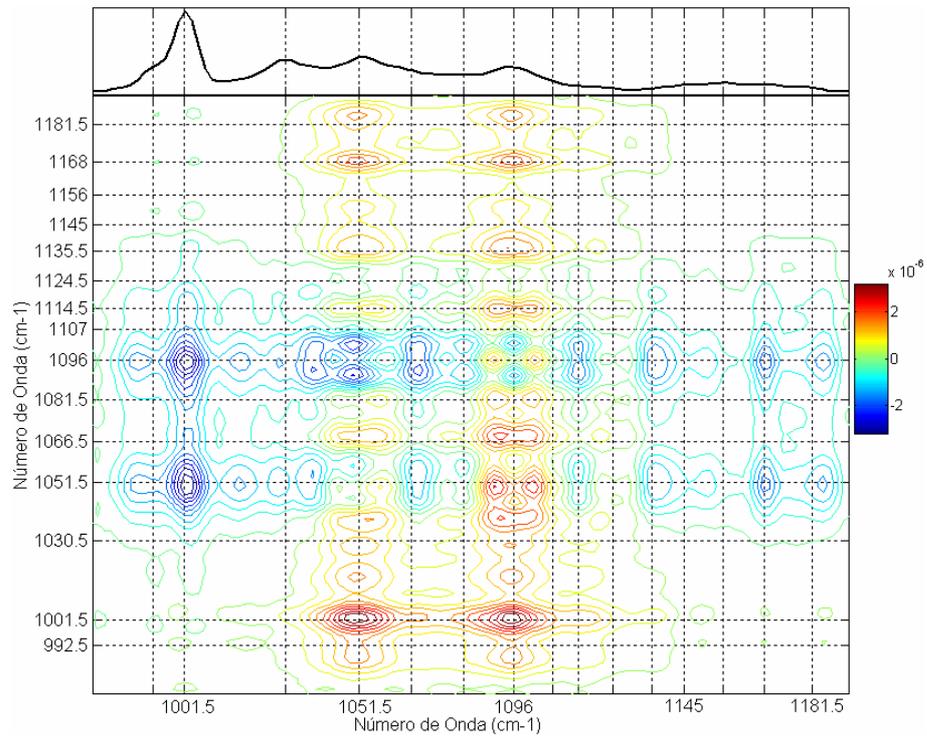


FIGURA 6.1.20 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm⁻¹.

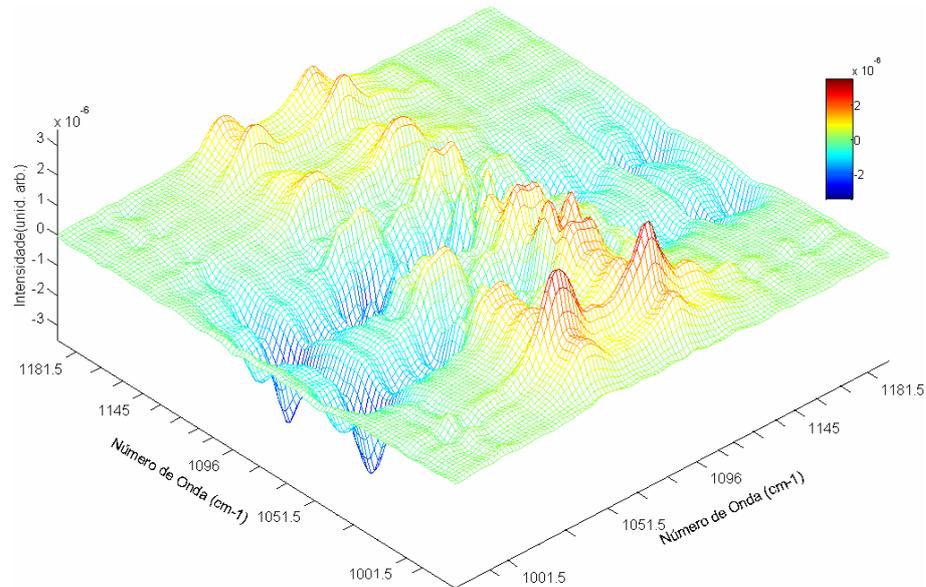


FIGURA 6.1.21 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

No espectro síncrono, os sinais negativos da correlação entre o modo da Gasolina A em $1001,5\text{cm}^{-1}$ e os modos na região entre $1040\text{-}1133\text{cm}^{-1}$ indicam que os modos nesta região, considerados como um todo, aumentam com o teor de Etanol (diminuição do teor de Gasolina A) na mistura. As correlações assíncronas correspondentes são negativas, indicando que o modo da Gasolina A diminui mais rapidamente do que estes modos aumentam. O autopico centrado em $(1051,5;1051,5)\text{cm}^{-1}$ é resolvido em 4 picos assíncronos que permitem a identificação dos modos correspondentes em $[1046,0\ 1049,5\ 1057,5]\text{cm}^{-1}$. O autopico centrado em $(1096,0;1096,0)\text{cm}^{-1}$ é resolvido em 4 picos assíncronos que permitem a identificação dos modos correspondentes em $[1090,5\ 1096,0\ 1102,0]\text{cm}^{-1}$. Os sinais da correlação síncrona entre modos nas regiões entre $975\text{-}1040\text{cm}^{-1}$ e modos nas regiões entre $1133\text{-}1192\text{cm}^{-1}$ são sempre positivos indicando que os modos nestas regiões, considerados como um todo, diminuem. As correlações assíncronas correspondentes são negativas, quase nulas, indicando que os modos na segunda região diminuem um pouco mais rapidamente. O espectro síncrono resolve o modo da Gasolina A em $1066,5\text{cm}^{-1}$ através da identificação do sinal positivo de sua correlação com o modo da Gasolina A em $1001,5\text{cm}^{-1}$. Os sinais da correlação assíncrona entre os modos em $[1051,5\ 1096,0\ 1124,5]\text{cm}^{-1}$ e os demais modos da Gasolina A são sempre positivos. Podemos interpretar, somente para aqueles modos cuja respectiva correlação síncrona pode ser identificada como sendo negativa, que tais modos da Gasolina A diminuem mais rapidamente que os modos em $[1051,5\ 1096,0\ 1124,5]\text{cm}^{-1}$ aumentam.

A correlação assíncrona entre os modos em $1051,5\text{cm}^{-1}$ e $1096,0\text{cm}^{-1}$ é negativa e

corresponde a uma correlação síncrona positiva; portanto, podemos interpretar que o modo em $1096,0\text{cm}^{-1}$ aumenta primeiro que o modo em $1051,5\text{cm}^{-1}$. Os sinais das correlações entre o modo em $1124,5\text{cm}^{-1}$ e os modos $1051,5\text{cm}^{-1}$ e $1096,0\text{cm}^{-1}$ não pode ser devidamente identificada.

- Intervalo Espectral entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$

Na FIGURA 6.1.22, apresentamos a comparação dos espectros Raman originais da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B) entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

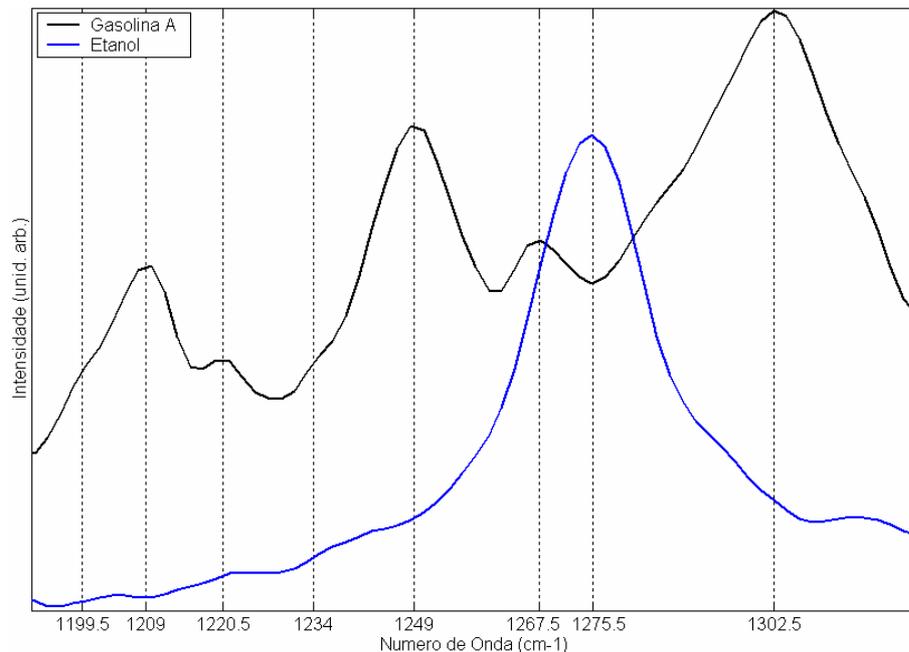


FIGURA 6.1.22 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$.

De acordo com os espectros Raman, neste intervalo espectral, o Etanol apresenta uma (1) banda Raman centrada em $1275,5\text{cm}^{-1}$ e a Gasolina A apresenta sete (7) bandas Raman centradas em $[1199,5\ 1209,0\ 1220,5\ 1234,0\ 1249,0\ 1267,5\ 1302,5]\text{cm}^{-1}$.

Nas FIGURAS 6.1.23 a 6.1.26, são apresentados os espectros síncronos e assíncronos 2D (os espectros médios são apresentados ao topo) e 3D obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, no intervalo espectral entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

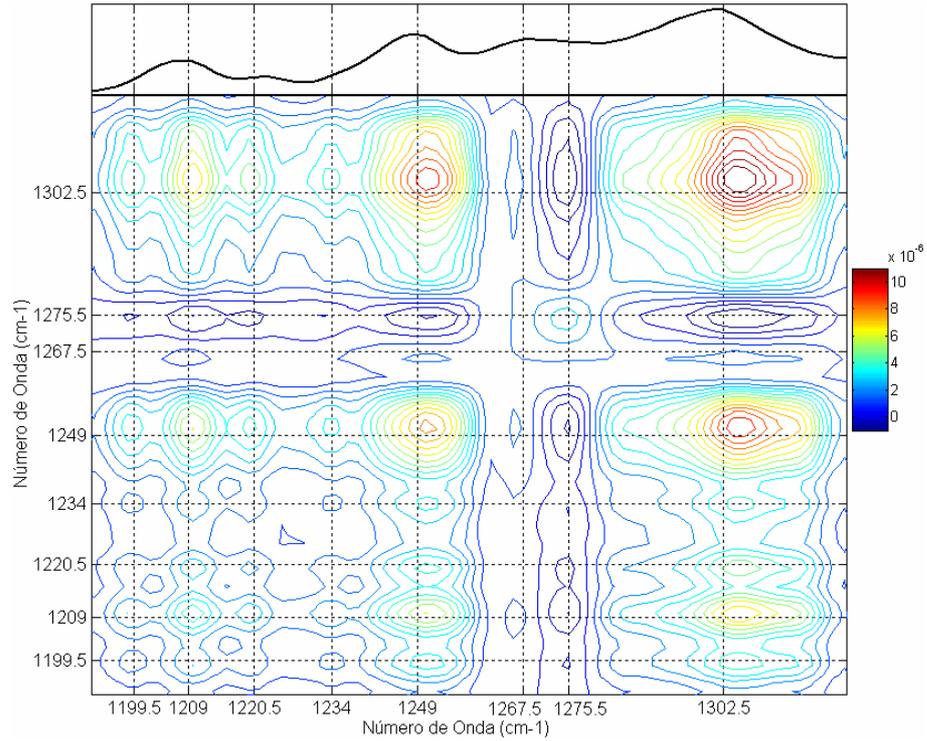


FIGURA 6.1.23 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm⁻¹.

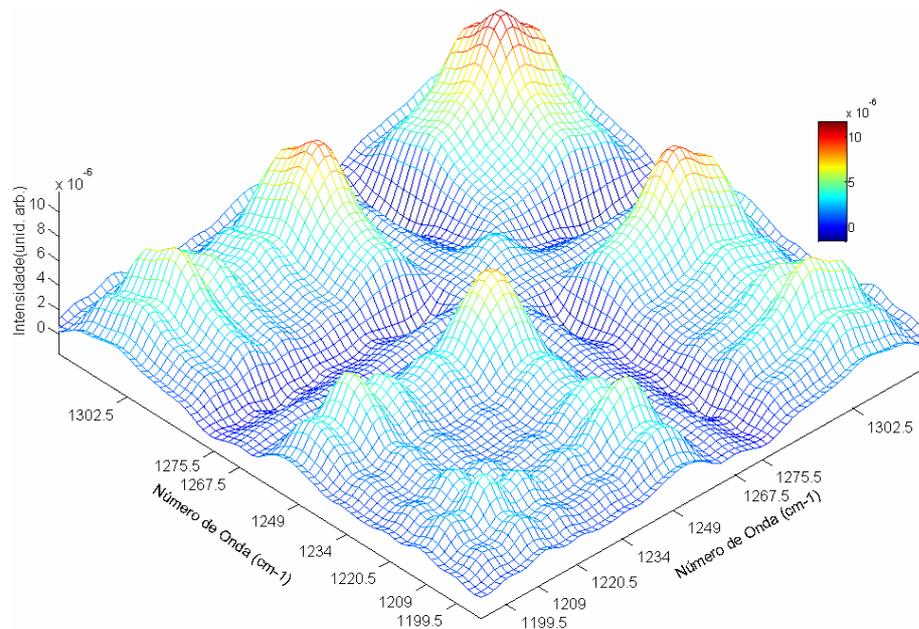


FIGURA 6.1.24 – Espectro Síncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm⁻¹.

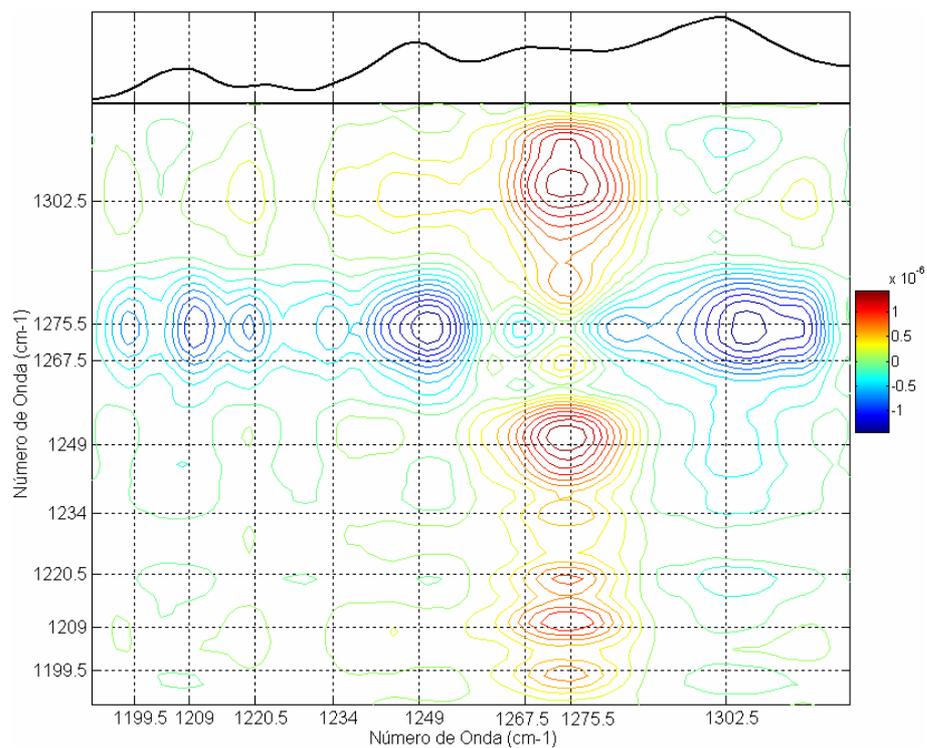


FIGURA 6.1.25 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

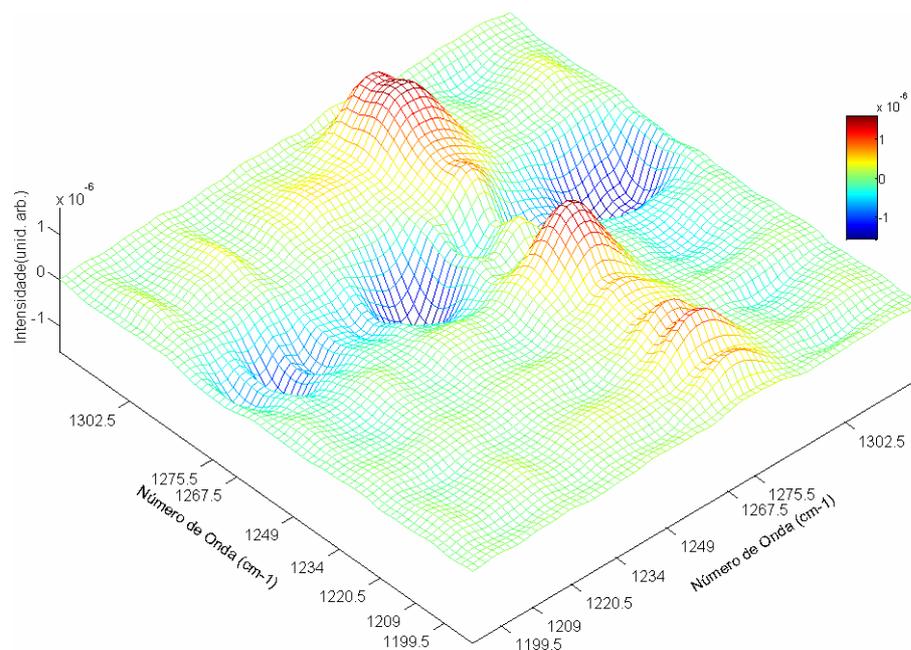


FIGURA 6.1.26 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

O modo do Etanol pode ser identificado pela presença de um autopico centrado em $(1275,5;1275,5)\text{cm}^{-1}$ e por sua correlação síncrona negativa com os modos da Gasolina A (exceto para a correlação síncrona com o modo em $1267,5\text{cm}^{-1}$ cujo sinal não pode ser identificado). As correlações assíncronas são positivas, indicando que os modos da Gasolina A diminuem mais rapidamente que o modo do Etanol aumenta. O modo da Gasolina A em $1267,5\text{cm}^{-1}$ pode ser identificado por sua correlação positiva com os demais modos da Gasolina A. No espectro assíncrono foi possível identificar, na região do autopico centrado em $(1275,5;1275,5)\text{cm}^{-1}$, três picos que permitem a identificação dos modos correspondentes em $[1262,0\ 1267,0\ 1274,5]\text{cm}^{-1}$.

- Intervalo Espectral entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$

Na FIGURA 6.1.27, apresentamos a comparação dos espectros Raman originais da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

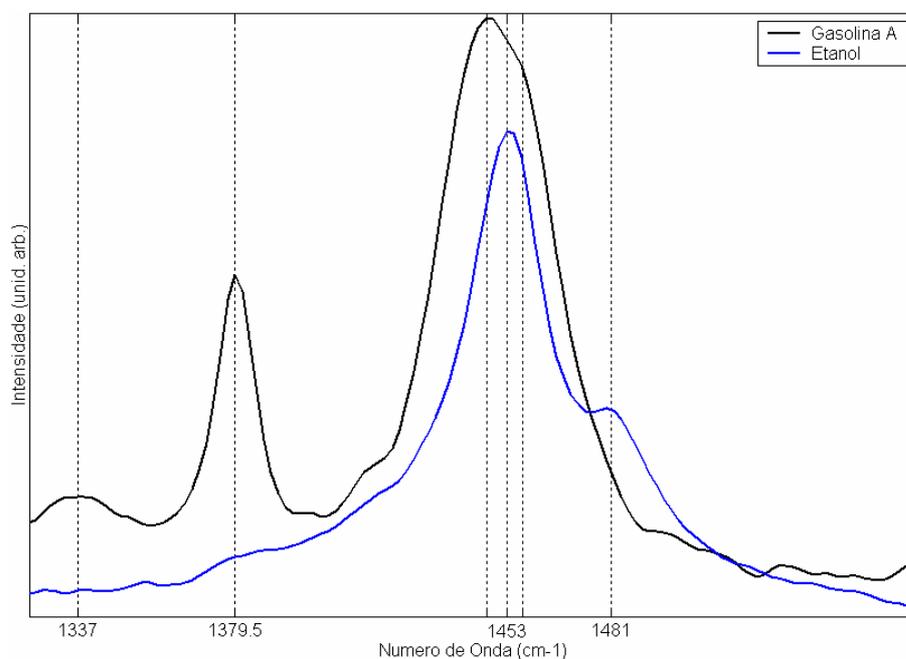


FIGURA 6.1.27 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$.

De acordo com os espectros Raman, neste intervalo espectral, o Etanol apresenta uma (1) banda Raman e um (1) ombro centrados em $1453,0\text{cm}^{-1}$ e $1481,0\text{cm}^{-1}$, respectivamente, e a Gasolina A apresenta quatro (4) bandas Raman centradas em $[1337,0\ 1379,5\ 1447,5\ 1457,0]\text{cm}^{-1}$.

Nas FIGURAS 6.1.28 a 6.1.31, são apresentados os espectros síncronos e assíncronos 2D (os espectros médios são apresentados ao topo) e 3D obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, no intervalo espectral entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

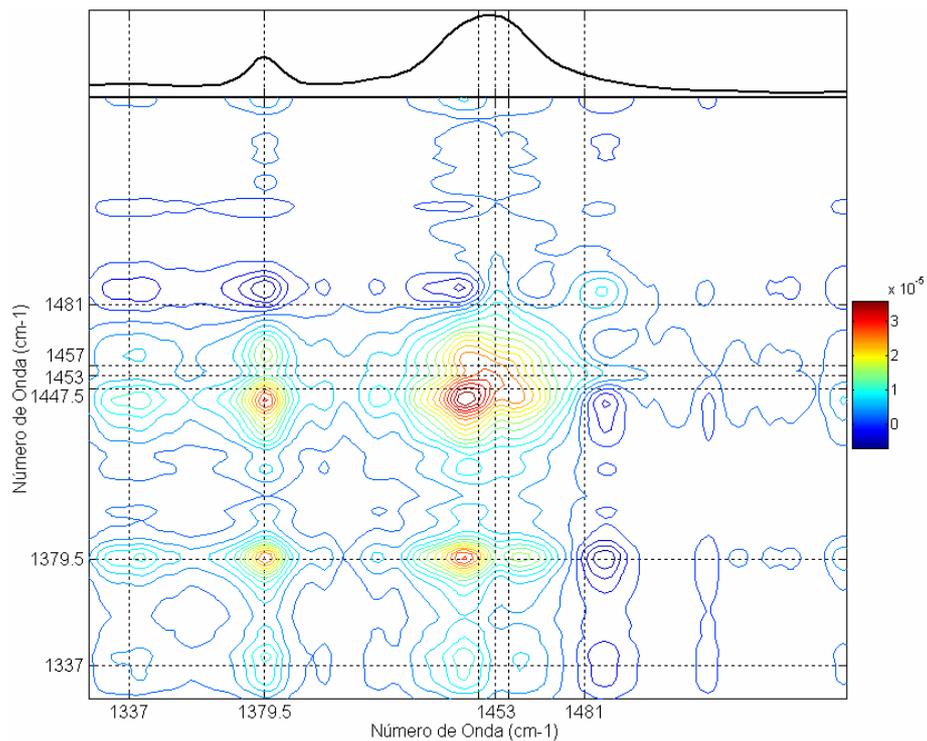


FIGURA 6.1.28 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$.

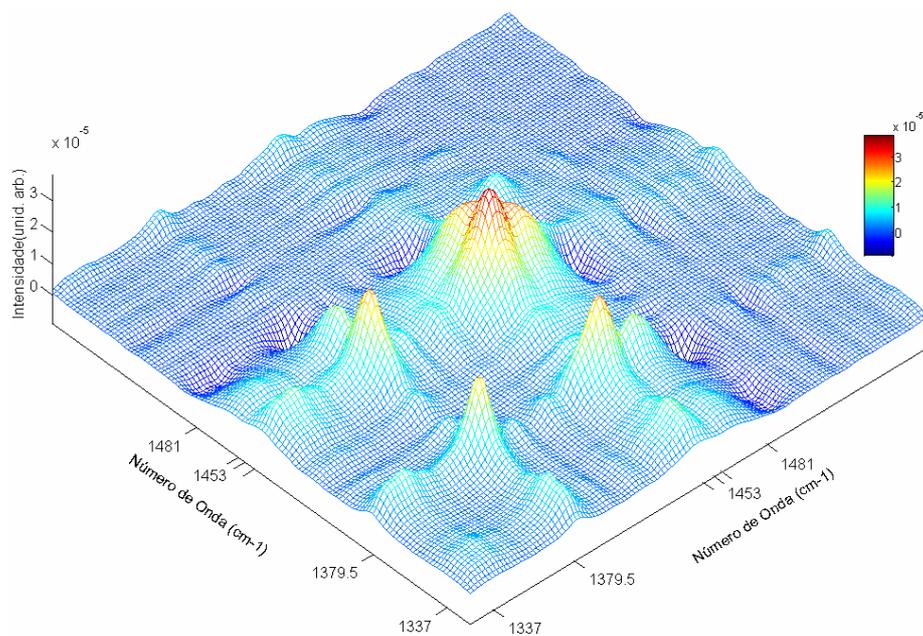


FIGURA 6.1.29 – Espectro Síncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm⁻¹.

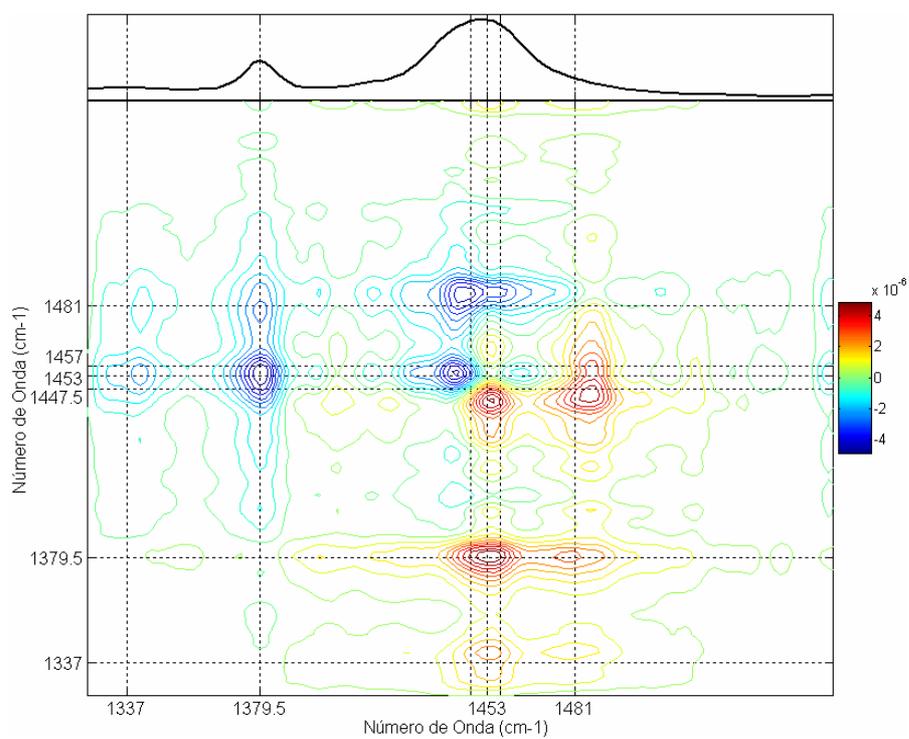


FIGURA 6.1.30 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm⁻¹.

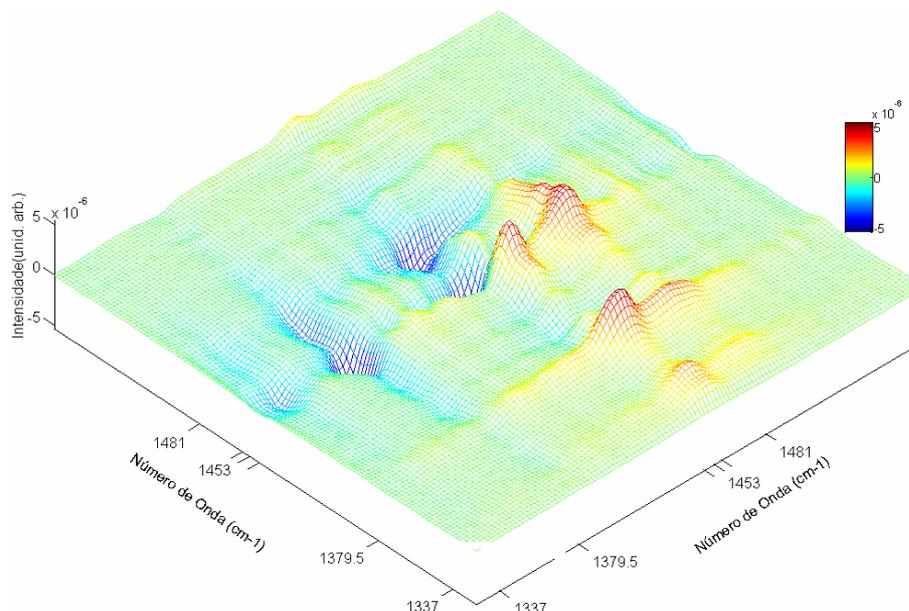


FIGURA 6.1.31 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

Os sinais negativos da correlação síncrona entre o modo em $1486,5\text{cm}^{-1}$ e os diferentes modos da Gasolina A indicam que o mesmo pode ser interpretado como o modo do Etanol em $1481,0\text{cm}^{-1}$. O autopico entre $1425\text{-}1473\text{cm}^{-1}$ é resolvido em três modos assíncronos em $[1442,5\ 1454,0\ 1463,5]\text{cm}^{-1}$. Estes modos também são observados no espectro síncrono por suas correlações com outros modos. Os modos em $1442,5\text{cm}^{-1}$ e $1463,5\text{cm}^{-1}$ são interpretados como modos da Gasolina A, pois, apresentam correlação síncrona positiva com modos da Gasolina A e negativa com o modo em $1486,5\text{cm}^{-1}$. O modo em $1454,0\text{cm}^{-1}$ pode ser interpretado como modo do Etanol devido sua correlação positiva com o modo em $1486,5\text{cm}^{-1}$. O sinal da correlação síncrona com um modo em $1520,0\text{cm}^{-1}$, positivo em relação ao modo em $1486,5\text{cm}^{-1}$ e negativo em relação a modos da Gasolina A, indicam que o mesmo possa ser outro modo do Etanol. Os sinais da correlação assíncrona entre os modos do Etanol (inclusive para o modo em $1520,0\text{cm}^{-1}$) e os modos da Gasolina A são positivos, indicando que os modos da Gasolina A diminuem mais rapidamente que os modos do Etanol aumentam. Os picos cruzados assíncronos centrados em $(1454,0;1486,5)\text{cm}^{-1}$, $(1454,0;1520,0)\text{cm}^{-1}$ são negativos e o $(1486,5;1520,0)\text{cm}^{-1}$ é nulo, podemos interpretar que o modo em $1520,0\text{cm}^{-1}$ aumenta à mesma taxa que o modo em $1486,5\text{cm}^{-1}$ e que juntos aumentam mais rapidamente que o modo em $1454,0\text{cm}^{-1}$.

- Intervalo Espectral entre $2840\text{-}2990\text{cm}^{-1}$

Na FIGURA 6.1.32, apresentamos a comparação dos espectros Raman originais da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre $2840\text{-}2990\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e

sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

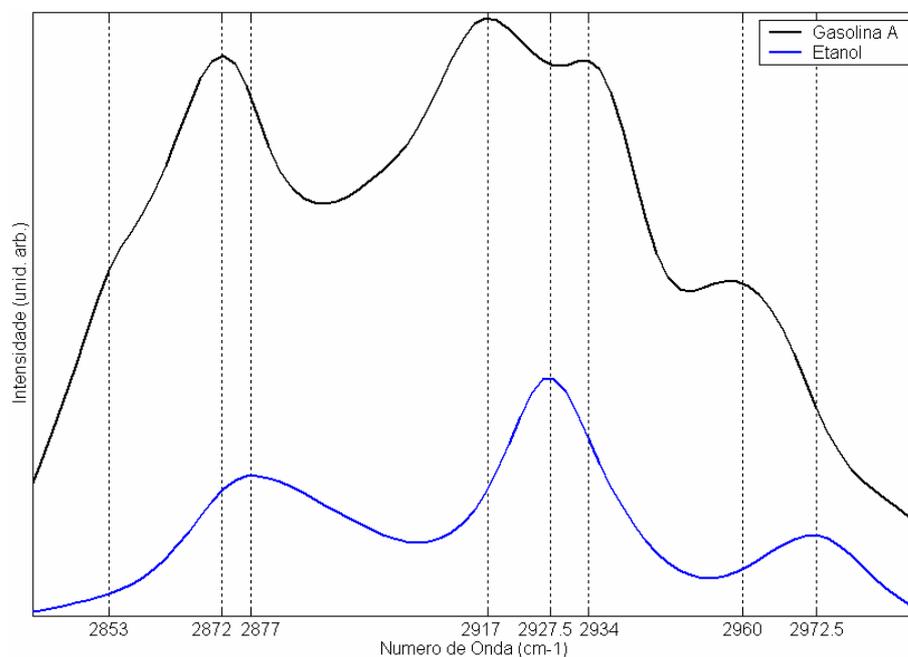


FIGURA 6.1.32 – Espectros Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

De acordo com os espectros Raman, neste intervalo espectral, o Etanol apresenta três (3) bandas Raman centradas em [2877,0 2927,5 2972,5] cm^{-1} e a Gasolina A apresenta cinco (5) bandas Raman centradas em [2853,0 2872,0 2917,0 2934,0 2960,0] cm^{-1} .

Nas FIGURAS 6.1.33 a 6.1.36, são apresentados os espectros síncronos e assíncronos 2D (os espectros médios são apresentados ao topo) e 3D obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, no intervalo espectral entre 2840-2990 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

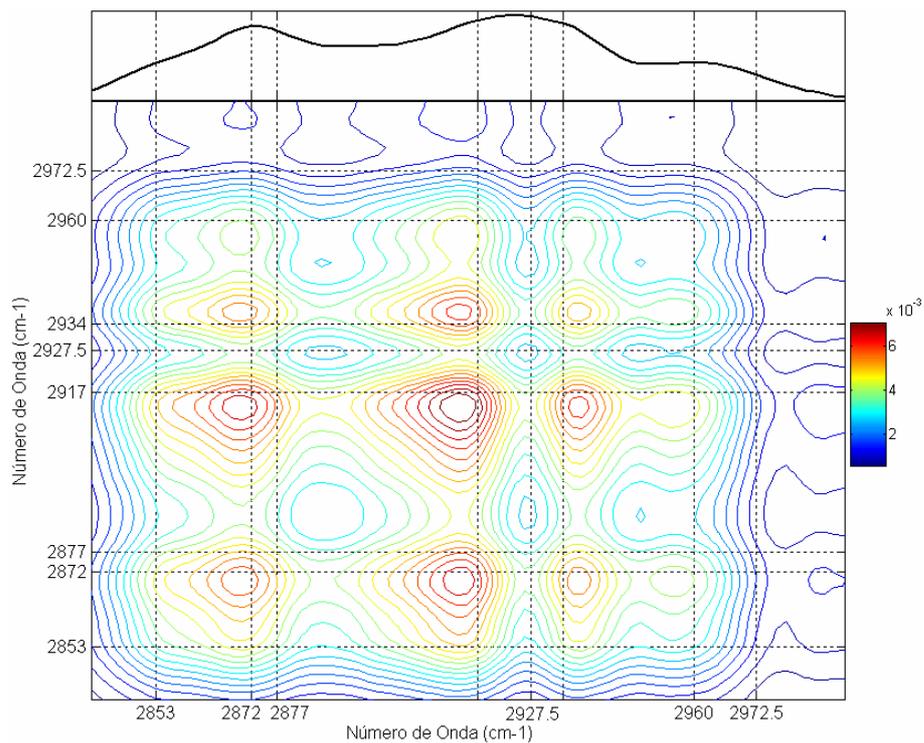


FIGURA 6.1.33 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

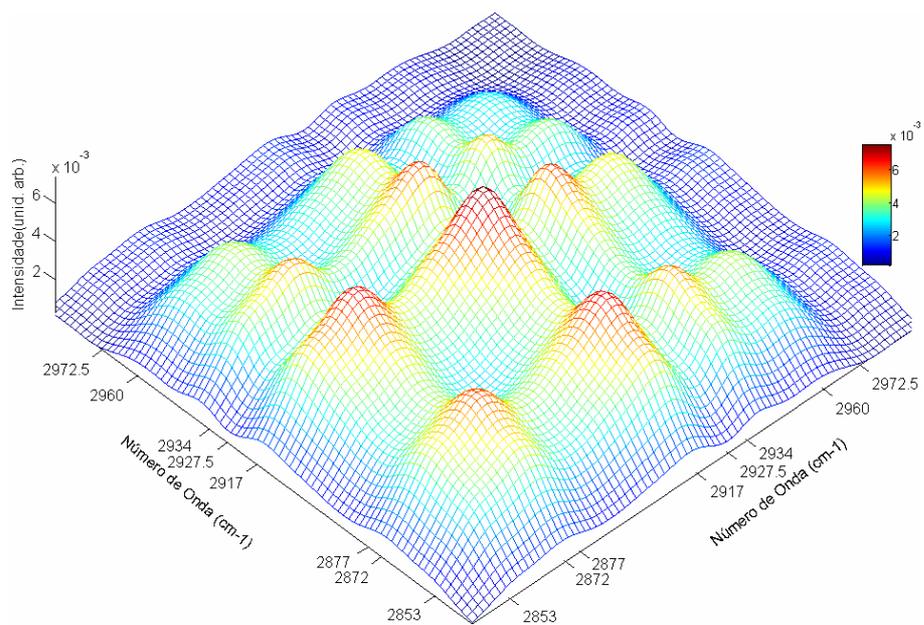


FIGURA 6.1.34 – Espectro Síncrono 3D. Misturas da Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

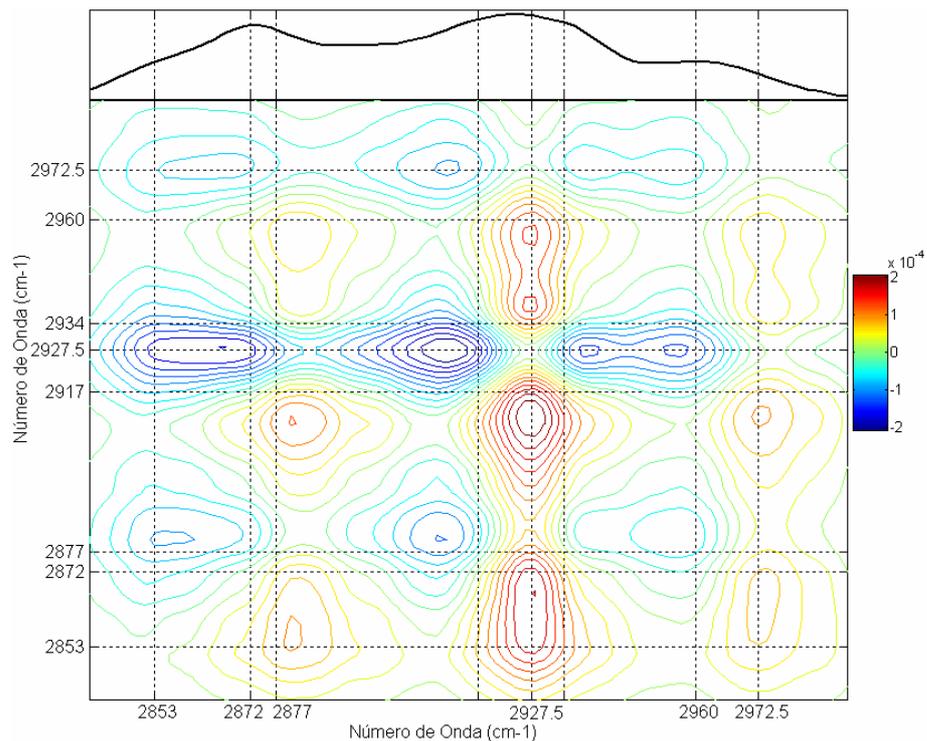


FIGURA 6.1.35 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

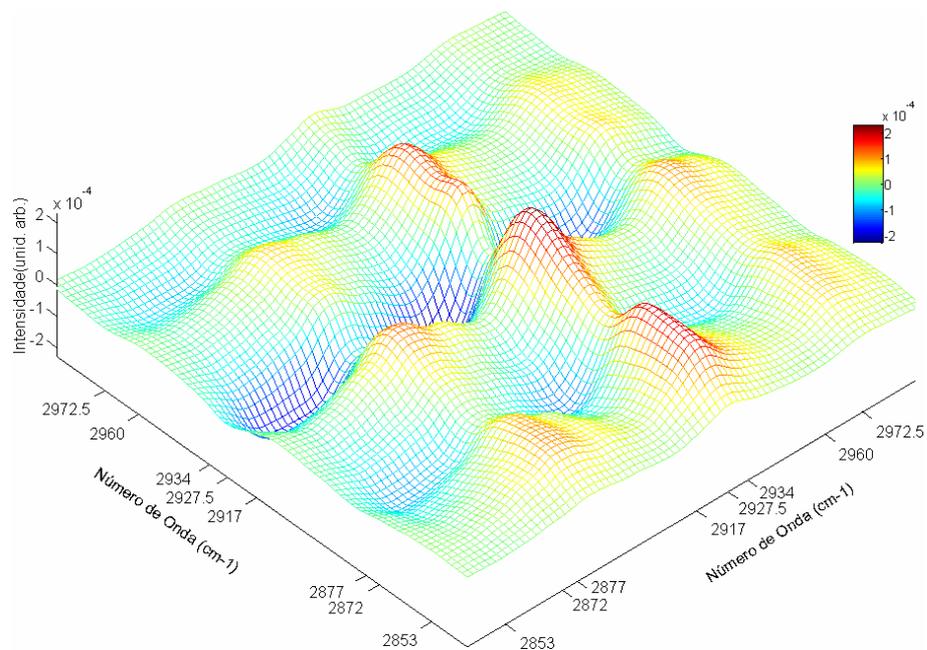


FIGURA 6.1.36 – Espectro Assíncrono 3D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

No espectro síncrono, observamos os autopicos dos modos em [2870,0 2913,0 2937,0 2956,0]cm⁻¹ e as respectivas correlações cruzadas. No espectro assíncrono, estes 4 modos são resolvidos nos modos [2856,0 2866,0 2880,0 2910,0 2928,0 2939,0 2956,0 2973,0]cm⁻¹ que fazem correspondência aos modos do Etanol e Gasolina A neste intervalo, mas, cuja identificação não pode ser confirmada pelos espectros síncronos.

6.1.2 Interpretação dos Espectros de Correlação 2D Generalizada para os Espectros de Misturas com Gasolina A e Etanol (Grupo 1B) Usando Intervalos Espectrais Diferentes.

Aplica-se o método de Correlação 2D Generalizada a intervalos espectrais diferentes quando se deseja identificar a correlação entre modos separados por uma certa distância de números de ondas. Dessa forma, é possível diminuir o tempo de processamento dos dados e melhorar a resolução dos espectros síncronos e assíncronos. Com o objetivo de exemplificar o tipo de análise realizada quando aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada a intervalos espectrais diferentes, apresentamos os resultados obtidos entre os intervalos espectrais nos quais há modos Raman no espectro do Etanol. Escolhemos apresentar as correlações entre o intervalo espectral 803-955cm⁻¹ e os demais: 365-500cm⁻¹, 975-1192cm⁻¹, 1192-1324cm⁻¹, 1324-1564cm⁻¹ e 2840-2990cm⁻¹.

- Entre os Intervalos Espectrais 803-955cm⁻¹ e 365-500cm⁻¹

Nas FIGURAS 6.1.37 e 6.1.38 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada entre os intervalos espectrais 803-955cm⁻¹ e 365-500cm⁻¹, sem correção de linha de base e normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

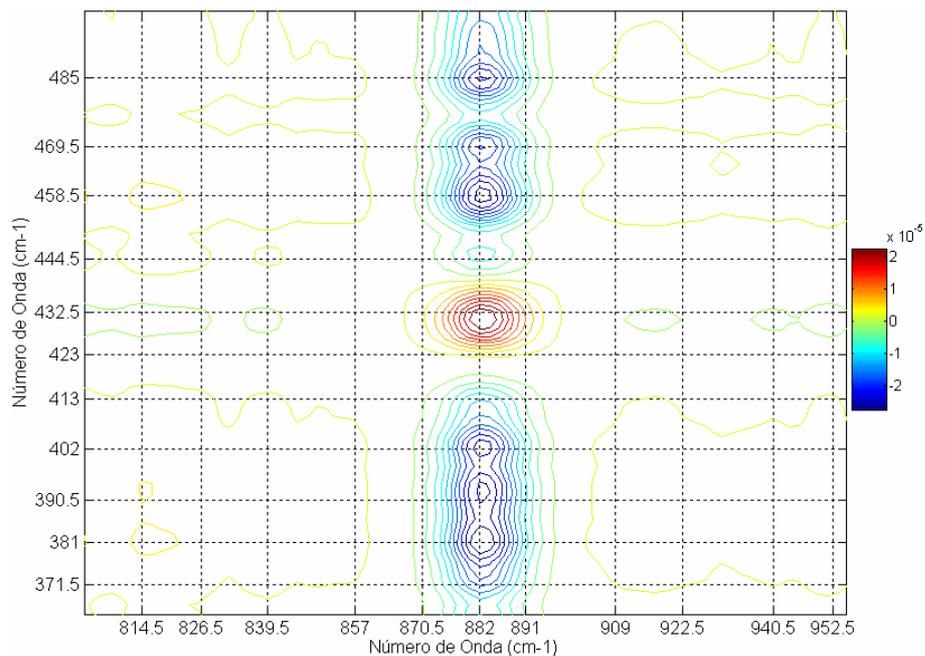


FIGURA 6.1.37 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$ e entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$.

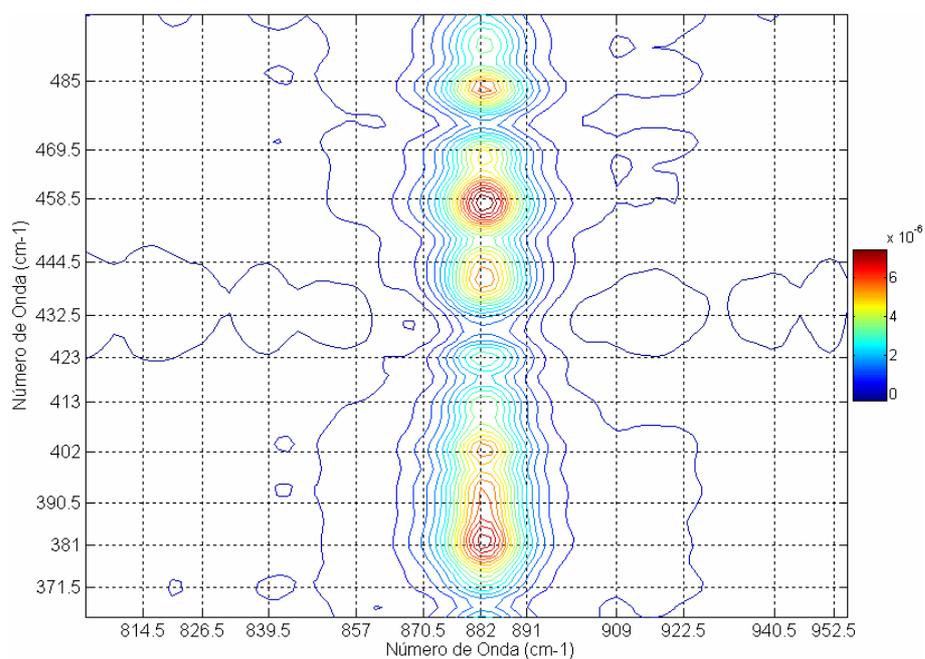


FIGURA 6.1.38 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$ e entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$.

As correlações síncronas entre modos do Etanol e entre modos da Gasolina A de um intervalo espectral em relação ao outro são positivas. As correlações assíncronas correspondentes são nulas. Portanto, os modos do Etanol aumentam, enquanto, os modos da Gasolina A diminuem, comportando-se da mesma maneira com o teor de Etanol na mistura. As correlações síncronas entre o modo do Etanol no primeiro intervalo (803-955) em relação aos modos da Gasolina A no segundo (365-500 cm^{-1}) são negativas. As correlações assíncronas correspondentes são positivas. Do mesmo modo, as correlações síncronas e assíncronas entre os modos da Gasolina A no primeiro intervalo e o modo do Etanol no segundo são negativas. Portanto, indicando que os modos da Gasolina A em um intervalo diminuem mais rapidamente que os modos do Etanol no outro.

- Entre os Intervalos Espectrais 803-955 cm^{-1} e 975-1192 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.39 e 6.1.40 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, entre os intervalos espectrais 803-955 cm^{-1} e 975-1192 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

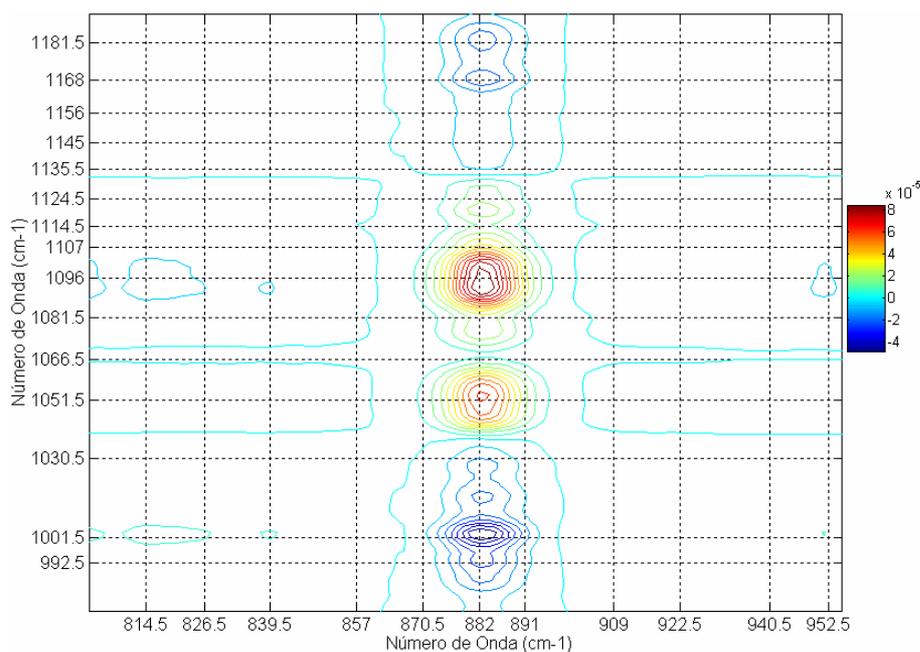


FIGURA 6.1.39 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} e entre 975-1192 cm^{-1} .

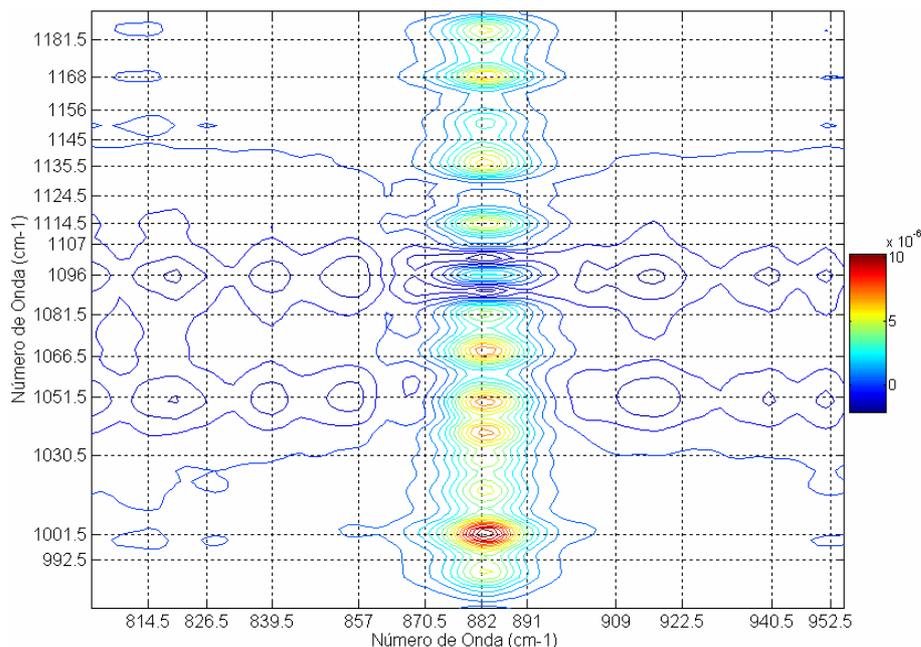


FIGURA 6.1.40 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} e entre 975-1192 cm^{-1} .

As correlações síncronas entre o modo do Etanol no primeiro intervalo espectral e os modos na região 1040-1133 cm^{-1} são positivas. As correlações assíncronas correspondentes são positivas, exceto para dois modos resolvidos em 1090,5 cm^{-1} e em 1102,0 cm^{-1} , para os quais são negativas. É nesta região que se encontram os modos do Etanol sobrepostos a modos da Gasolina A no segundo intervalo. Ou seja, indicam que o modo do Etanol no primeiro intervalo e os modos na região 1040-1133 cm^{-1} aumentam, sendo que o modo do Etanol aumenta mais rapidamente, exceto para os modos em 1090,5 cm^{-1} e em 1102,0 cm^{-1} . Para as demais regiões as correlações síncronas são negativas e as correlações assíncronas correspondentes são positivas, indicando que os modos da Gasolina A no segundo intervalo diminuem mais rapidamente que o modo do Etanol no primeiro intervalo. As correlações síncronas e assíncronas entre os modos da Gasolina A no primeiro intervalo e os modos centrados em [1051,5 1096,0 1124,5] cm^{-1} no segundo intervalo são negativas, indicando que os modos da Gasolina A no primeiro intervalo diminuem mais rapidamente que estes modos. Para o modo em 1001,5 cm^{-1} as correlações síncronas e assíncronas são positivas, indicando que os modos da Gasolina A no primeiro intervalo diminuem mais rapidamente que este modo.

- Entre os Intervalos Espectrais 803-955 cm^{-1} e 1192-1324 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.41 e 6.1.42 são apresentados os espectros síncrono e

assíncrono obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, entre os intervalos espectrais $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$ e $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

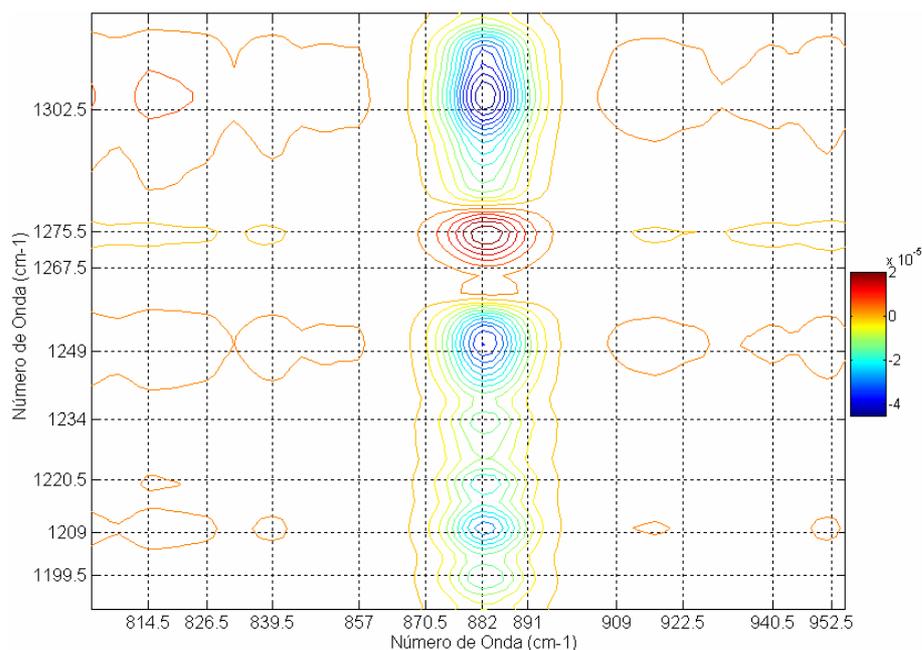


FIGURA 6.1.41 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$ e entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$.

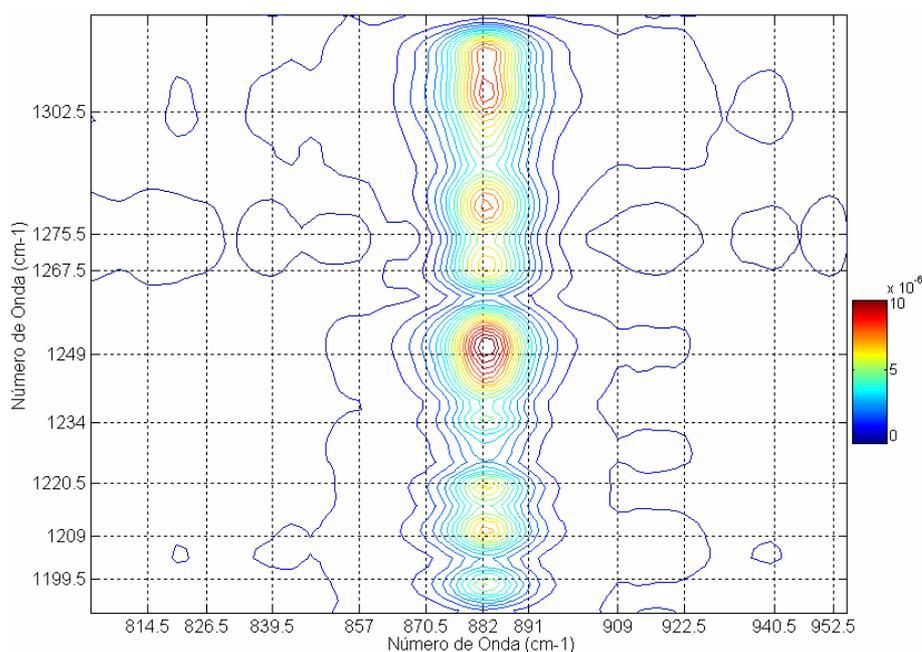


FIGURA 6.1.42 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$ e entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$.

As correlações síncronas entre modos do Etanol e entre modos da Gasolina A de um intervalo espectral em relação ao outro são positivas. As correlações assíncronas correspondentes entre modos do Etanol são positivas (ou não puderam ser resolvidas), indicando que o modo do Etanol em 882cm^{-1} aumenta mais rapidamente que o modo do Etanol em $1275,5\text{cm}^{-1}$. As correlações assíncronas correspondentes entre os modos da Gasolina A são nulas (ou não puderam ser resolvidas), indicando que os mesmos comportam-se de forma semelhante com o teor de Etanol. As correlações síncronas entre o modo do Etanol no primeiro intervalo em relação aos modos da Gasolina A no segundo são negativas e as correlações assíncronas correspondentes são positivas. Do mesmo modo, as correlações síncronas e assíncronas entre os modos da Gasolina A no primeiro intervalo e o modo do Etanol no segundo são negativas. Portanto, indicando que os modos da Gasolina A em um intervalo diminuem mais rapidamente que os modos do Etanol no outro.

- Entre os Intervalos Espectrais $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$ e $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$

Nas FIGURAS 6.1.43 e 6.1.44 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada, entre os intervalos espectrais $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$ e $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

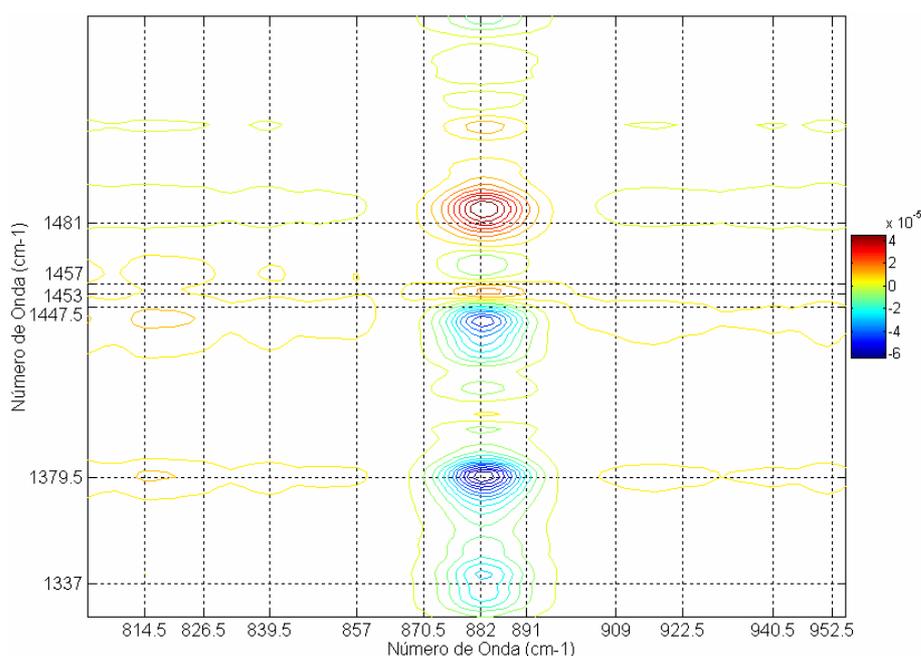


FIGURA 6.1.43 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$ e $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$.

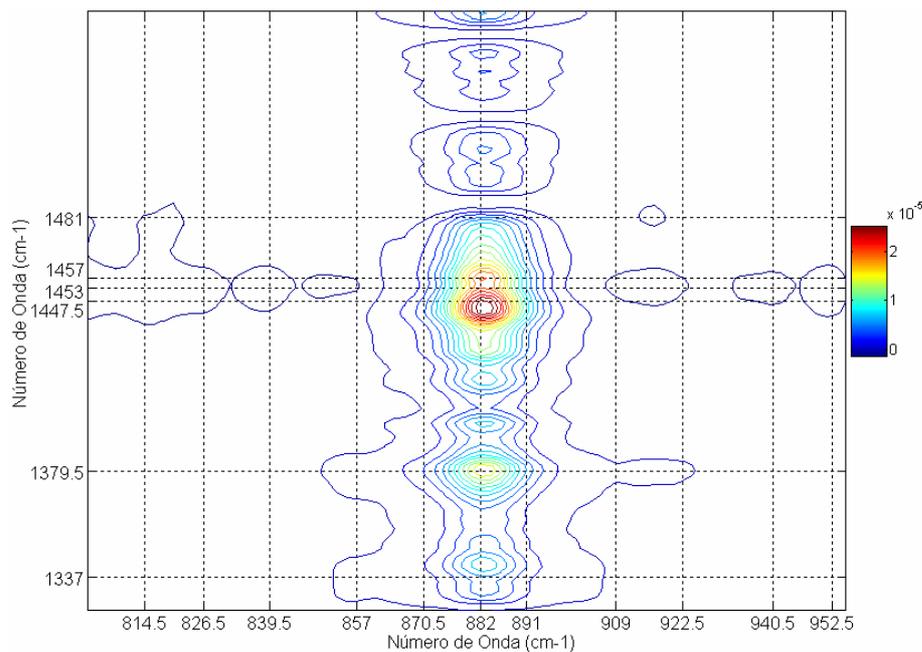


FIGURA 6.1.44 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} e 1324-1564 cm^{-1} .

As correlações síncronas entre o modo do Etanol no primeiro intervalo e os modos em [1405,0 1454,0 1486,5 1520,0] são positivas e as respectivas correlações assíncronas são nulas, exceto para o modo em 1454 cm^{-1} que é positiva (ou não é resolvida), indicando que o modo do Etanol e estes modos aumentam com o teor de Etanol, sendo que em relação ao modo em 1454 cm^{-1} ele cresce mais rapidamente. As correlações síncronas entre os modos da Gasolina A são positivas e as correlações assíncronas correspondentes são nulas, indicando que aumentam da mesma forma com o teor de Etanol. As correlações síncronas entre o modo do Etanol no primeiro intervalo e os modos da Gasolina A no segundo são negativas e as correlações assíncronas correspondentes são positivas. Também, as correlações síncronas e assíncronas entre os modos da Gasolina A no primeiro intervalo e os modos em [1405,0 1454,0 1486,5 1520,0] são negativas. Indicando que a Gasolina A diminui mais rapidamente que estes modos aumentam.

- Intervalos Espectrais entre 803-955 cm^{-1} e entre 2840-2990 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.45 e 6.1.46 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada entre os intervalos espectrais 803-955 cm^{-1} e 2840-2990 cm^{-1} , sem correção de linha de base e normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do

Etanol.

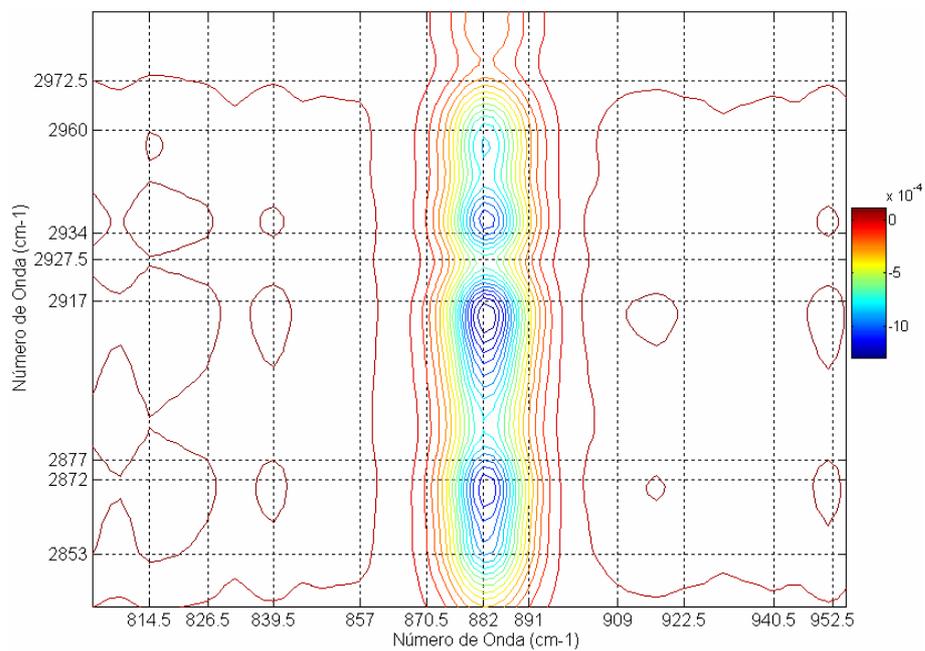


FIGURA 6.1.45 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} e 2840-2990 cm^{-1} .

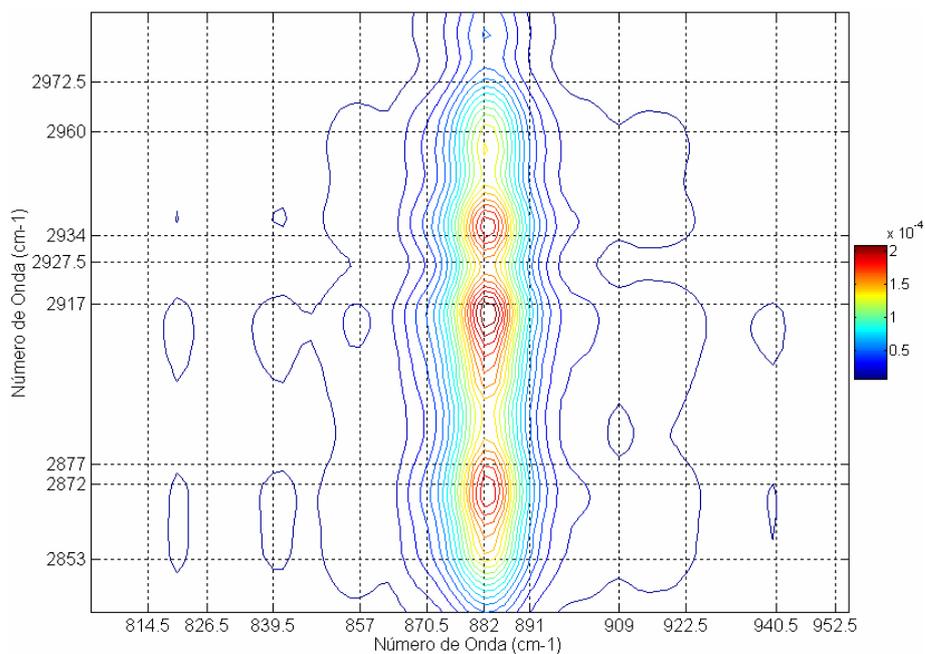


FIGURA 6.1.46 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} e 2840-2990 cm^{-1} .

As correlações síncronas e assíncronas observadas permitem que os modos em $[2870,0\ 2913,0\ 2937,0\ 2956,0]\text{cm}^{-1}$ sejam resolvidos no segundo intervalo. As correlações síncronas entre os modos da Gasolina A no primeiro intervalo e estes modos resolvidos no segundo intervalo são positivas e as correlações assíncronas correspondentes são positivas, indicando que os modos da Gasolina A no primeiro intervalo diminuem mais rapidamente que estes modos (diminuem).

6.1.3 Considerações sobre a Influência da Correção na Linha de Base dos Espectros Raman.

Seja devido à presença de fluorescência, de instabilidades nos instrumentos empregados na realização das medidas, de impurezas nas amostras ou de uma combinação destes e de outros fatores, um estranho “background” costuma aparecer nos espectros Raman^{71,72}. Este “background”⁷³⁻⁷⁵ pode ser representado por uma função (constante, linear, quadrática etc.) denominada de linha de base (“baseline”) que é somada às funções (em geral, Gaussianas ou Lorentzianas, sozinhas ou combinadas) usadas para representar o sinal Raman (bandas). A presença de “background” pode introduzir erros significantes nos parâmetros das bandas Raman, que podem ir desde erros no cálculo das áreas das bandas até seu obscurecimento no espectro. Em muitos casos, sua eliminação ou correção se faz necessária antes de realizar outros procedimentos de manipulação dos dados medidos.

Há vários tipos de procedimentos⁷⁶⁻⁷⁸ que podem ser realizados para corrigir o “background”. Alguns utilizam rotinas de correção que consideram uma linha de base fixa, enquanto outros consideram uma linha de base que varia ao longo do espectro. Diferentes procedimentos de correção podem fornecer diferentes resultados quantitativos. Em nossos espectros, aplicamos quatro tipos de simulação de “background”, aplicando uma função constante ou linear a um intervalo de números de ondas nos espectros⁶², escolhido como referência:

i) Correção de linha de base BC: função constante entre $1800\text{-}2500\text{cm}^{-1}$, onde os espectros não apresentam bandas Raman;

ii) Correção de linha de base BA1450: função linear do ponto inicial 1400cm^{-1} ao ponto final 1520cm^{-1} , que abrange o intervalo espectral da banda Raman em $\sim 1450\text{cm}^{-1}$, no espectro da Gasolina A.

iii) Correção de linha de base BA1: função linear do ponto inicial 40cm^{-1} ao ponto final 1800cm^{-1} , que abrange à Região 1 dos espectros;

iv) Correção de linha de base BA2: função linear do ponto inicial 2500cm^{-1} ao

ponto final 3500cm^{-1} , que abrange à Região 2 dos espectros.

Nesta secção, apresentamos a análise realizada quando aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada às misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B) quando os espectros são submetidos a cada um destes 4 diferentes procedimentos de correção de linha de base. Escolhemos apresentar os resultados obtidos para todos os intervalos espectrais nos quais são observados modos Raman no espectro do Etanol, já analisados sem correção de linha de base nas secções anteriores (6.1.1 e 6.1.2), permitindo a comparação da influência dos procedimentos de correção de linha de base sobre estes diferentes intervalos espectrais.

- Intervalo Espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$

Nas FIGURAS 6.1.47 e 6.1.48 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base constante BC, no intervalo espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$, sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

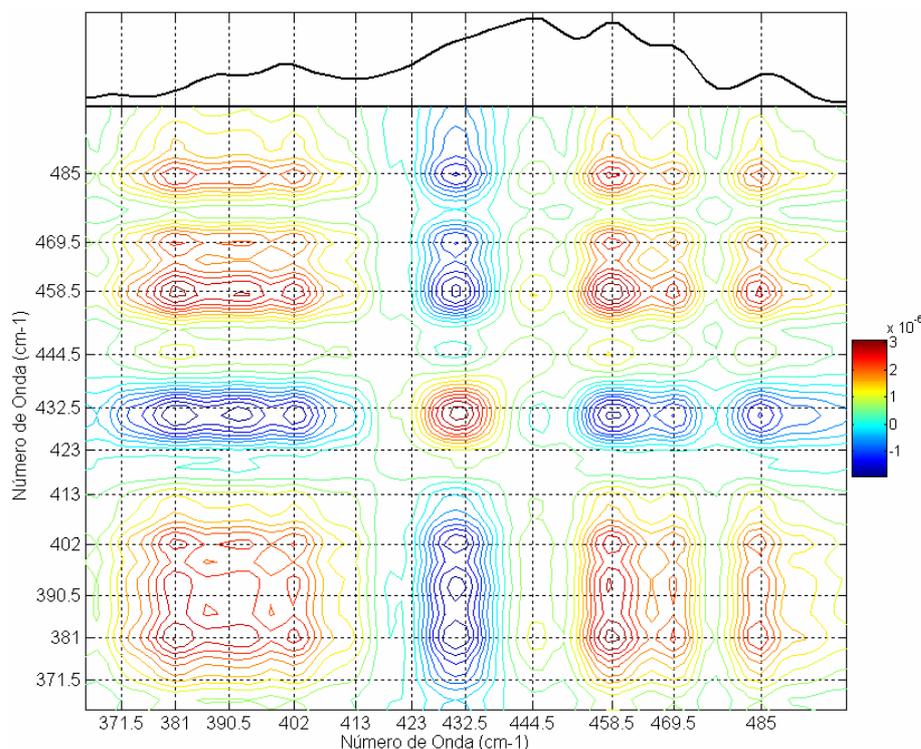


FIGURA 6.1.47 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$.

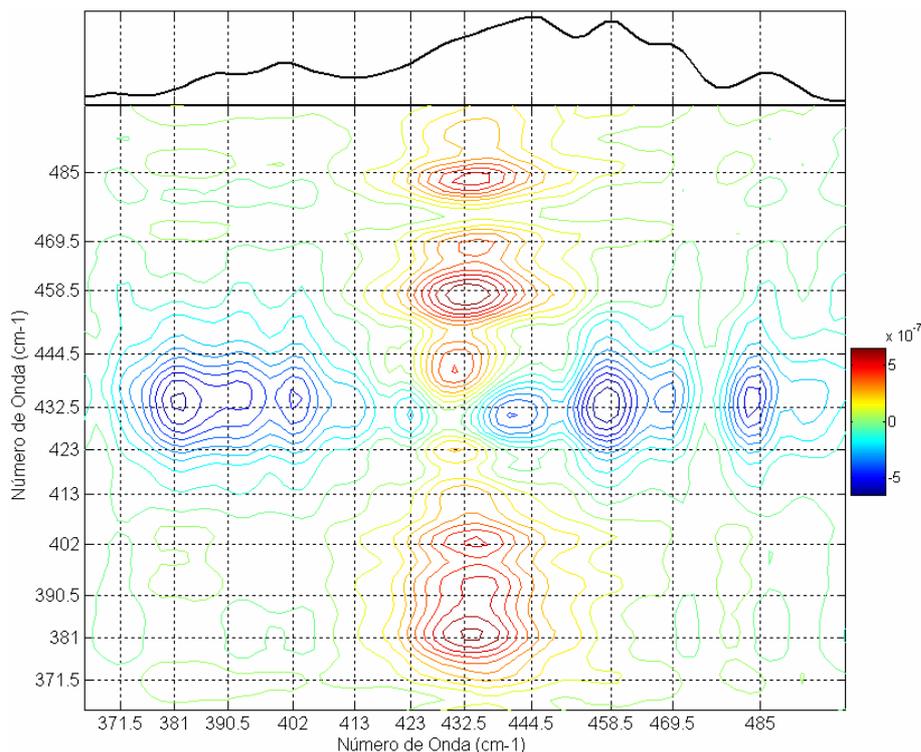


FIGURA 6.1.48 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base constante BC são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.8 e 6.1.10), ocorrendo apenas mudanças sutis, portanto, a interpretação é a mesma.

Nas FIGURAS 6.1.49 e 6.1.50 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1450, no intervalo espectral entre 365-500 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

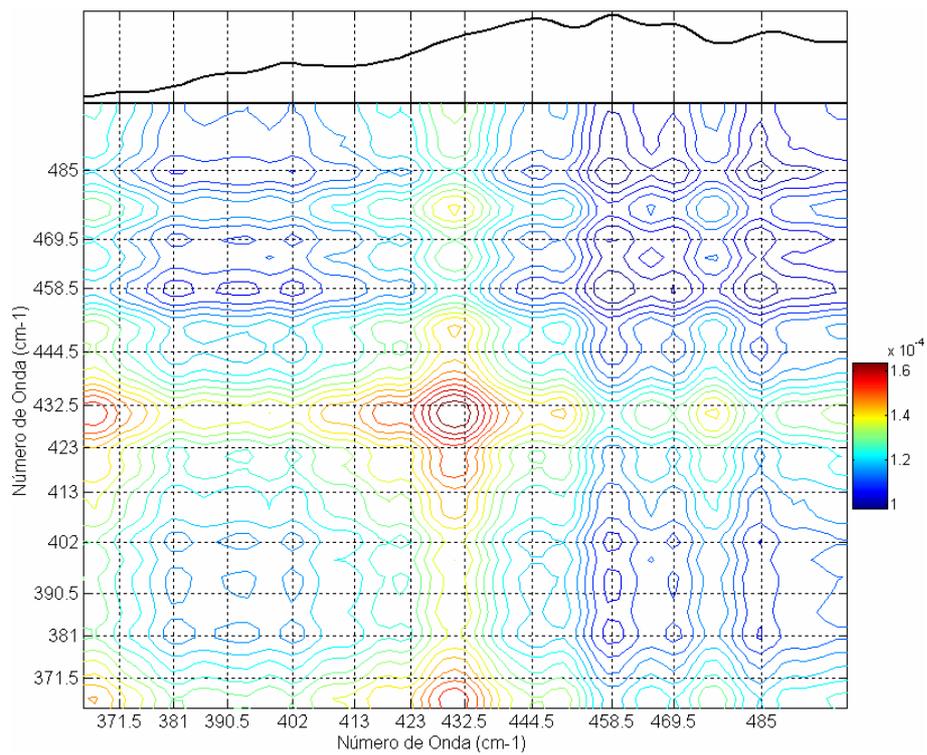


FIGURA 6.1.49 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

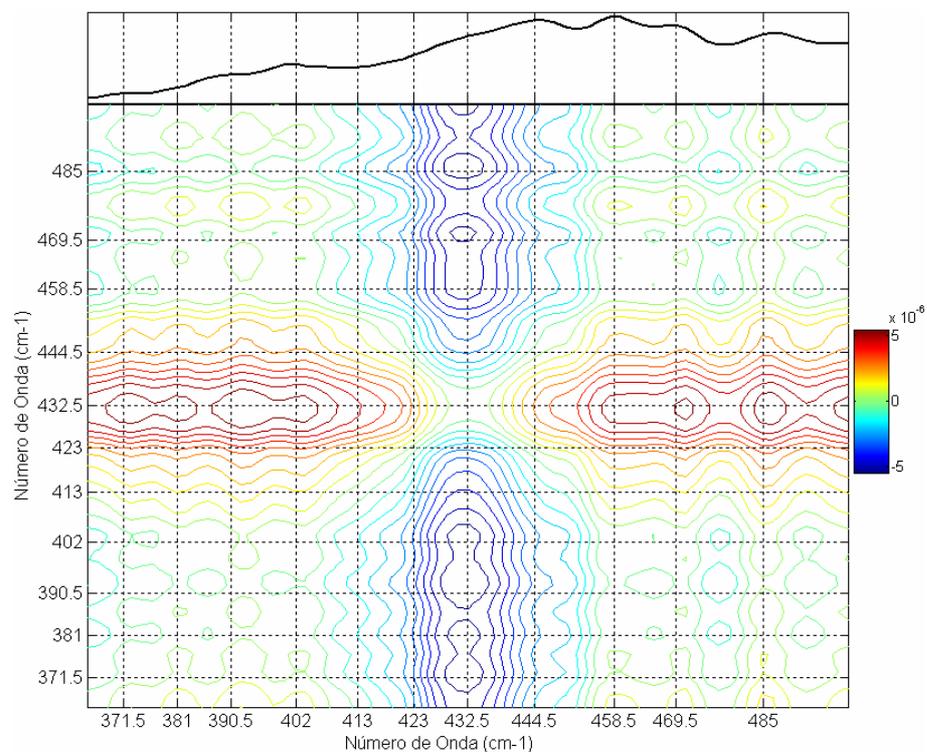


FIGURA 6.1.50 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

À primeira vista, pode até parecer que o espectro síncrono apresenta grande semelhança ao espectro síncrono obtido sem correção de linha de base (FIGURA 6.1.8), porém, neste caso, os sinais das correlações entre o modo do Etanol e os modos da Gasolina A são positivos, ou seja, quando os espectros são submetidos à correção de linha de base linear BA1450 a aplicação do método de Correlação 2D Generalizada não consegue diferenciar a presença do modo do Etanol em $432,5\text{cm}^{-1}$ dos modos da Gasolina A, no intervalo espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$. No espectro assíncrono, apesar da baixa resolução dos picos, a interpretação do sinal da correlação entre o modo do Etanol e os modos da Gasolina A é basicamente a mesma que foi extraída dos espectros sem correção de linha de base, apesar da inversão de sinais, porque agora correspondem a modos síncronos positivos. Este tipo de padrão alongado é indicado na literatura como característico de problemas na linha de base⁷⁰ dos espectros.

Nas FIGURAS 6.1.51 e 6.1.52 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1, no intervalo espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$, sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

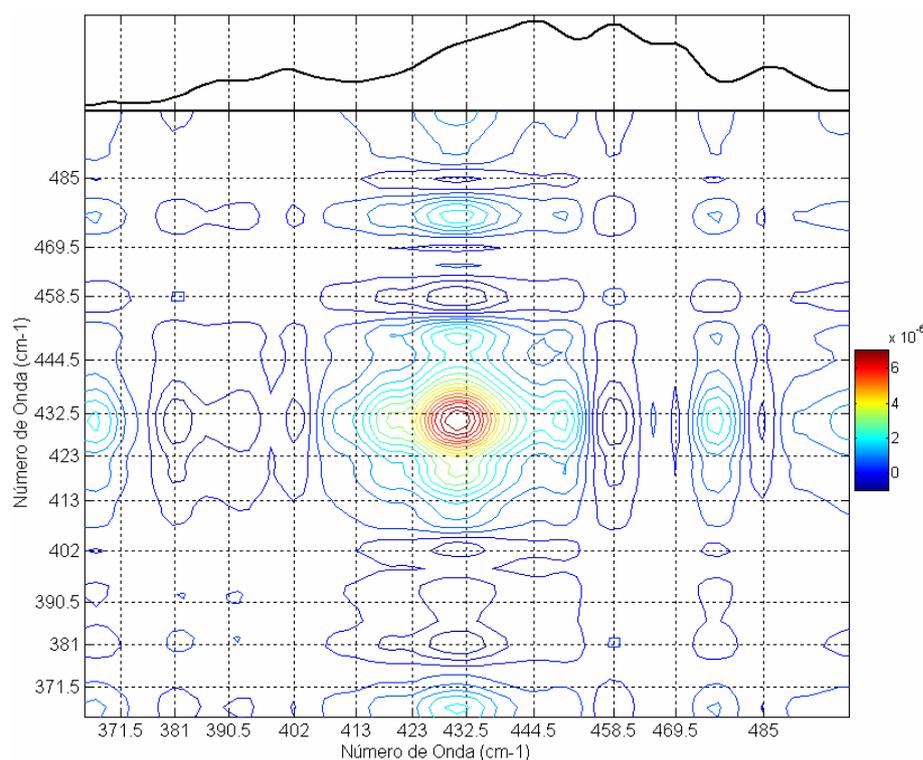
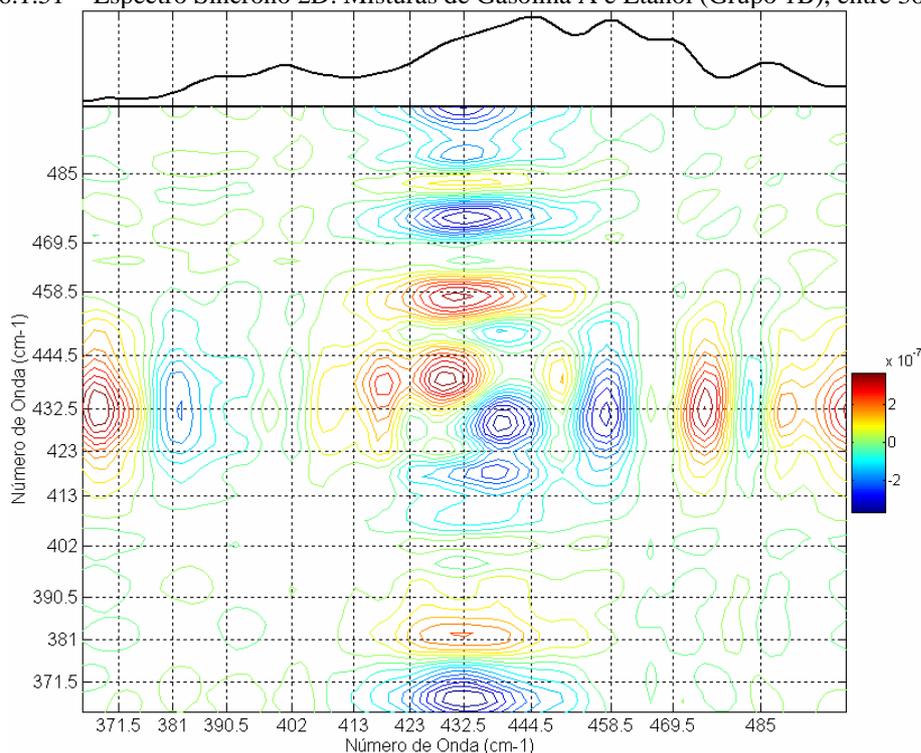


FIGURA 6.1.51 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .FIGURA 6.1.52 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .

No espectro síncrono, um autopic centrado em aproximadamente $(431,0;431,0)\text{cm}^{-1}$ faz correspondência com o modo do Etanol em $432,5\text{cm}^{-1}$, os picos cruzados da correlação entre os modos síncronos em $431,0\text{cm}^{-1}$ e os modos síncronos em $[366,5\ 420,0\ 449,0\ 476,5]\text{cm}^{-1}$ são positivos, indicando que estes modos aumentam com o teor de Etanol na mistura. Pode-se interpretar que estes modos são modos do Etanol (e possivelmente também da Gasolina A) e constituem a banda em $432,5\text{cm}^{-1}$. Na interpretação dos espectros Raman, nesta região é possível encontrar modos do esqueleto CC, que têm correspondência em ambos os compostos, mas não há dados na literatura que confirmem esta hipótese. Também podemos interpretar que a aplicação da correção de linha de base linear BA1 tornou a correlação síncrona mais sensível a variações de ruídos no espectro do Etanol e/ou no espectro da Gasolina A. No espectro assíncrono, a interpretação do sinal da correlação assíncrona entre o modo do Etanol e os modos da Gasolina A permanece a mesma obtida dos espectros sem correção de linha de base, as inversões de sinais ocorrem satisfazendo a correspondência a modos síncronos negativos ou positivos. Todos os modos extras localizados no espectro síncrono foram resolvidos no espectro assíncrono. O autopic centrado em $(431,0;431,0)\text{cm}^{-1}$ aparece no espectro assíncrono como dois picos que correspondem a 3 modos localizados em $[429,0\ 432,5\ 439,0]\text{cm}^{-1}$. Este aumento de resolução

não é observado nos espectros assíncronos sem correção de linha de base, mas pode ser explicado se considerarmos que os modos extras correspondam a modos da Gasolina A.

Nas FIGURAS 6.1.53 e 6.1.54 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA2, no intervalo espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$, sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

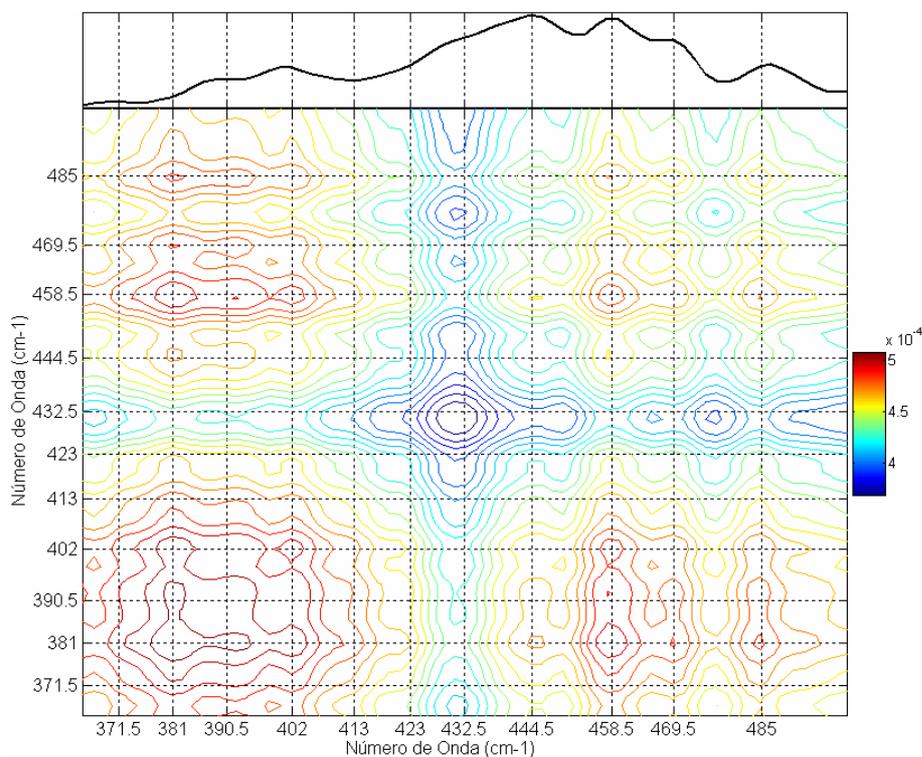


FIGURA 6.1.53 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$.

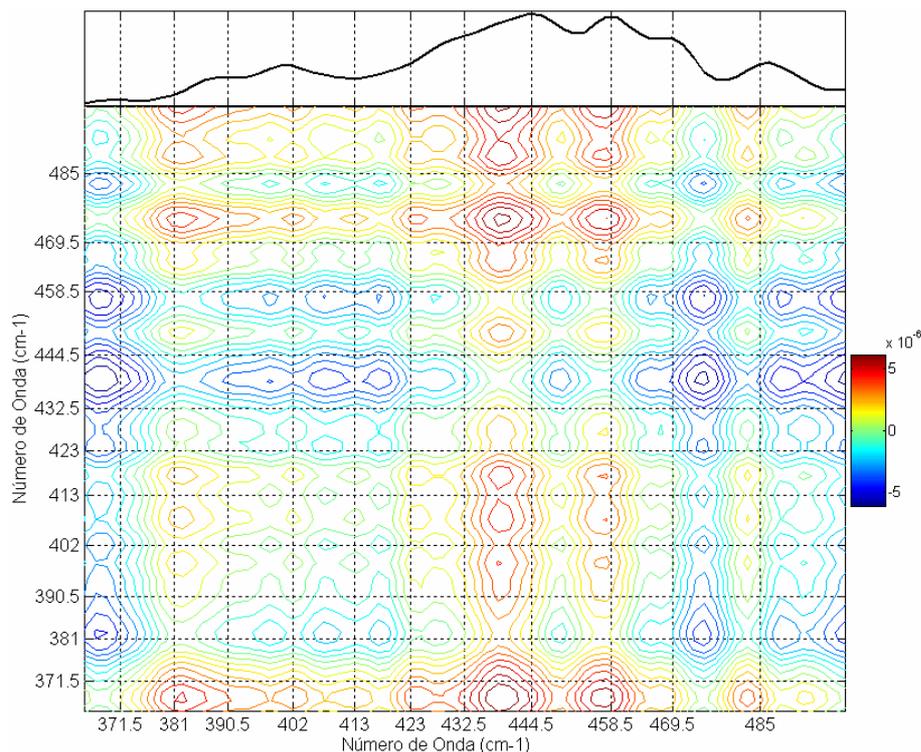


FIGURA 6.1.54 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .

Como no espectro síncrono obtido com correção de linha de base linear BA1450 (FIGURA 6.1.49), os sinais das correlações entre o modo do Etanol e os modos da Gasolina A são positivos, mas enquanto naquele caso, os picos mais intensos correspondem àqueles localizados no cruzamento com o modo em 431,0 cm^{-1} , neste caso, ocorre o inverso. No espectro assíncrono, a grande quantidade de picos positivos e negativos observada obscurece a interpretação da correlação entre os diferentes modos Raman.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de correção de linha de base empregados, para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 365-500 cm^{-1} , que BA1450 e BA2 conduzem a erros na interpretação da correlação entre as bandas Raman; que BA1 produz um aumento na resolução da correlação entre as bandas e/ou na sensibilidade do ruído que poderia ser muito útil se o sistema não fosse tão complexo; e que BC e “sem correção” produziram padrões similares que refletem a correlação geral das bandas Raman observadas nos espectros do Etanol e da Gasolina A.

- Intervalo Espectral entre 803-955 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.55 e 6.1.56 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de

Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base constante BC, no intervalo espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

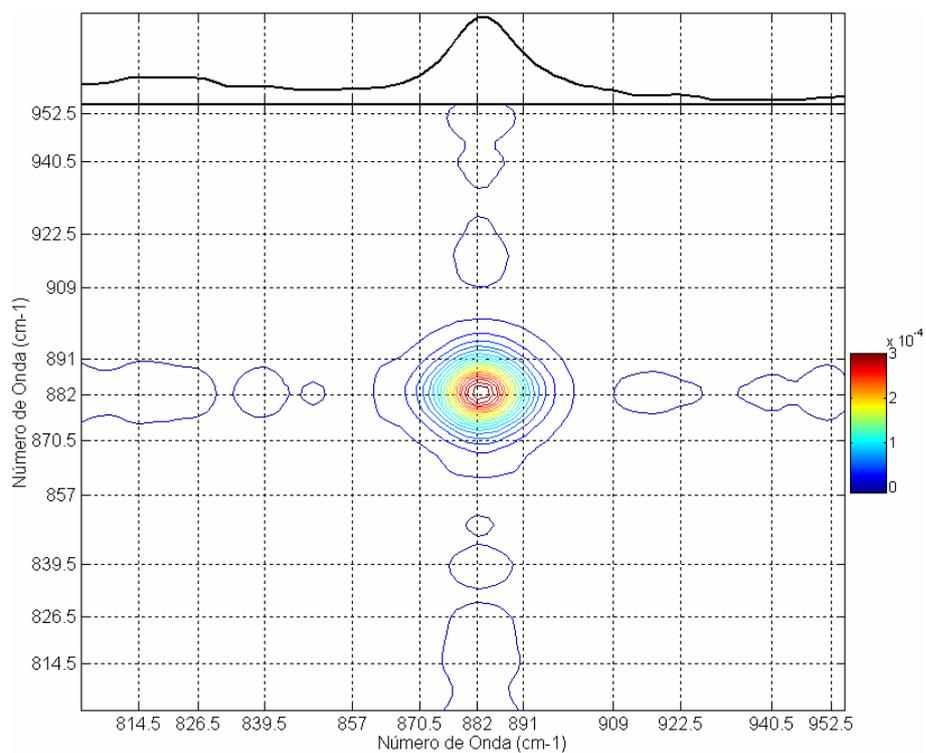


FIGURA 6.1.55 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$.

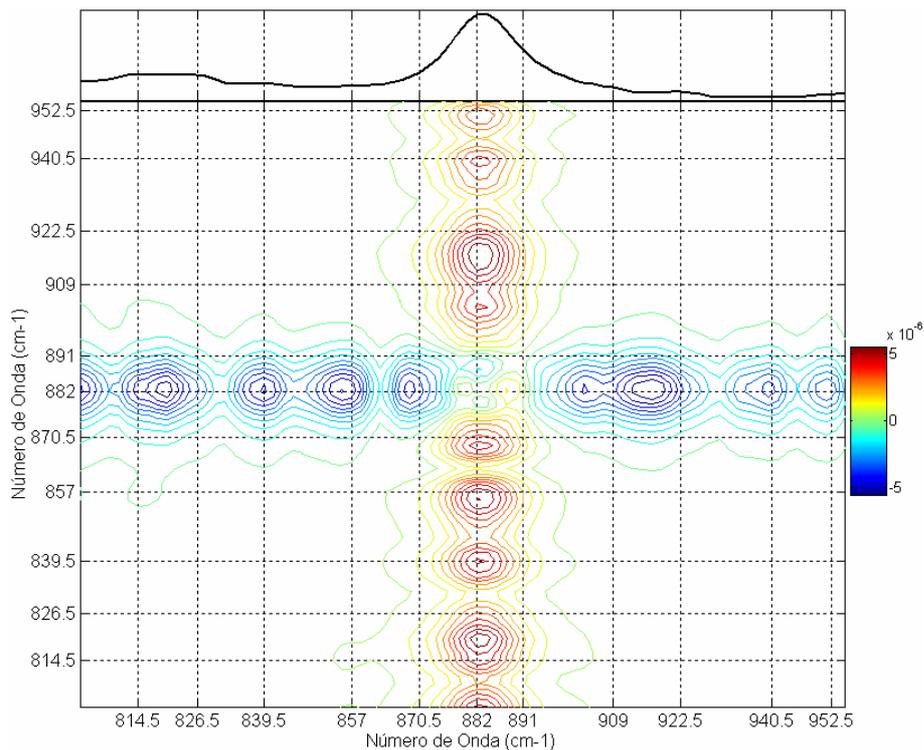


FIGURA 6.1.56 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base constante BC são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.13 e 6.1.15), ocorrendo apenas mudanças sutis, portanto, a interpretação é a mesma.

Nas FIGURAS 6.1.57 e 6.1.58 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1450, no intervalo espectral entre 803-955 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

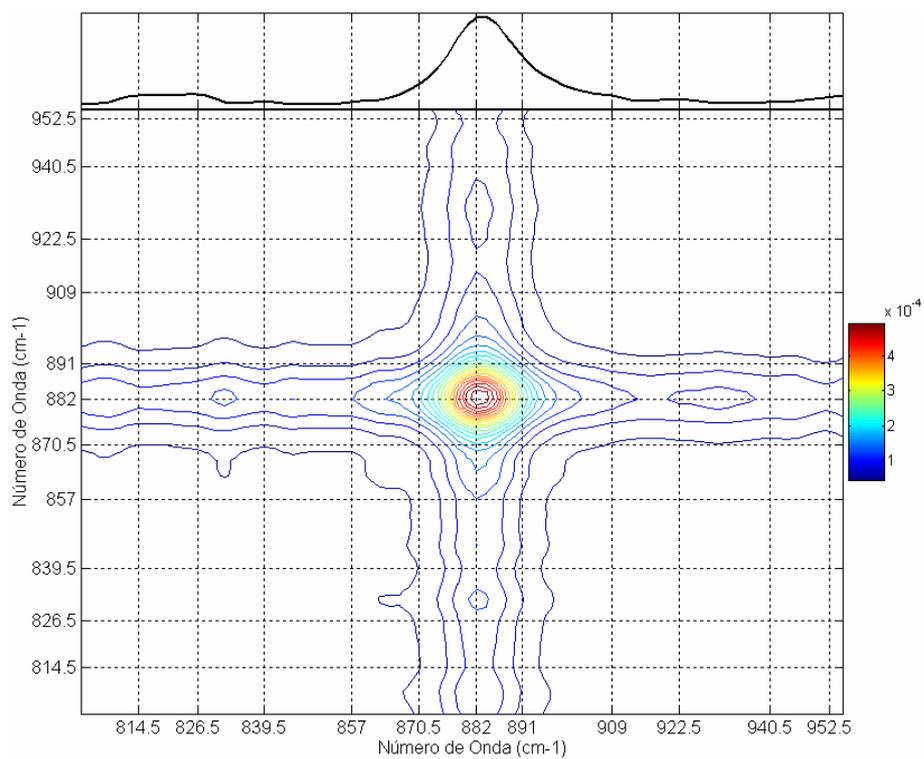


FIGURA 6.157 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

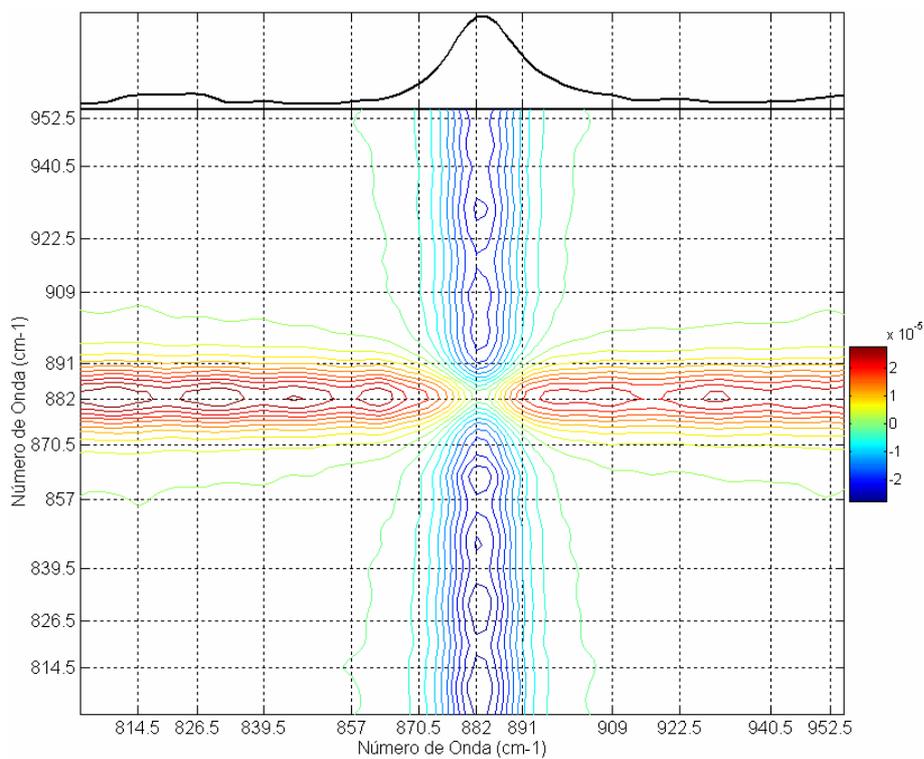


FIGURA 6.158 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

Os sinais das correlações síncronas entre o modo do Etanol e os modos da Gasolina A são positivos. No espectro assíncrono, a interpretação do sinal da correlação entre o modo do Etanol e os modos da Gasolina A é basicamente a mesma que foi extraída dos espectros sem correção de linha de base (FIGURA 6.1.15), apesar da inversão de sinais, porque, agora correspondem a modos síncronos positivos. Este tipo de padrão alongado é indicado na literatura como característico de problemas na linha de base⁷⁰ dos espectros.

Nas FIGURAS 6.1.59 e 6.1.60 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1, no intervalo espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

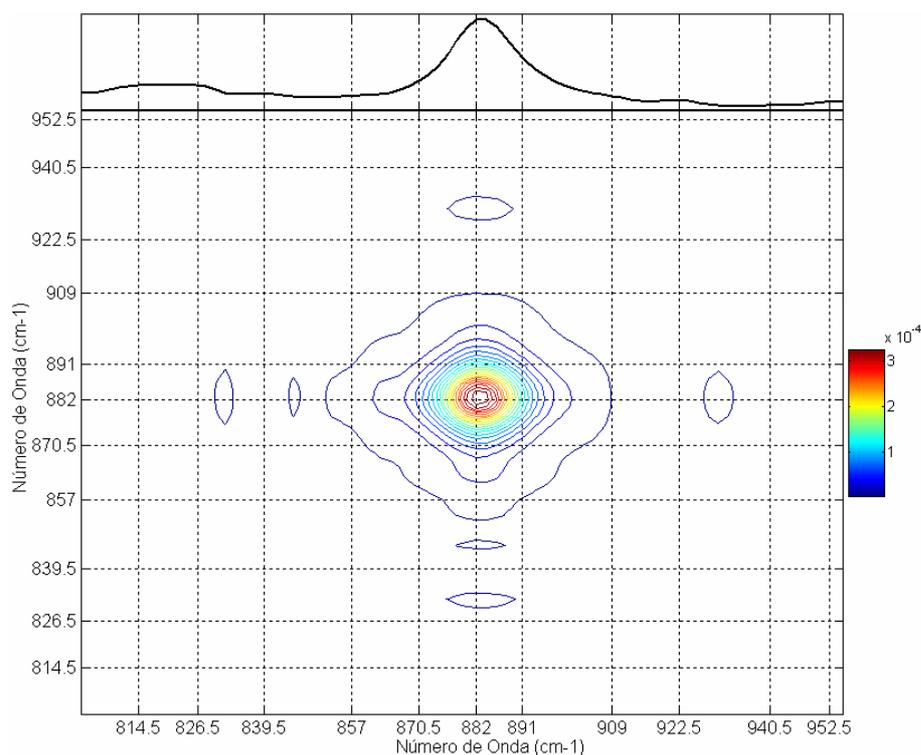


FIGURA 6.1.59 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$.

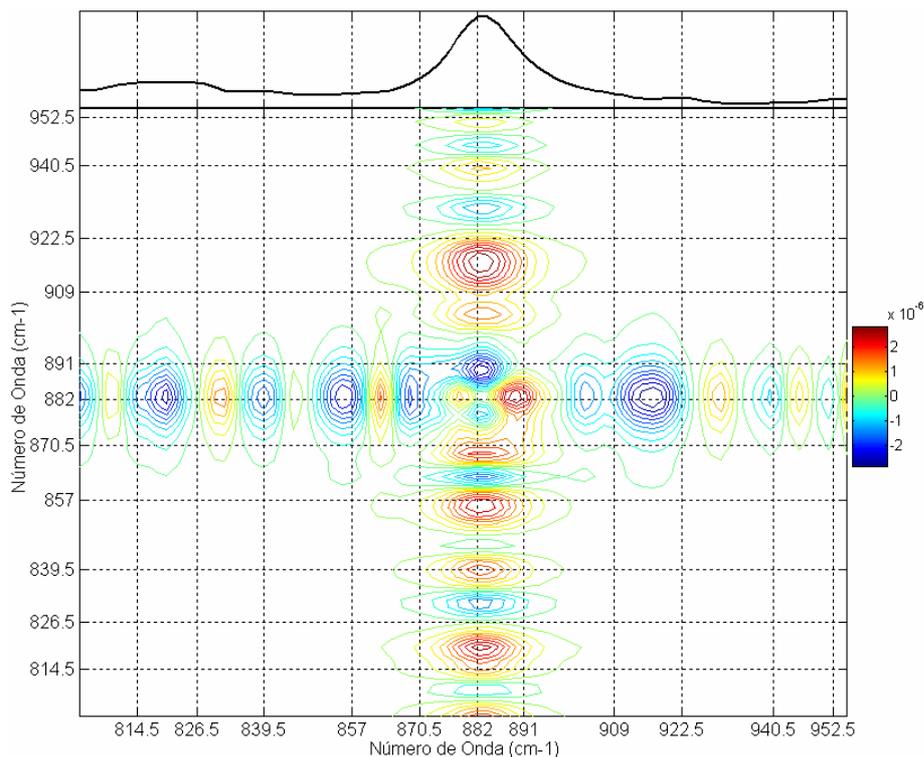


FIGURA 6.1.60 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

No espectro síncrono, um autopico centrado em aproximadamente $(882,5;882,5)\text{cm}^{-1}$ faz correspondência com o modo do Etanol em 882cm^{-1} , os picos cruzados da correlação entre os modos síncronos em $882,5\text{cm}^{-1}$ e os modos síncronos em $[831,5\ 845,5\ 930,5]\text{cm}^{-1}$ são positivos, indicando que estes modos aumentam com o teor de Etanol na mistura. No espectro assíncrono, a interpretação do sinal da correlação assíncrona entre o modo do Etanol e os modos da Gasolina A permanece a mesma obtida dos espectros sem correção de linha de base (FIGURA 6.1.15), as inversões de sinais ocorrem satisfazendo a correspondência a modos síncronos negativos ou positivos. Todos os modos extras localizados no espectro síncrono foram resolvidos no espectro assíncrono. O autopico centrado em $(882,5;882,5)\text{cm}^{-1}$ aparece no espectro assíncrono como dois picos que correspondem a três modos em $[878,5\ 882,5\ 889,5]\text{cm}^{-1}$. Este aumento de resolução é observado nos espectros assíncronos sem correção de linha de base, mas em posições levemente diferentes. Este mesmo efeito foi observado anteriormente para o intervalo espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$ (apresentados nas FIGURAS 6.1.51 e 6.1.52).

Nas FIGURAS 6.1.61 e 6.1.62 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA2, no intervalo espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, sem normalização. O espectro da Gasolina A foi

utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

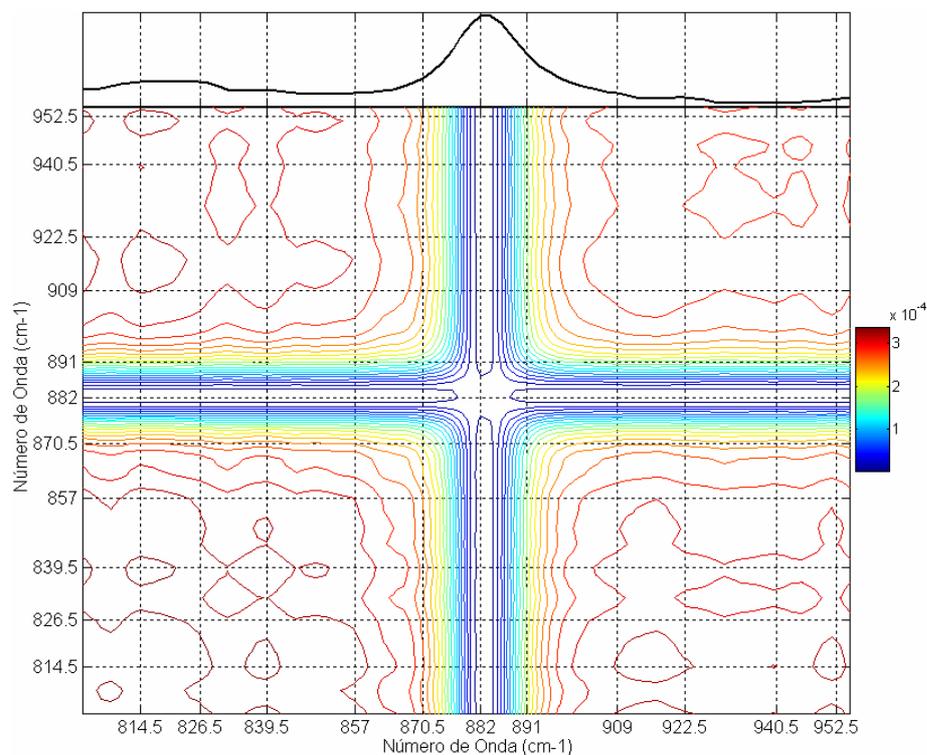


FIGURA 6.1.61 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

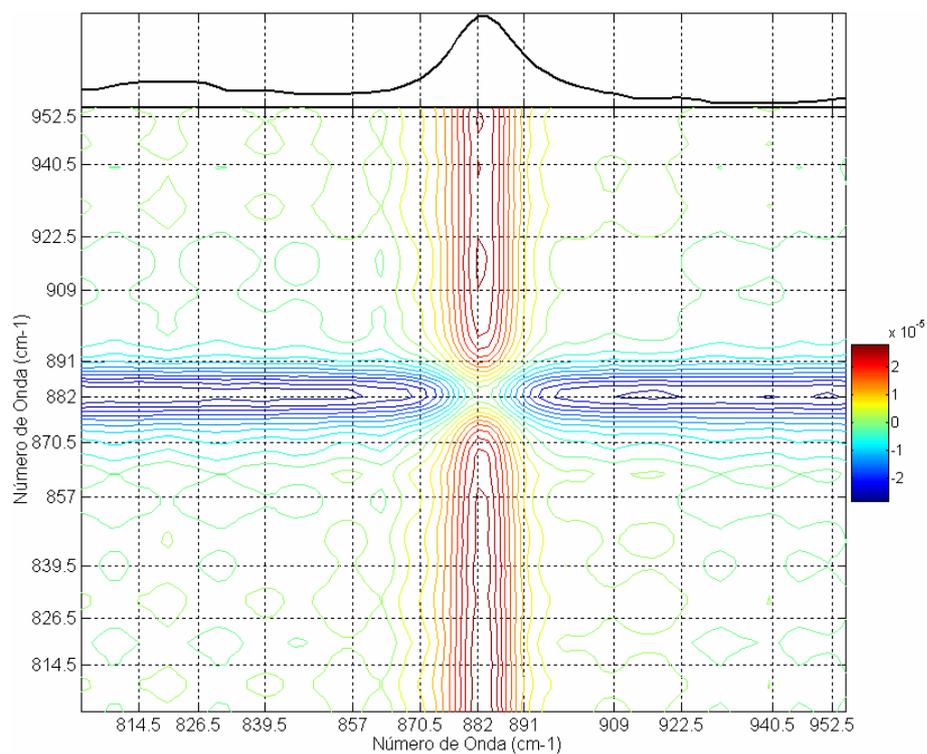


FIGURA 6.1.62 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos neste intervalo apresentam forte influência da aplicação do procedimento de correção de linha de base linear BA2 aos espectros Raman, obscurecendo⁷⁰ a interpretação dos mesmos.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de correção de linha de base empregados, para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 803-955 cm^{-1} , que BA1450 e BA2 conduzem a erros na interpretação da correlação entre as bandas Raman; que BA1 produz um aumento na resolução da correlação entre as bandas e/ou na sensibilidade do ruído que poderia ser muito útil se o sistema não fosse tão complexo; e que BC e “sem correção” produziram padrões similares que refletem a correlação geral das bandas Raman observadas nos espectros do Etanol e da Gasolina A.

- Intervalo Espectral entre 975-1192 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.63 e 6.1.64 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base constante BC, no intervalo espectral entre 975-1192 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

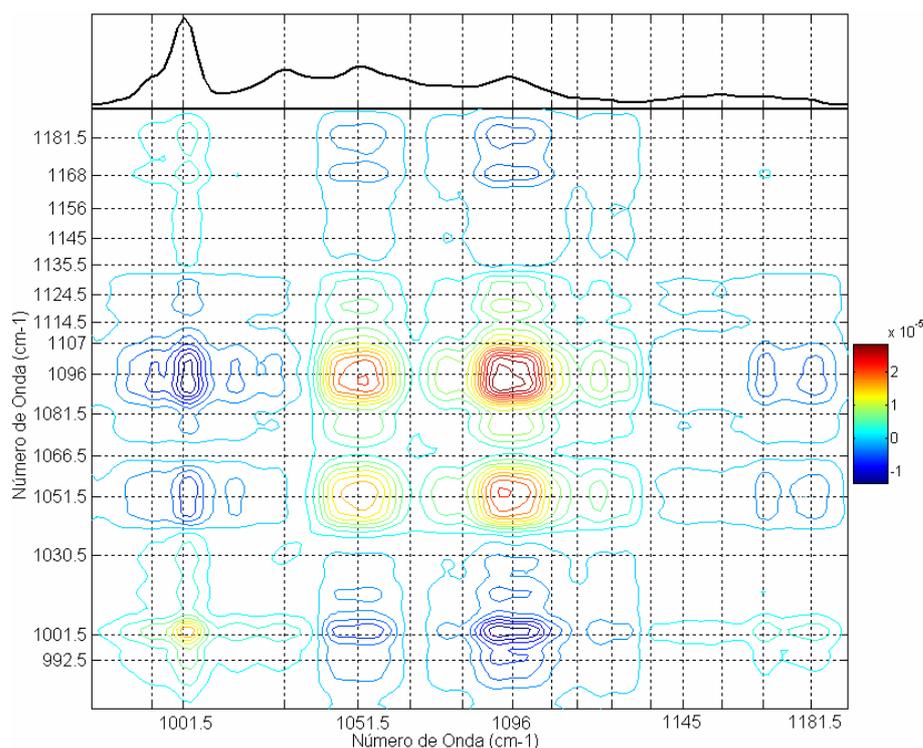


FIGURA 6.1.63 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

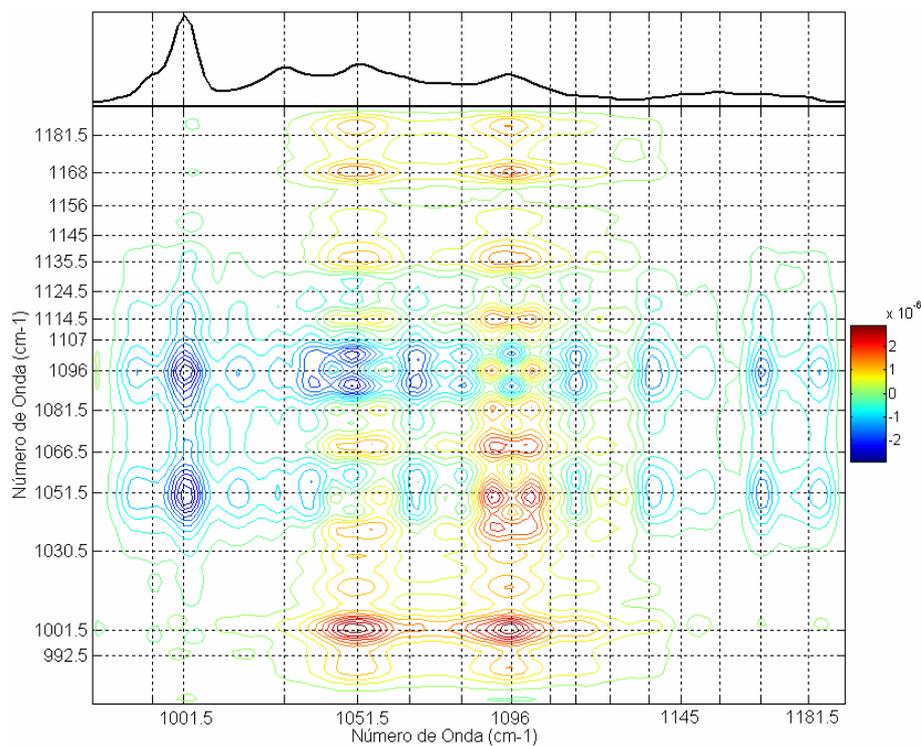


FIGURA 6.1.64 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base constante BC são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.18 e 6.1.20), ocorrendo apenas mudanças sutis, portanto, a interpretação é a mesma.

Nas FIGURAS 6.1.65 e 6.1.66 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1450, no intervalo espectral entre 975-1192 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

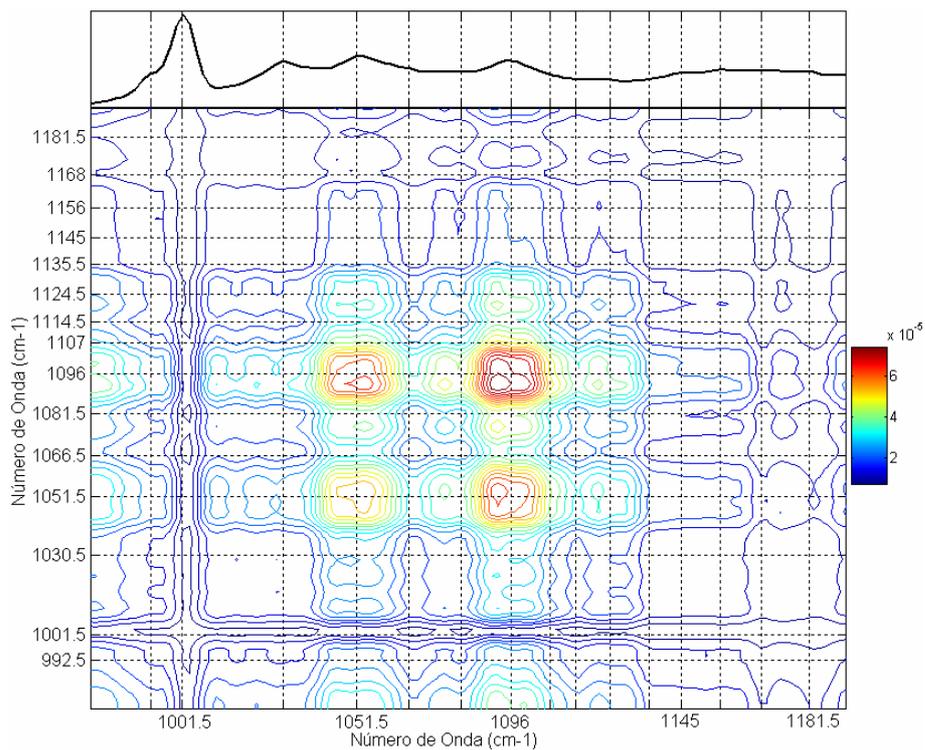


FIGURA 6.1.65 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm⁻¹.

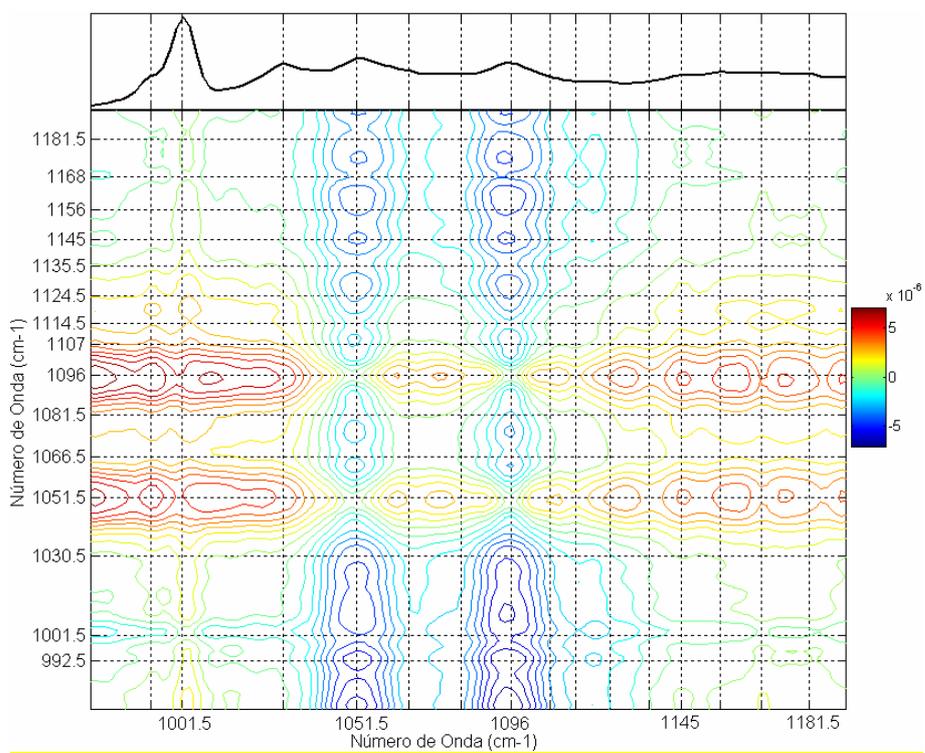


FIGURA 6.1.66 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm⁻¹.

Na interpretação do espectro síncrono sem correção de linha de base, neste intervalo (FIGURA 6.1.18), utilizamos o sinal da correlação cruzada dos diferentes modos com o modo da Gasolina A em $1001,5\text{cm}^{-1}$. Quando aplicamos o procedimento de correção de linha de base linear BA1450, o sinal desta correlação ficou obscurecido, não podendo ser utilizado. Os espectros síncronos e assíncronos obtidos no intervalo espectral entre $975-1192\text{cm}^{-1}$ apresentam forte influência da aplicação do procedimento de correção de linha de base linear BA1450 aos espectros Raman, obscurecendo⁷⁰ a interpretação dos mesmos.

Nas FIGURAS 6.1.67 e 6.1.68 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1, no intervalo espectral $975-1192\text{cm}^{-1}$, sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

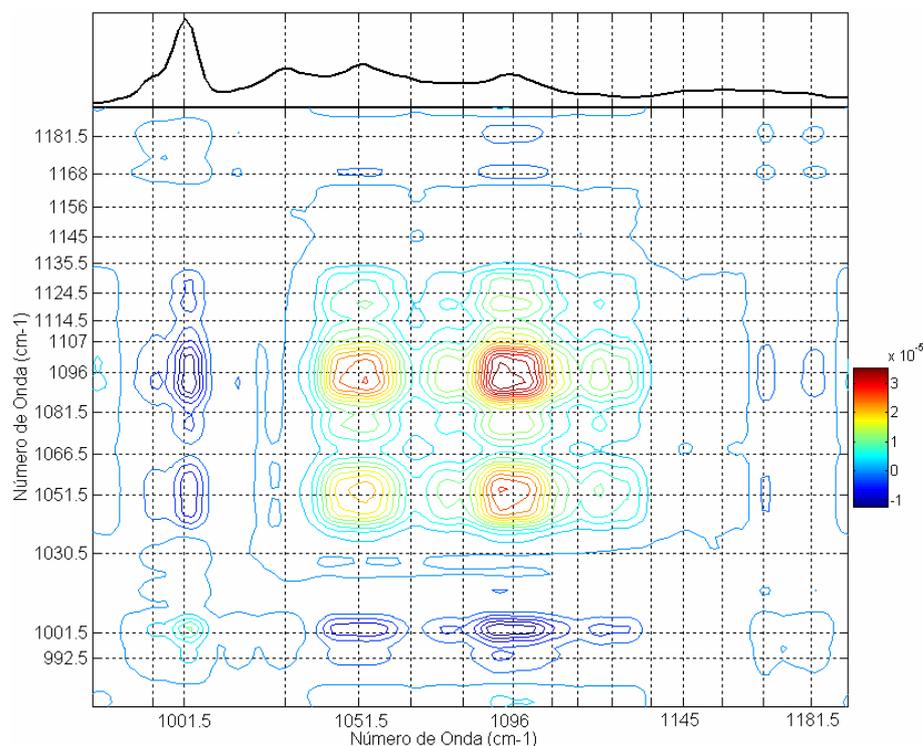


FIGURA 6.1.67 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $975-1192\text{cm}^{-1}$.

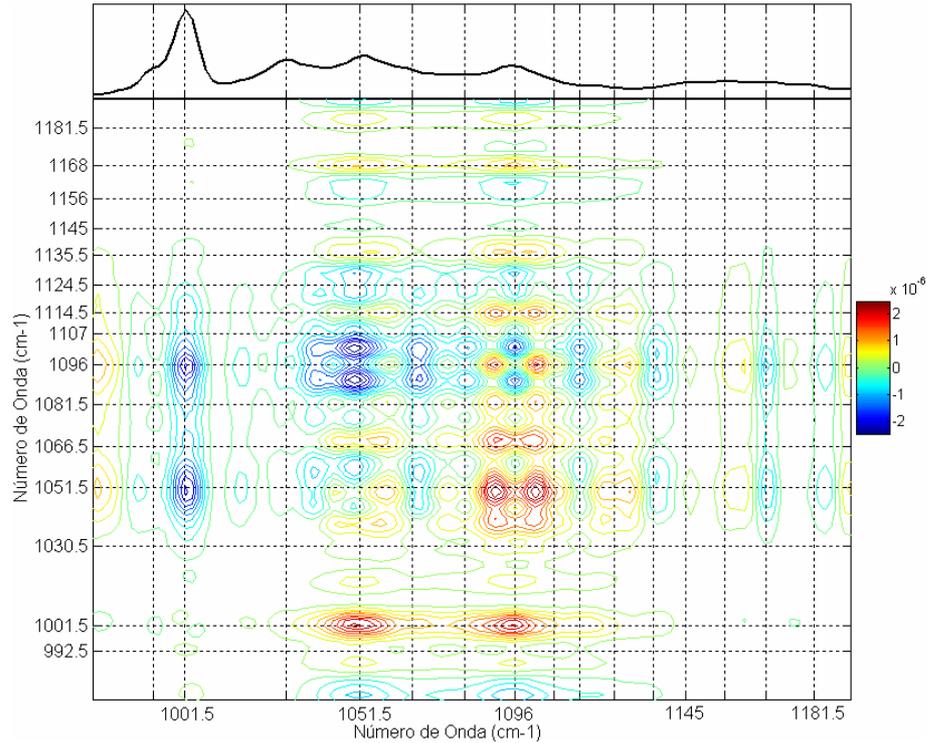


FIGURA 6.1.68 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base linear BA1 são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.18 e 6.1.20), ocorrendo apenas mudanças sutis, como uma melhor visualização dos sinais das correlações assíncronas entre os diferentes modos, em especial entre os modos $[1051,5 \ 1096,0 \ 1124,5]\text{cm}^{-1}$.

Nas FIGURAS 6.1.69 e 6.1.70 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA2, no intervalo espectral entre 975-1192 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

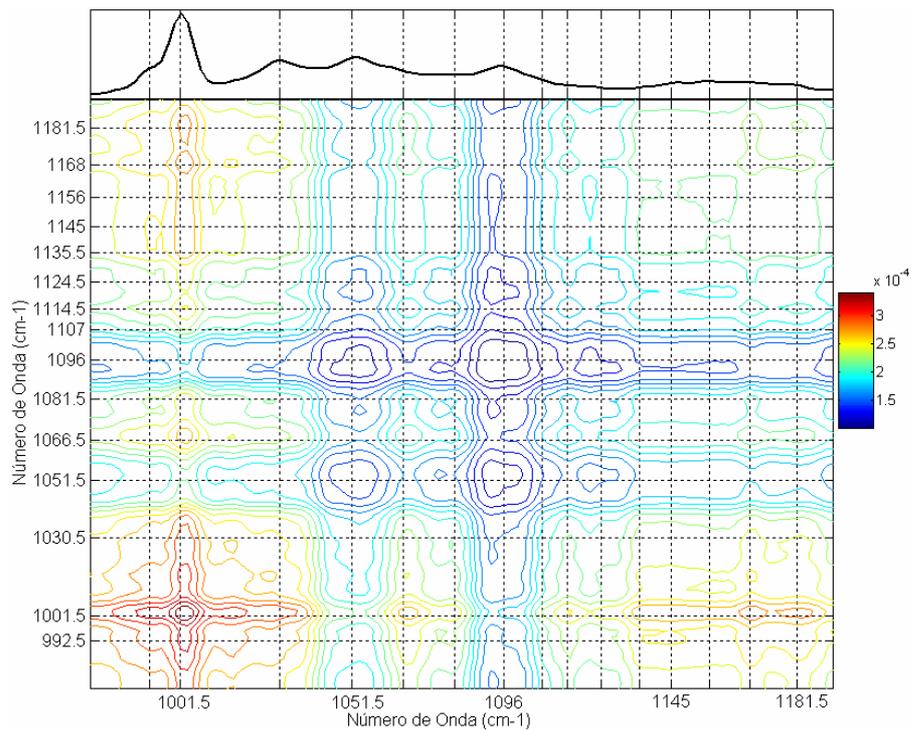


FIGURA 6.1.69 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

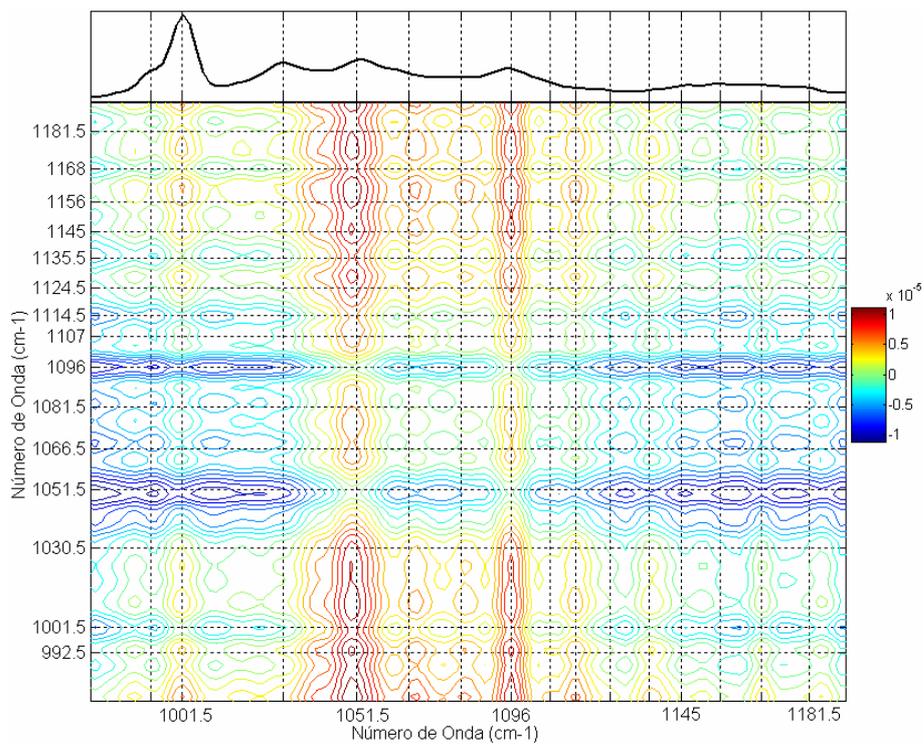


FIGURA 6.1.70 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos no intervalo espectral entre 975-1192 cm^{-1} apresentam forte influência da aplicação do procedimento de correção de linha de base linear BA2 aos espectros Raman, obscurecendo⁷⁰ a interpretação dos mesmos.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de correção de linha de base empregados, para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 975-1192 cm^{-1} , que BA1450 e BA2 conduzem a erros na interpretação da correlação entre as bandas Raman; e que BA1, BC e “sem correção” produziram padrões similares que refletem a correlação geral das bandas Raman observadas nos espectros do Etanol e da Gasolina A.

- Intervalo Espectral entre 1192-1324 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.71 e 6.1.72 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base constante BC, no intervalo espectral 1192-1324 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

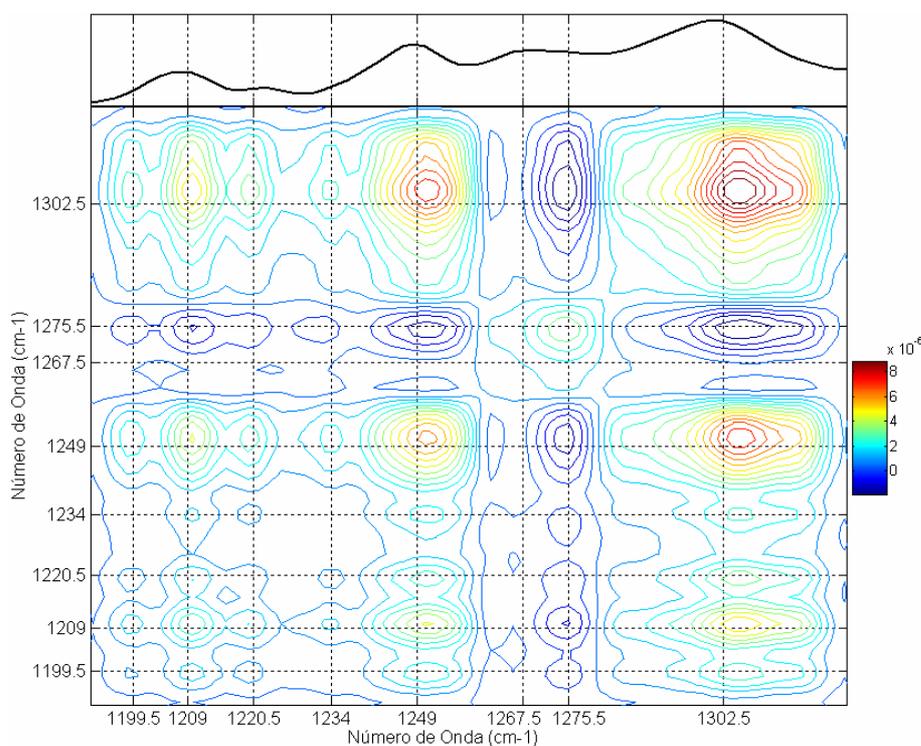


FIGURA 6.1.71– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

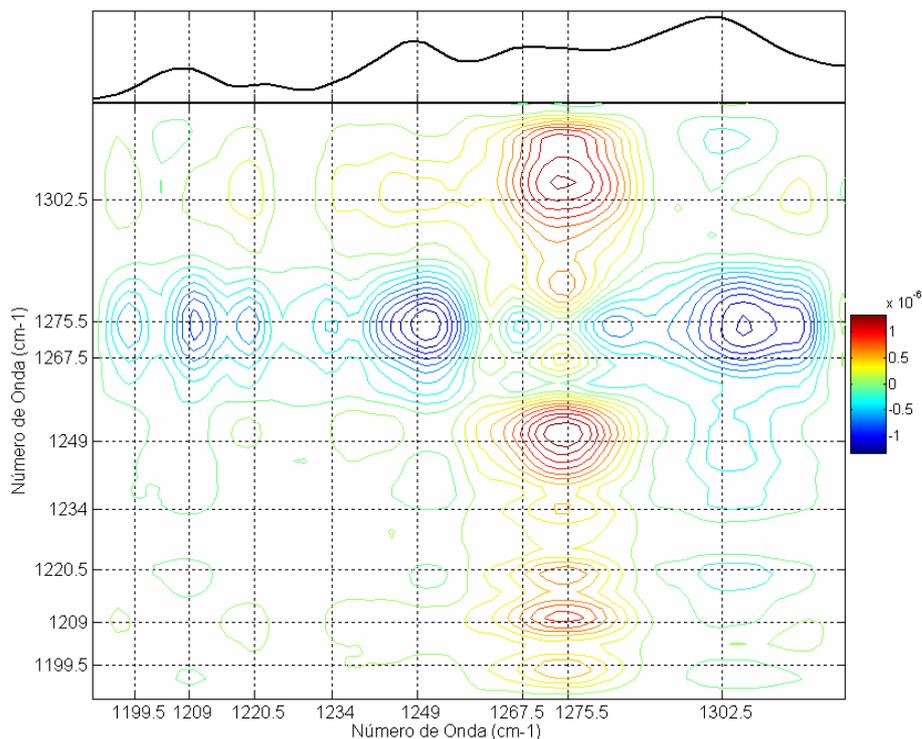


FIGURA 6.1.72 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base constante BC são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.23 e 6.1.25), ocorrendo apenas mudanças sutis, portanto, interpretação é a mesma.

Nas FIGURAS 6.1.73 e 6.1.74 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1450, no intervalo espectral entre 1192-1324 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

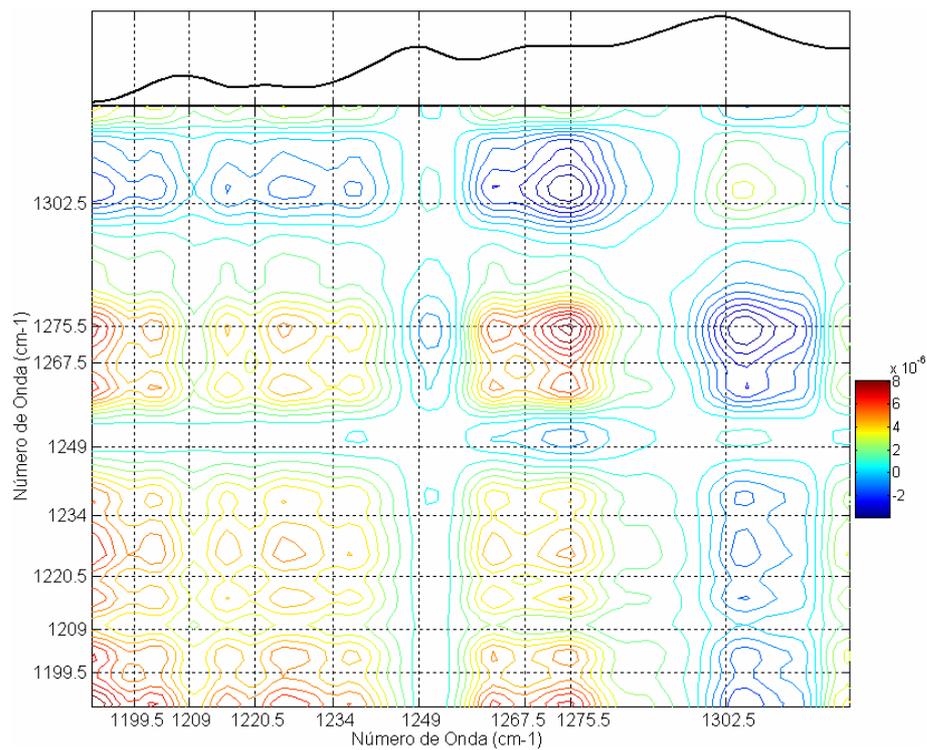


FIGURA 6.1.73 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

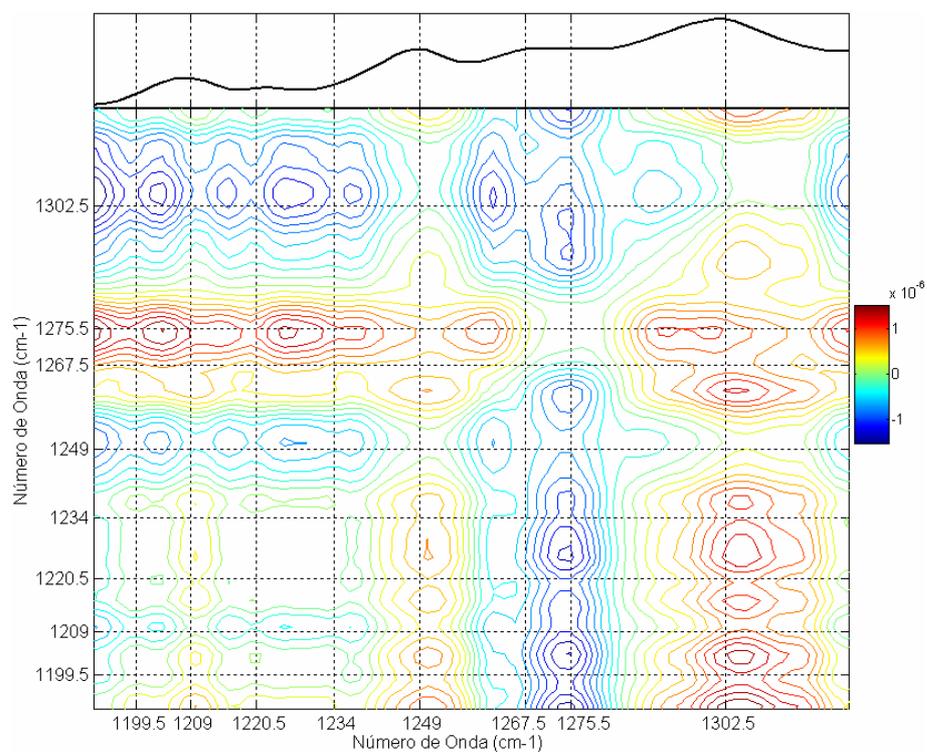


FIGURA 6.1.74 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

Os modos da Gasolina A em $[1249,0\ 1302,5]\text{cm}^{-1}$ são identificados em $[1251,0\ 1305,5]\text{cm}^{-1}$, respectivamente, por suas correlações negativas com os demais modos e positivas entre si. O autopico centrado em $(1275,5;1275,5)\text{cm}^{-1}$, cujo modo correspondente em $1275,5\text{cm}^{-1}$ tem correlações síncronas negativas com os modos em $[1251,0\ 1305,5]\text{cm}^{-1}$ e positivas com os demais. No espectro assíncrono, as correlações entre o modo do Etanol em $1275,5\text{cm}^{-1}$ e os modos em $[1251,0\ 1305,5]\text{cm}^{-1}$ e negativas com demais modos em concordância com as interpretações iniciais. Assim, a aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros Raman submetidos ao procedimento de correção de linha de base linear BA1450 resolve somente o modo do Etanol em $1275,5\text{cm}^{-1}$ e os modos da Gasolina A em $[1249,0\ 1302,5]\text{cm}^{-1}$, obscurecendo a presença dos demais modos da Gasolina A.

Nas FIGURAS 6.1.75 e 6.1.76 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1, no intervalo espectral entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$, sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

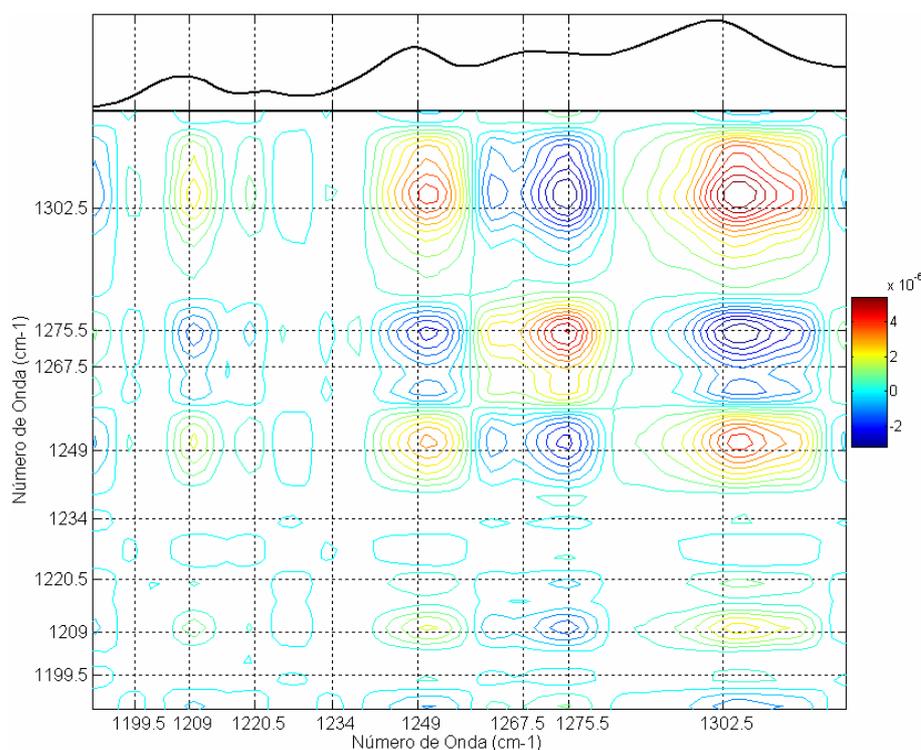


FIGURA 6.1.75 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$.

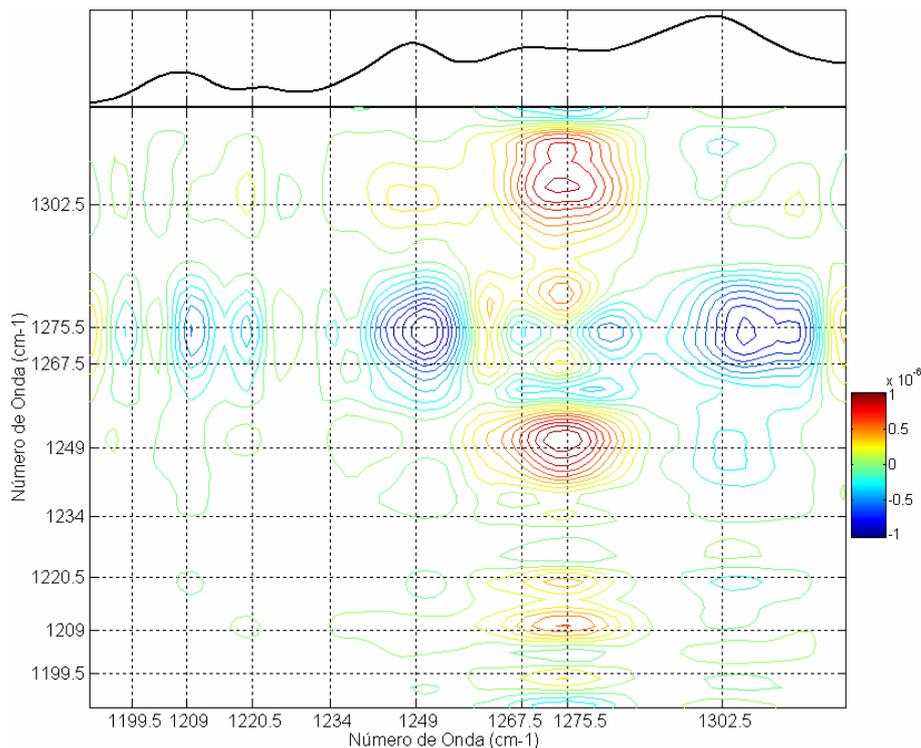


FIGURA 6.1.76 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

Quando os espectros são submetidos ao procedimento de correção de linha de base linear BA1, os espectros síncronos obtidos não são capazes de resolver a correlação para o modo da Gasolina A em $1267,5\text{cm}^{-1}$, pois, suas correlações são positivas com respeito ao modo do Etanol em $1275,5\text{cm}^{-1}$ e negativas para os demais modos da Gasolina A. Também pode-se observar que em $[1227,0\ 1238,0]\text{cm}^{-1}$ as correlações com o modo do Etanol são positivas e com os demais modos são negativas, o que pode ser interpretado como aumento da resolução de ruídos no Etanol ou de vales na Gasolina A produzidos pela correção de linha de base linear BA1. O espectro assíncrono mantém suas características originais (FIGURA 6.1.25), com as correspondentes inversões de sinais nos picos cruzados com os modos em $[1227,0\ 1238,0]\text{cm}^{-1}$ e aumento da resolução na região do autopico em $(1275,5;1275,5)\text{cm}^{-1}$.

Nas FIGURAS 6.1.77 e 6.1.78 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA2, no intervalo espectral entre 1192-1324 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

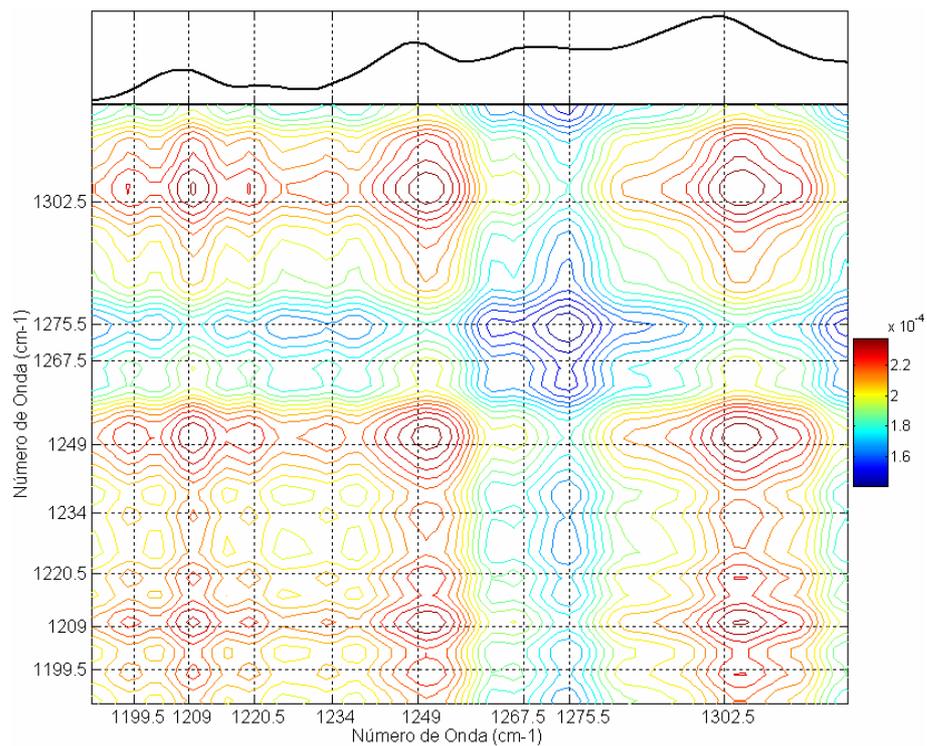


FIGURA 6.1.77 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

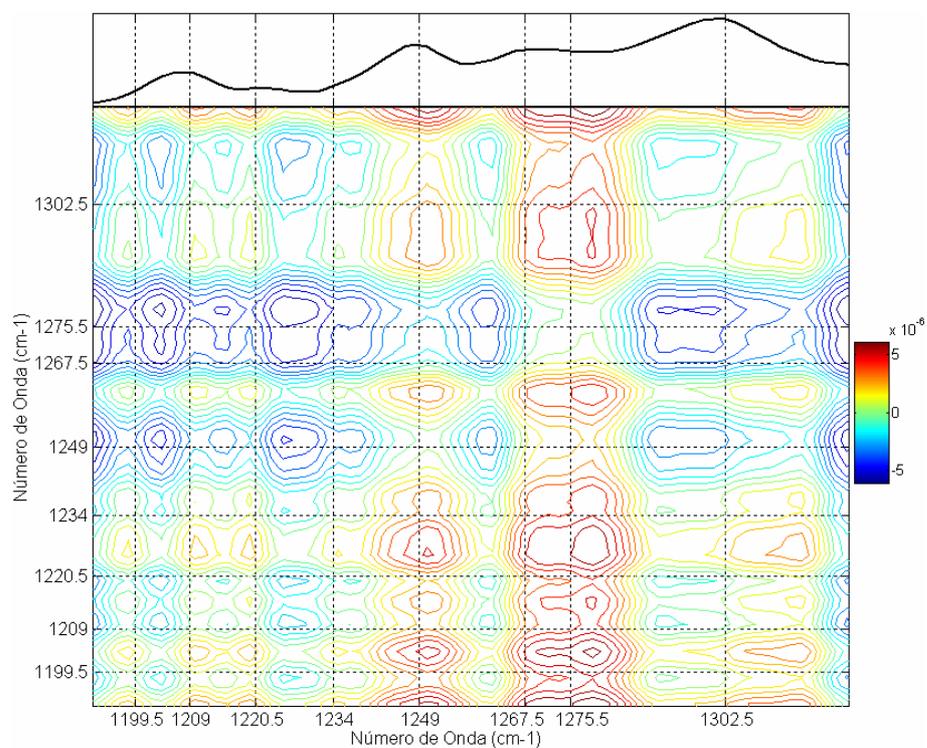


FIGURA 6.1.78 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

No espectro síncrono, embora seja possível identificar os diferentes modos do Etanol e da Gasolina A, as correlações entre os mesmos são sempre positivas. No espectro assíncrono, a grande quantidade de picos dificulta a interpretação da correlação entre os modos. Estas características apresentadas pelos espectros síncronos e assíncronos indicam que não é possível resolver corretamente a correlação no intervalo espectral entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$ quando os espectros Raman são submetidos ao procedimento de correção de linha de base linear BA2.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de correção de linha de base empregados, para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$, que BA1450 e BA2 conduzem a erros na interpretação da correlação entre as bandas Raman; que BA1 produz um aumento na resolução da correlação entre as bandas e/ou na sensibilidade do ruído que poderia ser muito útil se o sistema não fosse tão complexo; e que BC e “sem correção” produziram padrões similares que refletem a correlação geral das bandas Raman observadas nos espectros do Etanol e da Gasolina A.

- Intervalo Espectral entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$

Nas FIGURAS 6.1.79 e 6.1.80 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base constante BC, no intervalo espectral entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$, sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

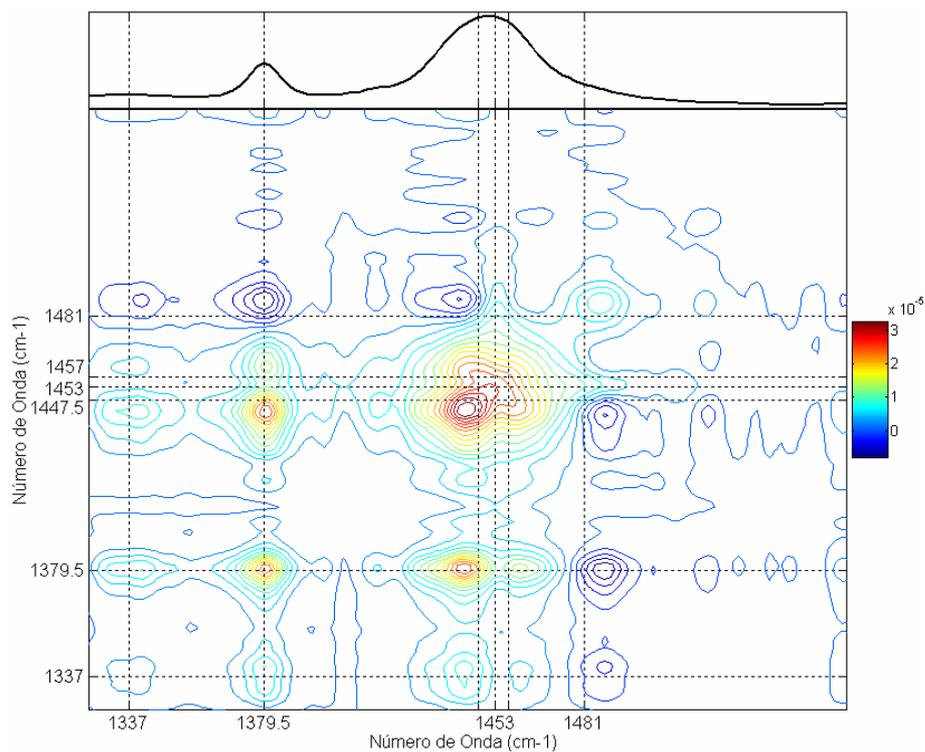


FIGURA 6.1.79 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

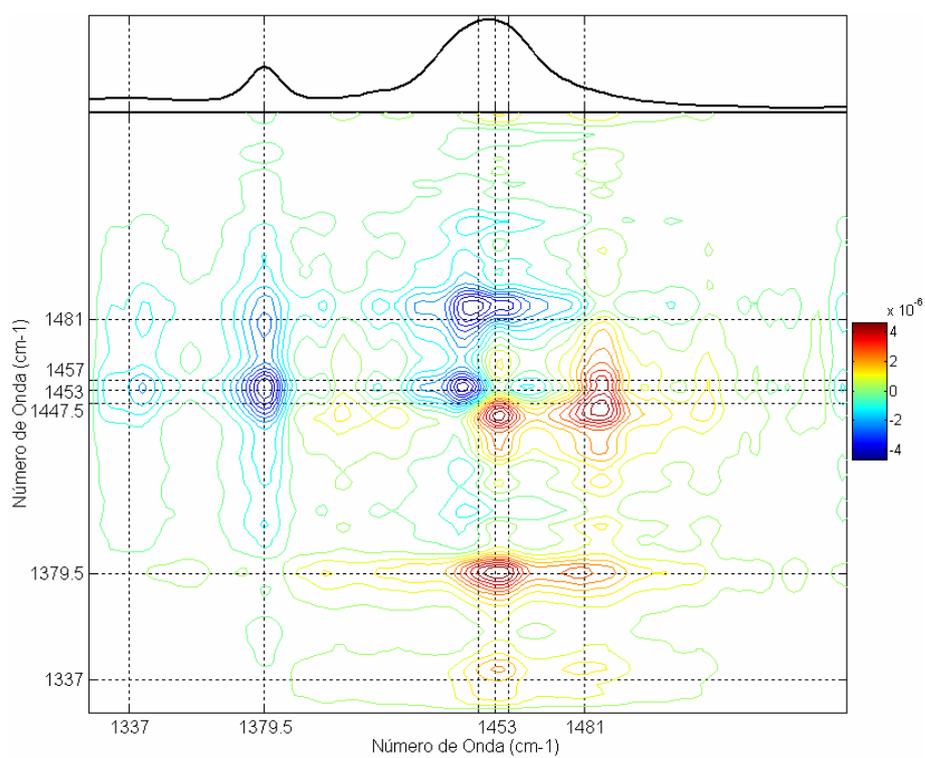


FIGURA 6.1.80 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

Os espectros síncronos e assíncronos obtidos com correção de linha de base constante BC são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.28 e 6.1.30), ocorrendo apenas mudanças sutis, portanto, interpretação é a mesma.

Nas FIGURAS 6.1.81 e 6.1.82 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1450, no intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

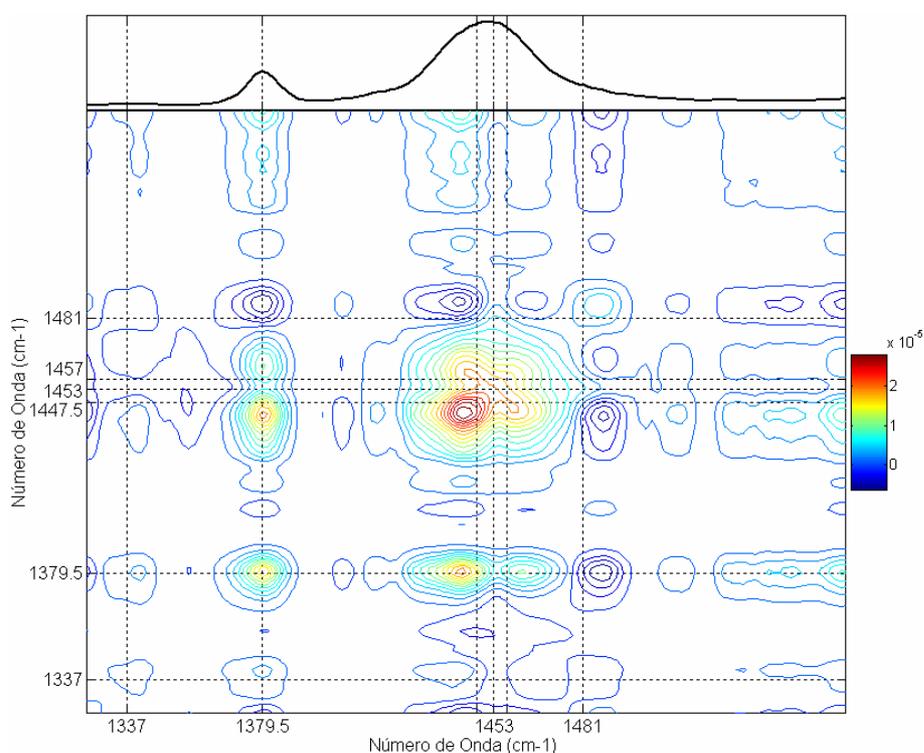


FIGURA 6.1.81 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

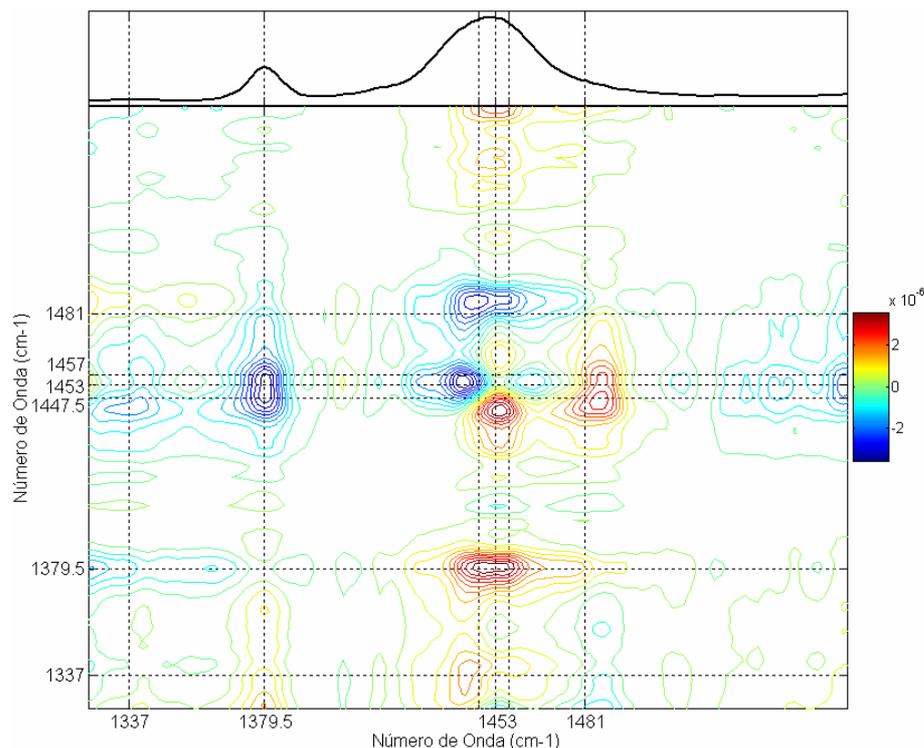


FIGURA 6.1.82 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base linear BA1450 são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.28 e 6.1.30), ocorrendo apenas mudanças sutis, como o aumento na resolução de alguns picos, que ajuda na interpretação das correlações entre os diferentes modos nesse intervalo espectral.

Nas FIGURAS 6.1.83 e 6.1.84 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1, no intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

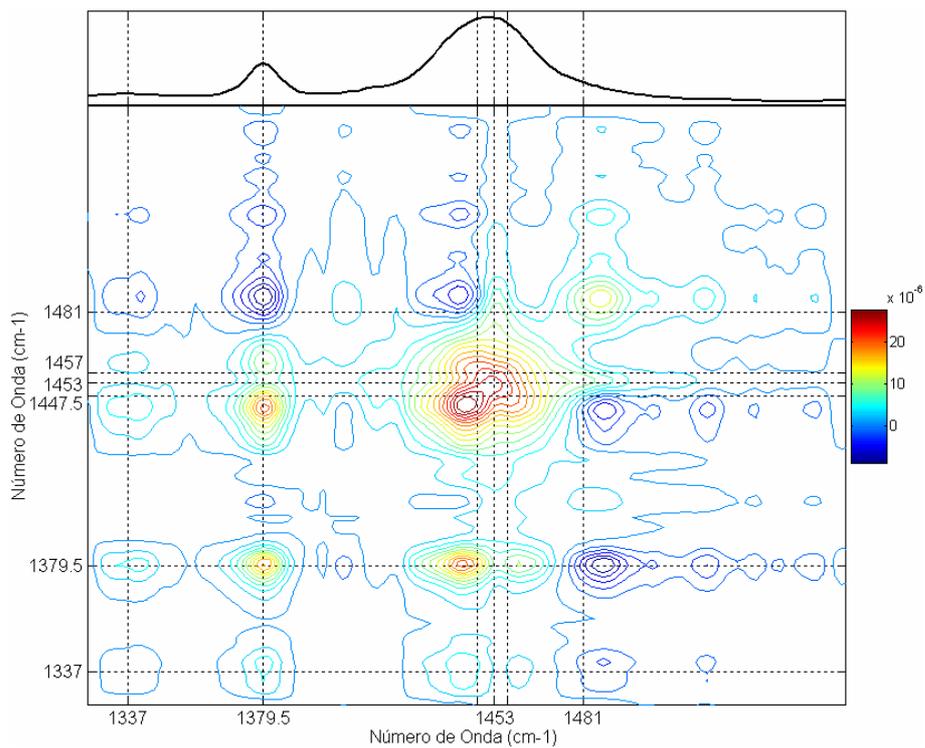


FIGURA 6.1.83 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

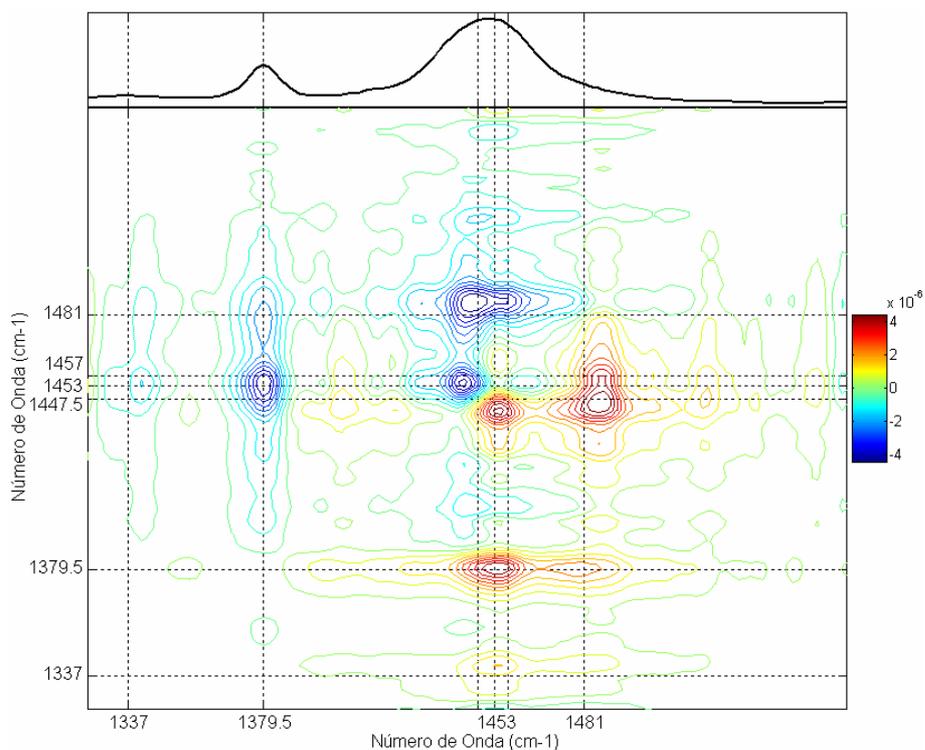


FIGURA 6.1.84 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base linear BA1 são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.28 e 6.1.30), ocorrendo apenas mudanças sutis, como o aumento na resolução de alguns picos síncronos, que ajuda na interpretação da correlação entre os diferentes modos nesse intervalo espectral.

Nas FIGURAS 6.1.85 e 6.1.86 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA2, no intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

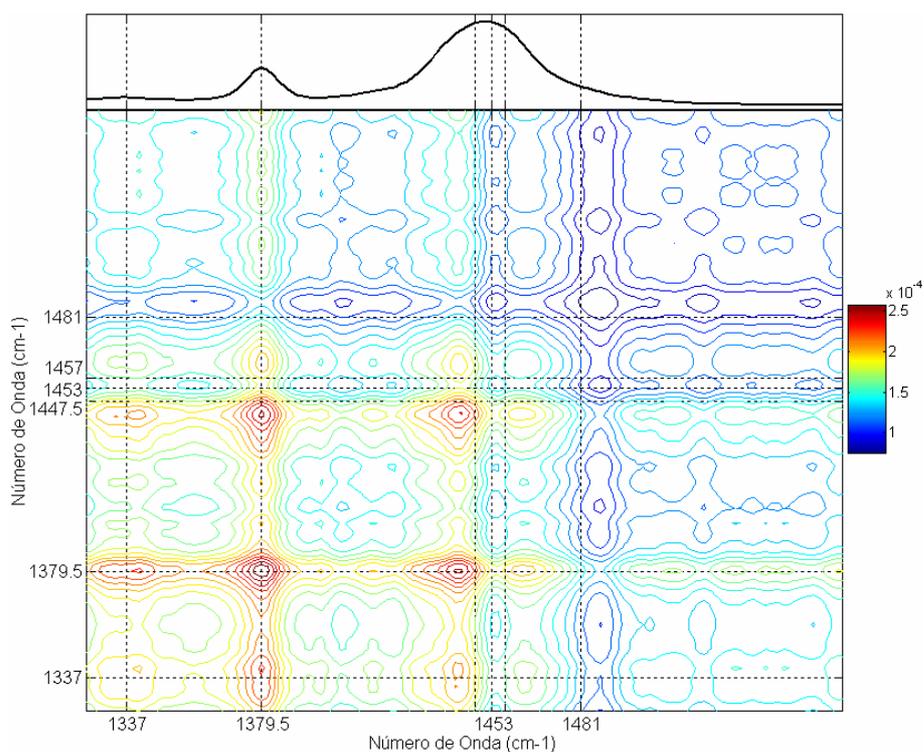


FIGURA 6.1.85 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

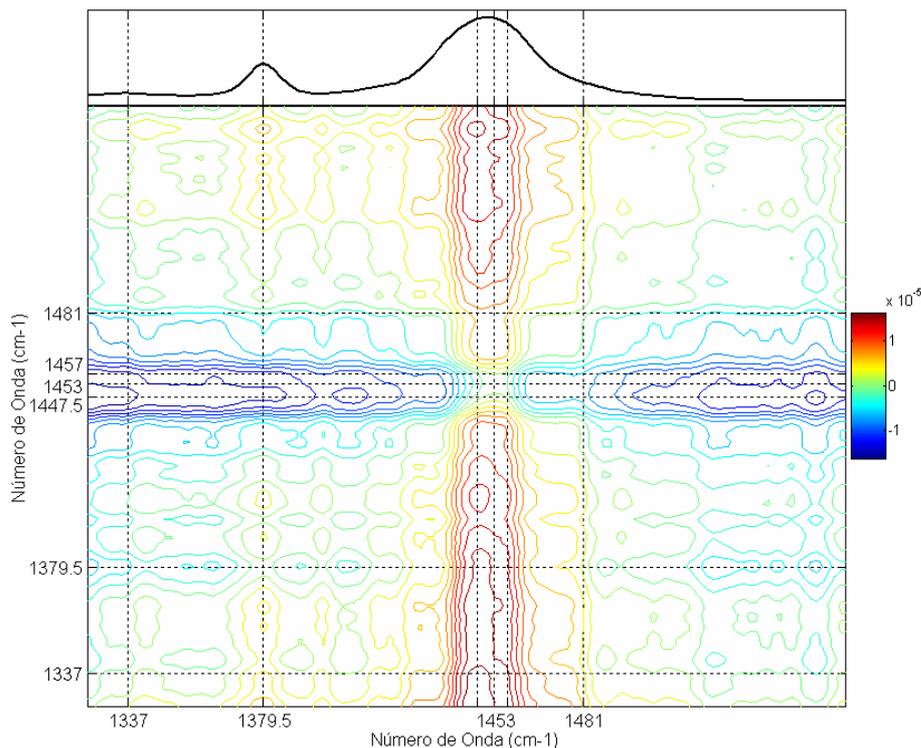


FIGURA 6.1.86 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

Quando os espectros Raman são submetidos ao procedimento de correção de linha de base linear BA2, os espectros síncronos e assíncronos obtidos para o intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} não possibilitam qualquer interpretação das correlações entre os diferentes modos.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de correção de linha de base empregados, para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} , que BA2 conduziu a erros na interpretação da correlação entre as bandas Raman e que BA1450, BA1, BC e “sem correção” produziram padrões similares que refletem a correlação geral das bandas Raman observadas nos espectros do Etanol e da Gasolina A.

- Intervalo Espectral entre 2840-2990 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.87 e 6.1.88 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base constante BC, no intervalo espectral 2840-2990 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

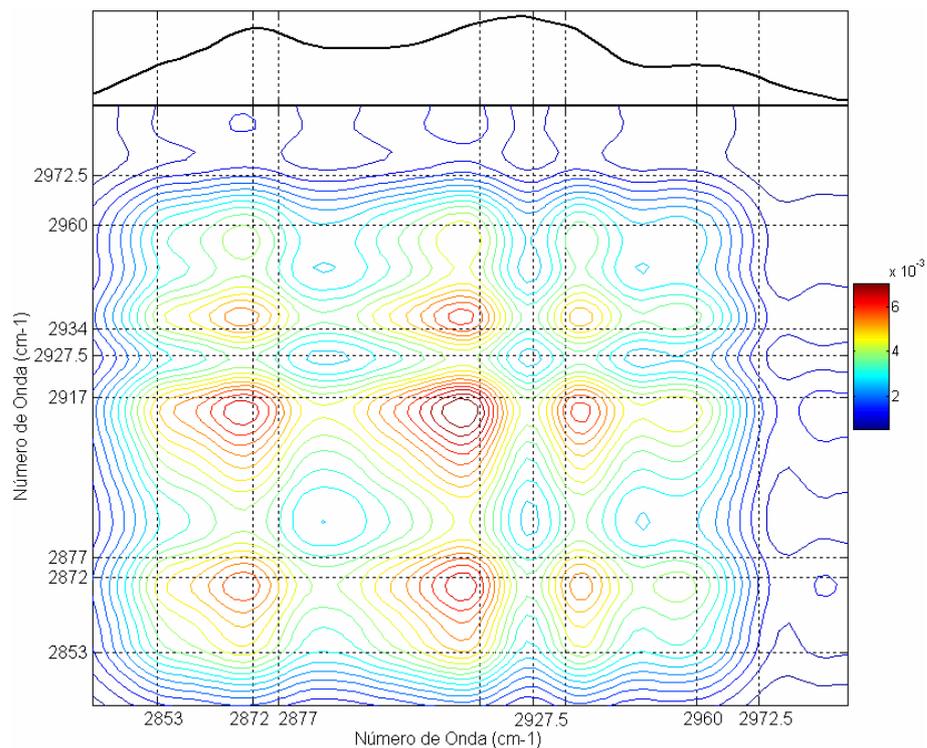


FIGURA 6.1.87 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

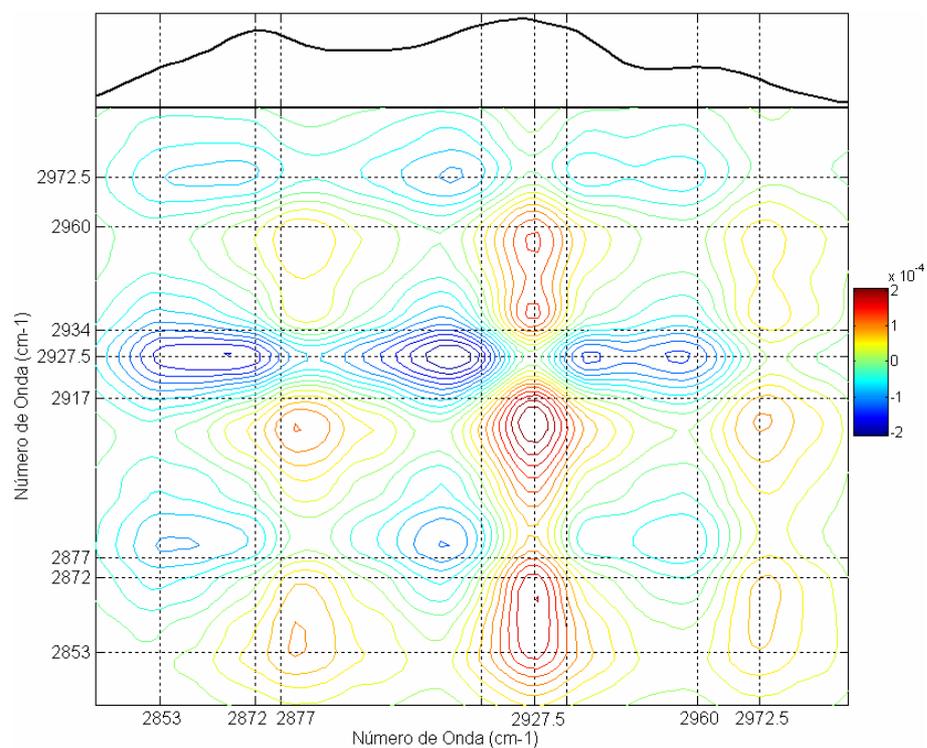


FIGURA 6.1.88 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base constante BC são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.33 e 6.1.35), ocorrendo apenas mudanças sutis, portanto, interpretação é a mesma.

Nas FIGURAS 6.1.89 e 65.1.90 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1450 no intervalo espectral entre 2840-2990 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

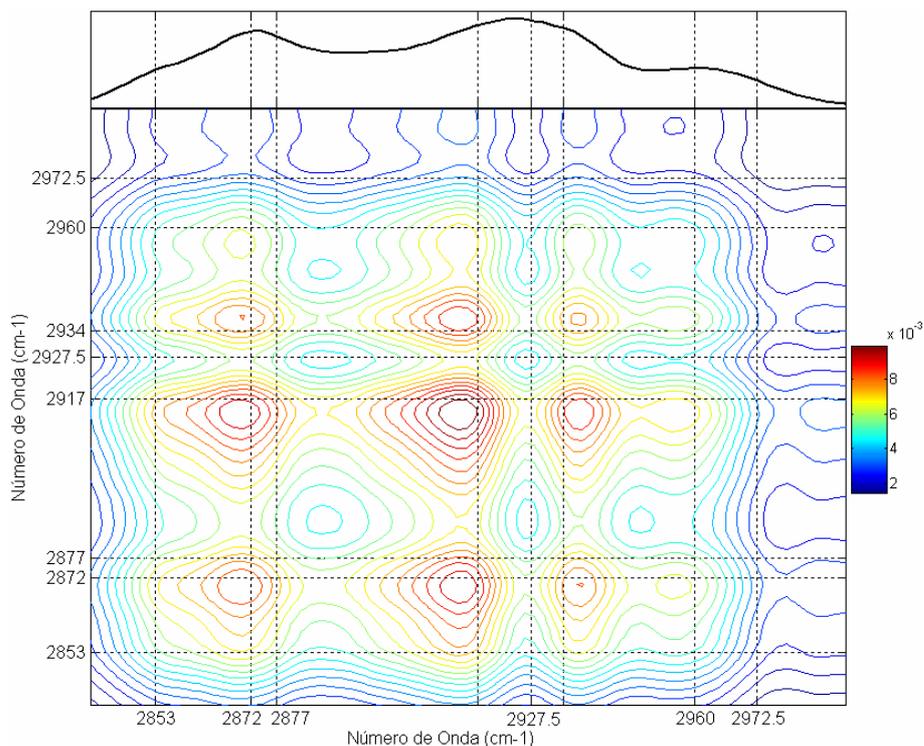


FIGURA 6.1.89 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

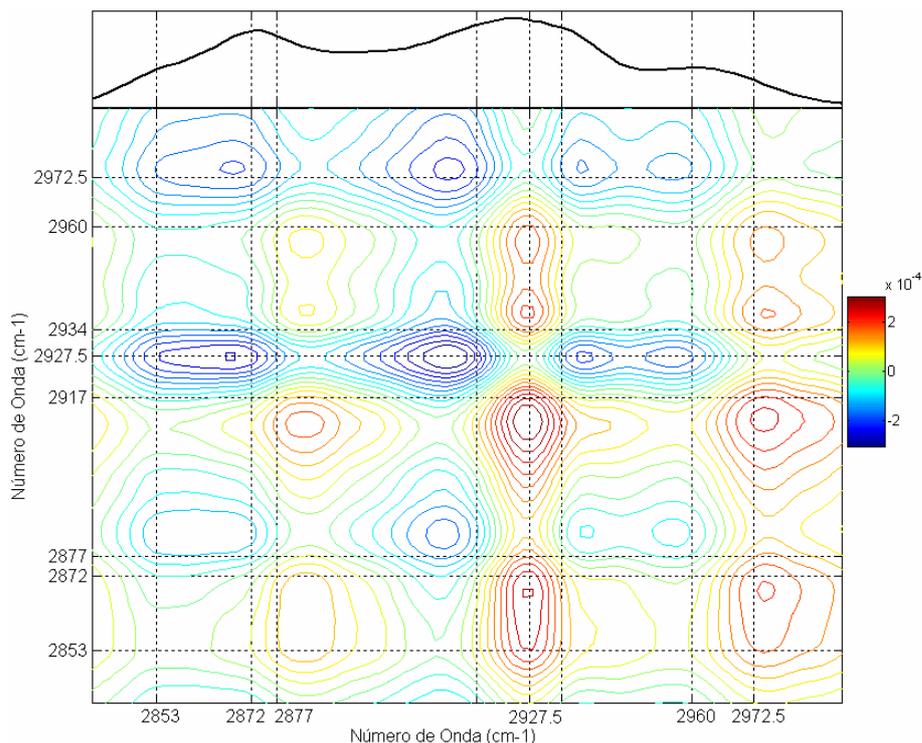


FIGURA 6.1.90 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base linear BA1450 são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.33 e 6.1.35), ocorrendo apenas mudanças sutis, portanto, interpretação é a mesma.

Nas FIGURAS 6.1.91 e 6.1.92 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA1, no intervalo espectral 2840-2990 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

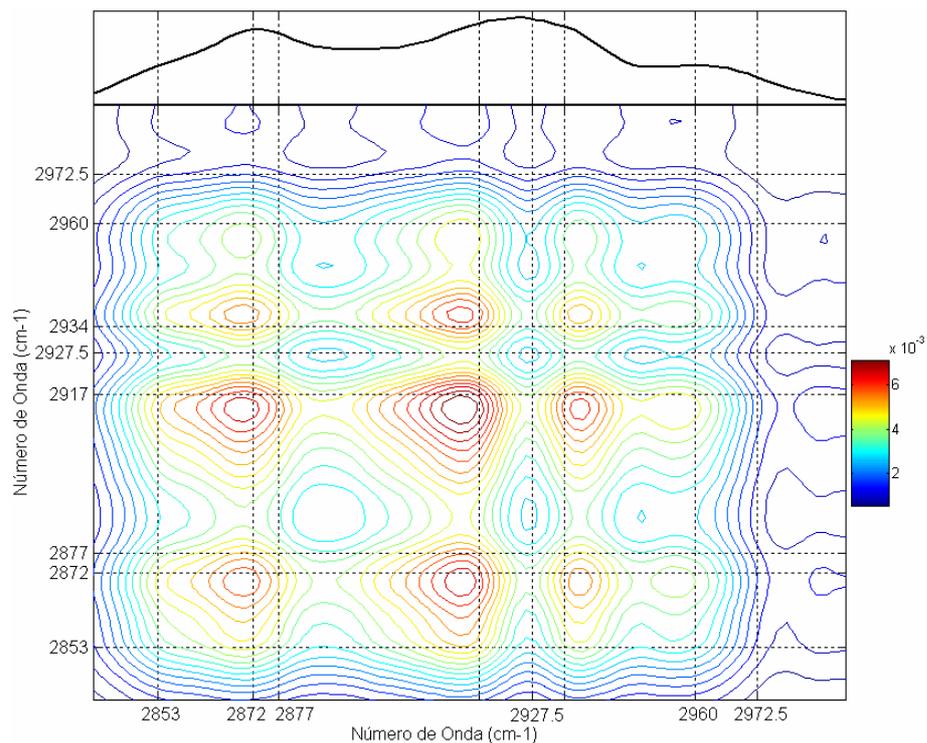


FIGURA 6.1.91 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

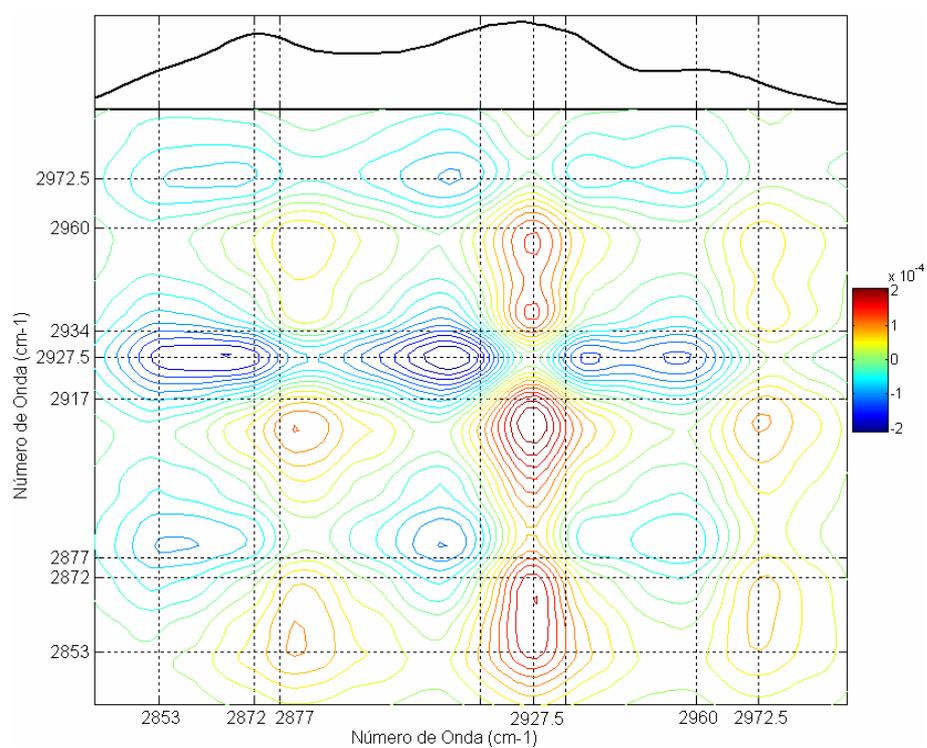


FIGURA 6.1.92 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base linear BA1 são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.33 e 6.1.35), ocorrendo apenas mudanças sutis, portanto, interpretação é a mesma.

Nas FIGURAS 6.1.93 e 6.1.94 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à correção de linha de base linear BA2, no intervalo espectral 2840-2990 cm^{-1} , sem normalização. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

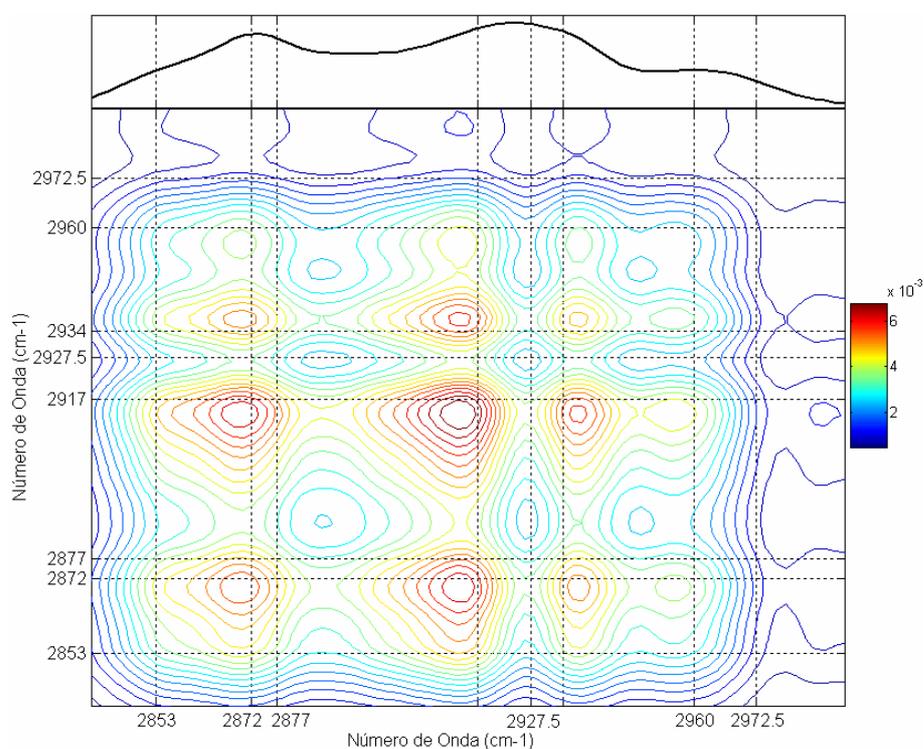


FIGURA 6.1.93 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

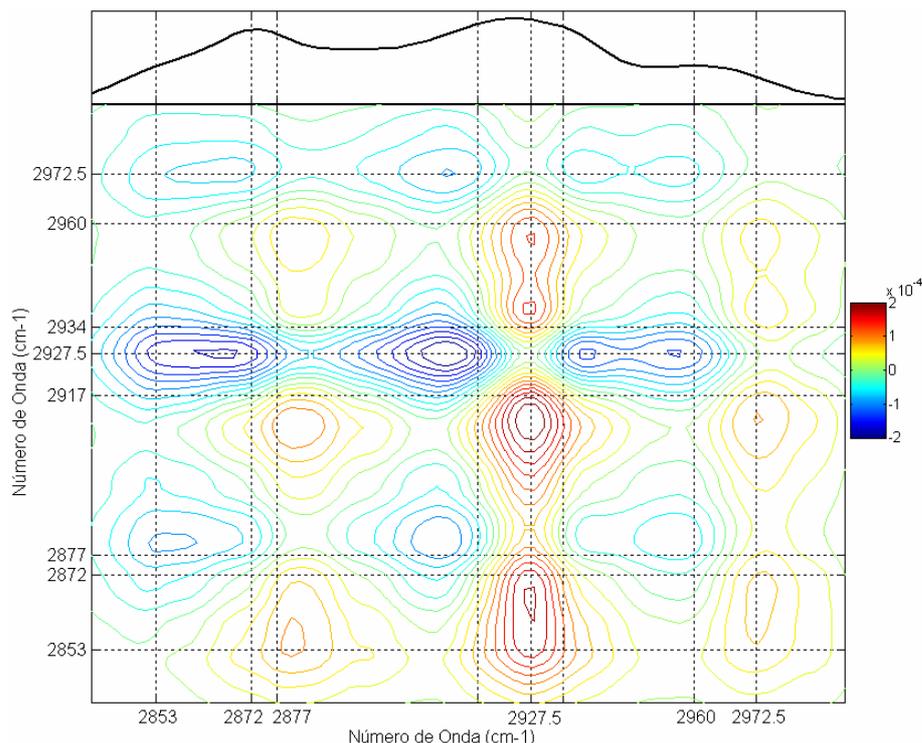


FIGURA 6.1.94 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com correção de linha de base linear BA2 são similares aos obtidos sem correção de linha de base (FIGURAS 6.1.33 e 6.1.35), ocorrendo apenas mudanças sutis, portanto, interpretação é a mesma.

Assim, podemos concluir que todos os procedimentos de correção de linha de base empregados, para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 2840-2990 cm^{-1} , produziram padrões similares que refletem a correlação geral das bandas Raman observadas nos espectros do Etanol e da Gasolina A.

Portanto, todos os intervalos espectrais apresentam um comportamento semelhante para cada tipo de procedimento de correção de linha de base aplicado, indicando que o “background” sob os espectros influencia da mesma forma todos os intervalos espectrais. Estes procedimentos de correção de linha de base fixa que utilizamos são mais práticos de serem aplicados e mostraram-se adequados aos espectros obtidos. As análises da influência da correção na linha de base dos espectros Raman sobre os resultados obtidos com o método de Correlação 2D Generalizada demonstram a qualidade dos espectros Raman originais.

6.1.4 Considerações sobre a Influência da Normalização dos Espectros Raman.

A intensidade de uma banda Raman é diretamente proporcional à potência do laser incidente sobre ela. Para não causar alterações no espectro é essencial que a potência do laser seja mantida constante e reproduzível no decorrer do experimento. No entanto, mesmo que se consiga manter certo controle sobre a estabilidade da potência do laser, sempre poderão ocorrer variações com o passar de longos períodos, ou mesmo pequenas flutuações em curtos períodos. Além disso, o sistema pode ser afetado por outras variáveis, como pequenas vibrações que podem causar desalinhamento nos dispositivos ópticos.

Uma forma de solucionar esses tipos de problemas é fazer uso de algum tipo de padronização (calibração). Isto é, usar o espectro Raman de uma determinada substância como padrão de referência. Se depois de algum tempo o espectro do padrão indicar que a potência do laser ou mesmo se o espectro como um todo sofreu alterações, então, a relação entre as intensidades das bandas no espectro com o padrão, antes e depois da alteração, pode ser usada para corrigir o espectro da amostra estudada.

Para medidas on-line e de amostras com uma matriz complexa, como a dos combustíveis, este método de padronização não é nada prático (ou simples). Uma alternativa mais adequada é o uso de padrões internos de calibração. Para que um padrão interno seja realmente mais flexível para aplicações on-line e em tempo real e mais simples para análise de amostras como a gasolina, ele deve ser originário da própria amostra. Encontramos várias possibilidades na literatura^{51,69} que incluem normalizar todo o espectro Raman da amostra pela:

- i) intensidade integrada da banda em $\sim 1450\text{cm}^{-1}$ (NA1450);
- ii) intensidade integrada total entre $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ (NA1);
- iii) intensidade integrada total entre $2500\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ (NA2);
- iv) intensidade integrada total do espectro Raman entre $40\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ (NAtotal) e
- v) intensidade integrada do espectro médio (NAmedio).

Os dois primeiros métodos de normalização podem ser justificados se supusermos que a concentração total de grupos metil (CH_3) e metileno (CH_2) deva ser mantida constante para o conjunto de amostras em uma determinada curva de calibração. Os demais métodos podem ser justificados se supusermos que a seção transversal Raman mantenha-se constante mesmo que as intensidades relativas possam mudar para uma matriz complexa como a da gasolina. Embora, esses métodos possam não ser aplicáveis a misturas que contenham

somente uns poucos componentes que têm diferentes secções transversais Raman, no caso dos combustíveis esta hipótese pode ser verificada.

Nesta secção, apresentamos a análise realizada quando aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada às misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B) quando os espectros são submetidos a cada um desses 5 diferentes procedimentos de normalização. Escolhemos apresentar os resultados obtidos para todos os intervalos espectrais nos quais são observados modos Raman no espectro do Etanol, que na secção anterior foram com correção de linha de base constante BC, permitindo a comparação da influência dos procedimentos de normalização sobre estes diferentes intervalos espectrais.

- Intervalo Espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$

Nas FIGURAS 6.1.95 e 6.1.96 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1450, no intervalo espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$, com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

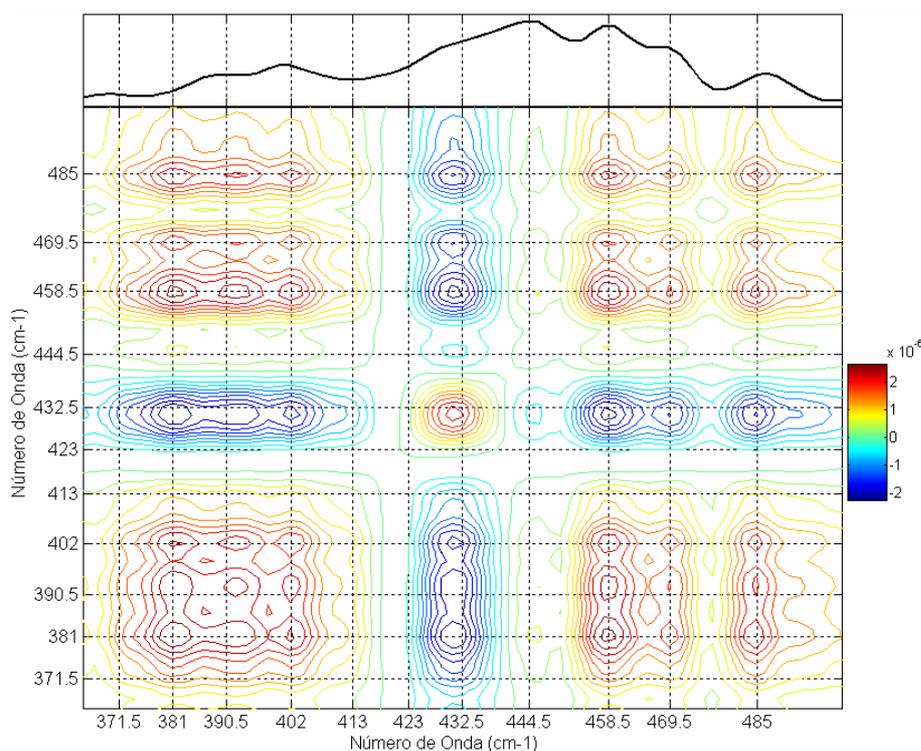


FIGURA 6.1.95 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$.

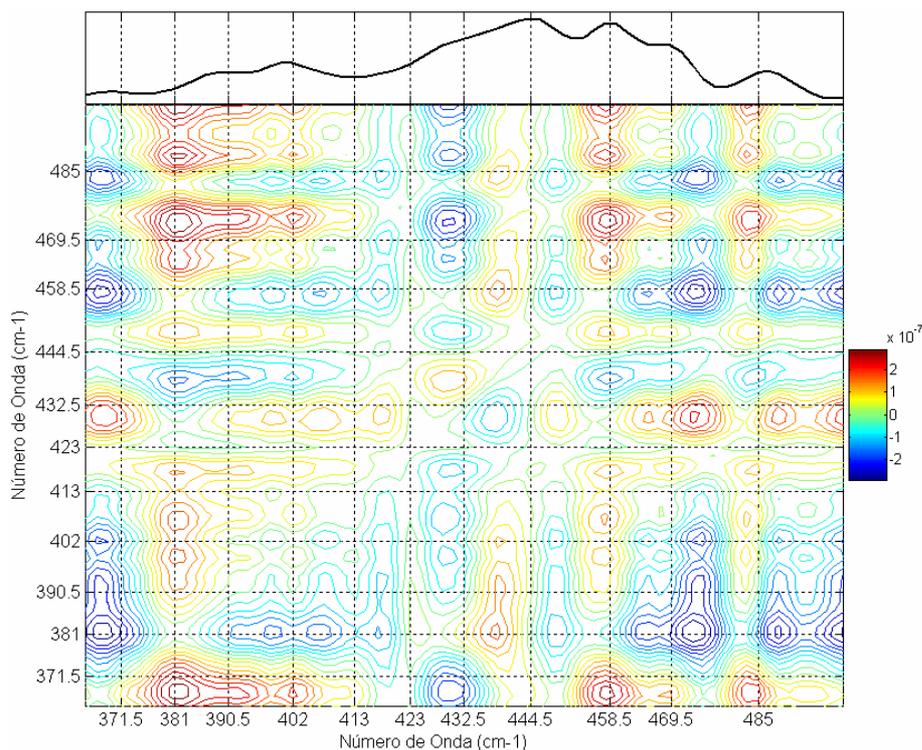


FIGURA 6.1.96 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .

O espectro síncrono é similar ao obtido sem normalização (FIGURA 6.1.47), ocorrendo apenas mudanças sutis. Porém, no espectro assíncrono, a grande quantidade de picos resolvidos dificulta a interpretação do mesmo. Assim, o espectro assíncrono é mais sensível à aplicação ao procedimento de normalização NA1450 do que o espectro síncrono.

Nas FIGURAS 6.1.97 e 6.1.98 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1, no intervalo espectral entre 365-500 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

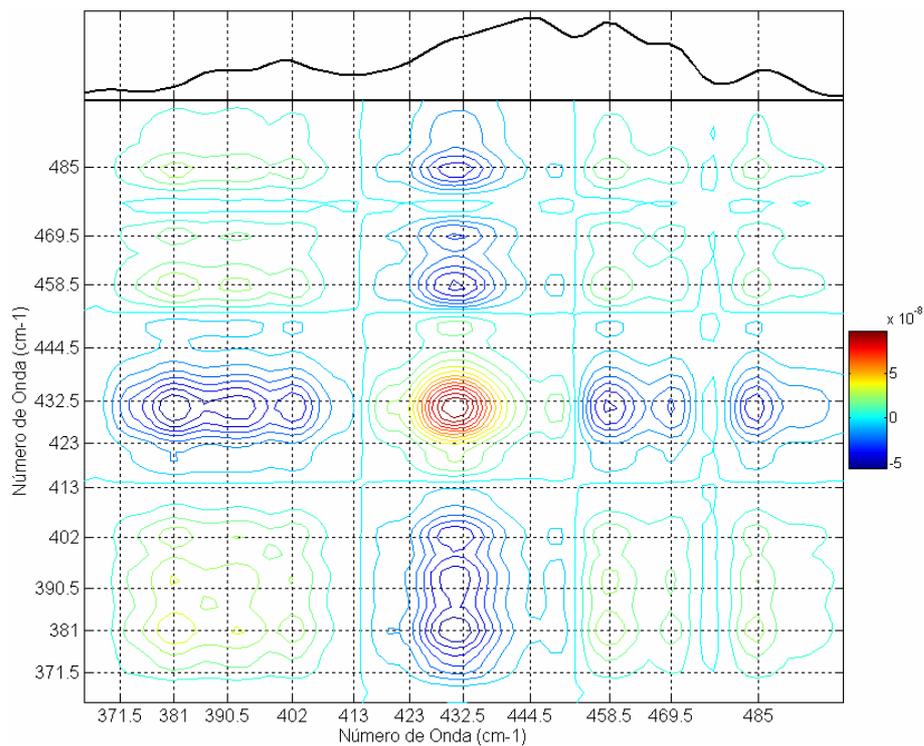


FIGURA 6.1.97 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

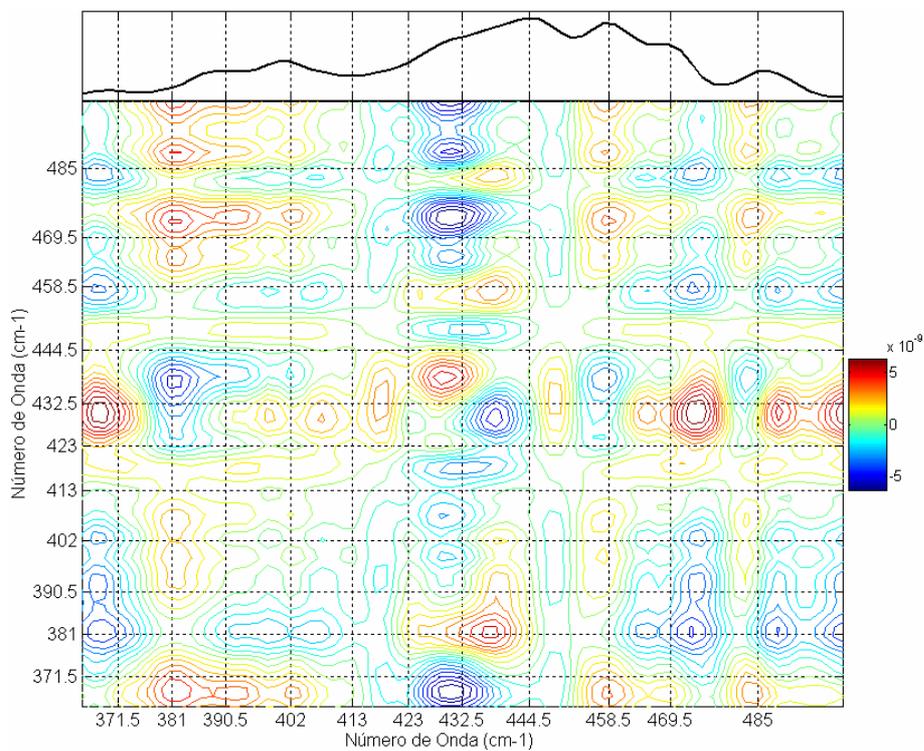


FIGURA 6.1.98 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

No espectro síncrono, identificamos o autopico $(431,431)\text{cm}^{-1}$. As correlações cruzadas positivas deste modo em 431cm^{-1} com os modos em $[420,0\ 449,0]\text{cm}^{-1}$ indicam que este método de normalização não resolve corretamente a correlação entre os modos do Etanol e da Gasolina A. No espectro assíncrono, a grande quantidade de picos resolvidos dificulta a interpretação do mesmo.

Nas FIGURAS 6.1.99 e 6.1.100 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA2, no intervalo espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$, com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

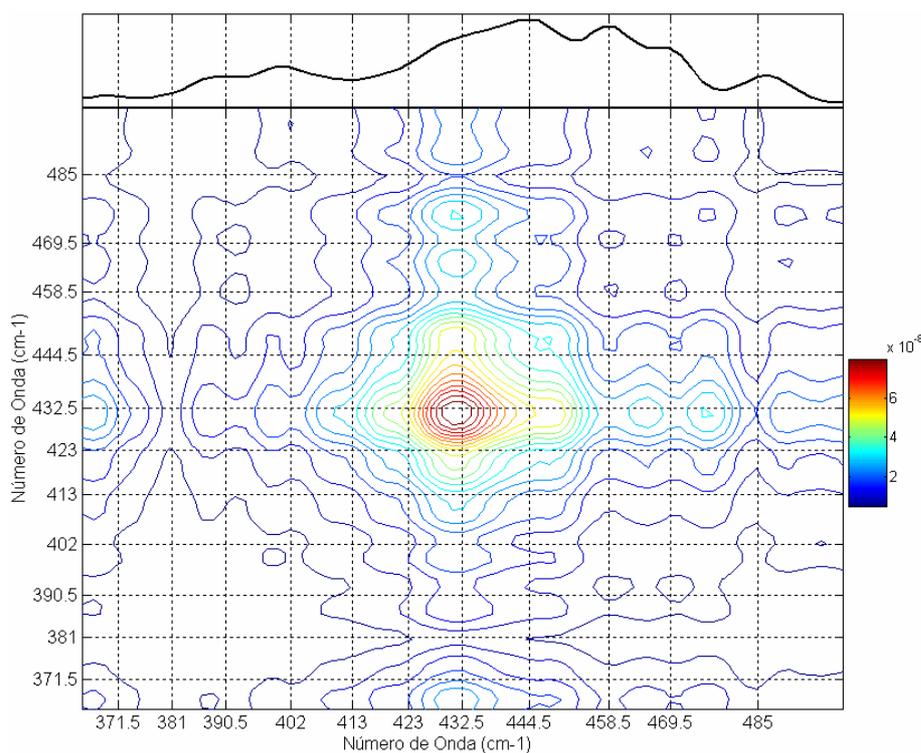


FIGURA 6.1.99 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$.

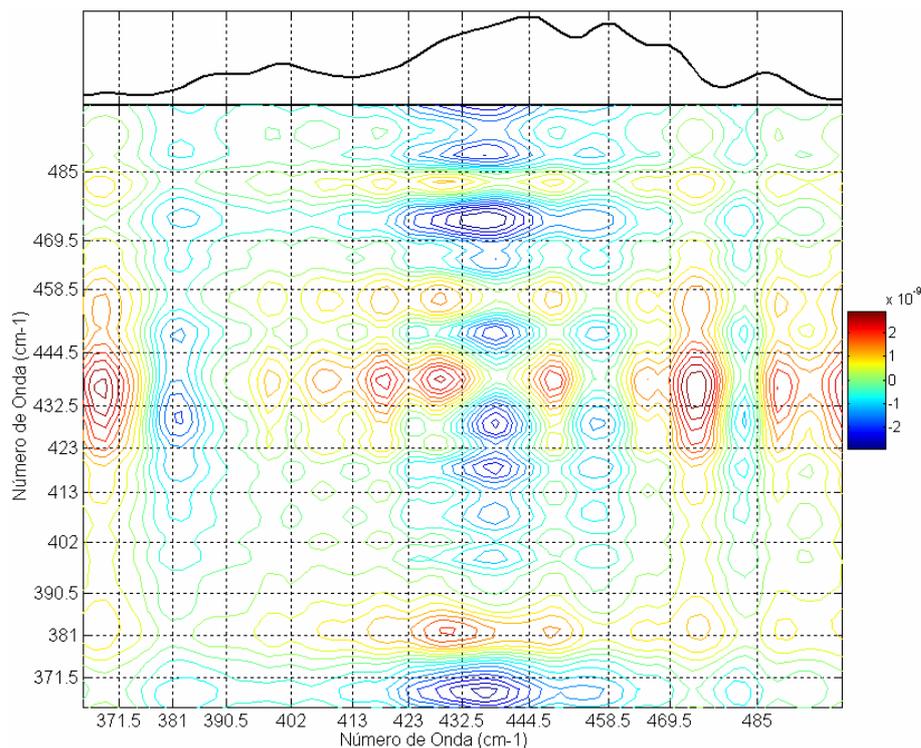


FIGURA 6.1.100 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .

Os sinais das correlações síncronas entre o modo do Etanol e os modos da Gasolina A são positivos, ou seja, quando os espectros são submetidos à normalização NA2 a aplicação do método de correlação 2D generalizada não consegue diferenciar a presença do modo do Etanol em 432,5 cm^{-1} dos modos da Gasolina A neste intervalo espectral. No espectro assíncrono, a grande quantidade de picos resolvidos dificulta a interpretação do mesmo.

Nas FIGURAS 6.1.101 e 6.1.102 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA_{total}, no intervalo espectral 365-500 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

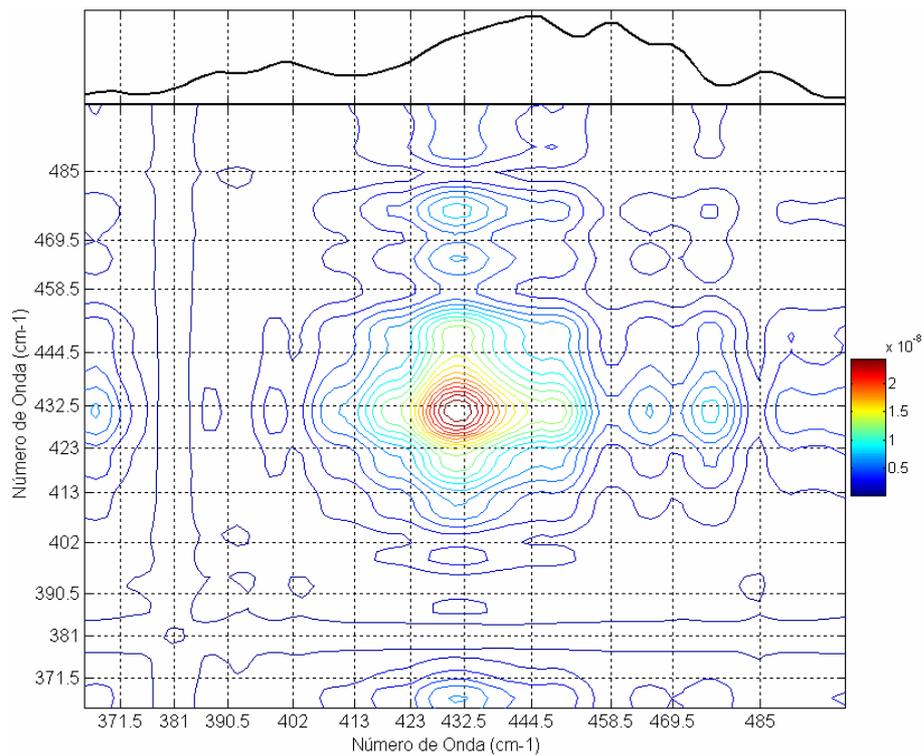


FIGURA 6.1.101 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

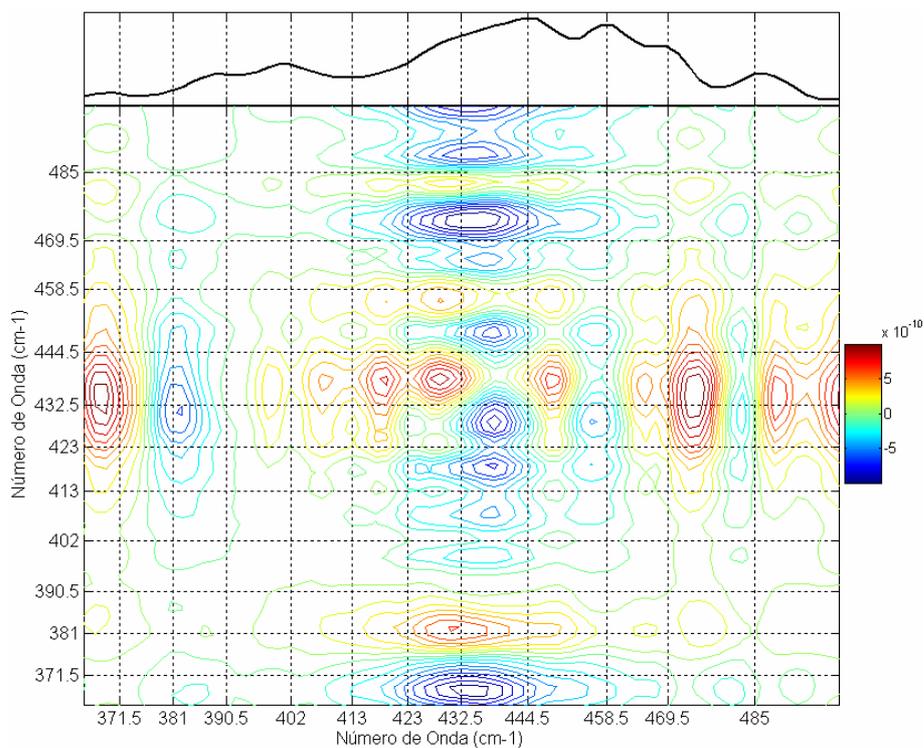


FIGURA 6.1.102 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

Os sinais das correlações síncronas entre o modo do Etanol e os modos da Gasolina A são positivos, ou seja, quando os espectros são submetidos à normalização N_{Atotal} a aplicação do método de correlação 2D generalizada não consegue diferenciar o modo do Etanol em 432.5cm^{-1} dos modos da Gasolina A, no intervalo espectral $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$. No espectro assíncrono, a grande quantidade de picos resolvidos dificulta a interpretação do mesmo.

Nas FIGURAS 6.1.103 e 6.1.104 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização N_{Amedio} , no intervalo espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$, com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

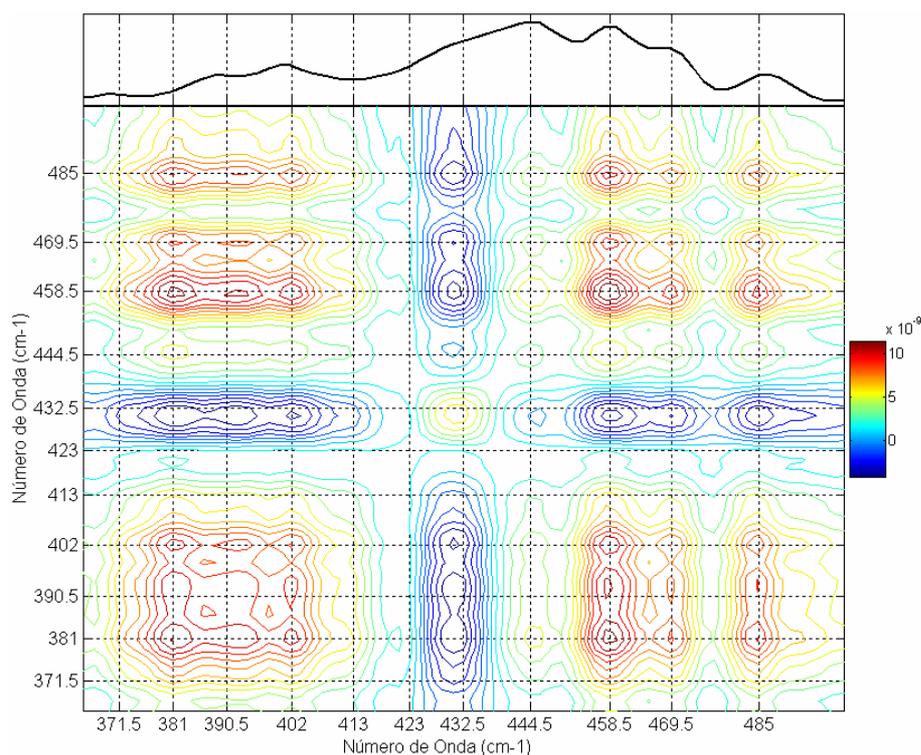


FIGURA 6.1.103 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$.

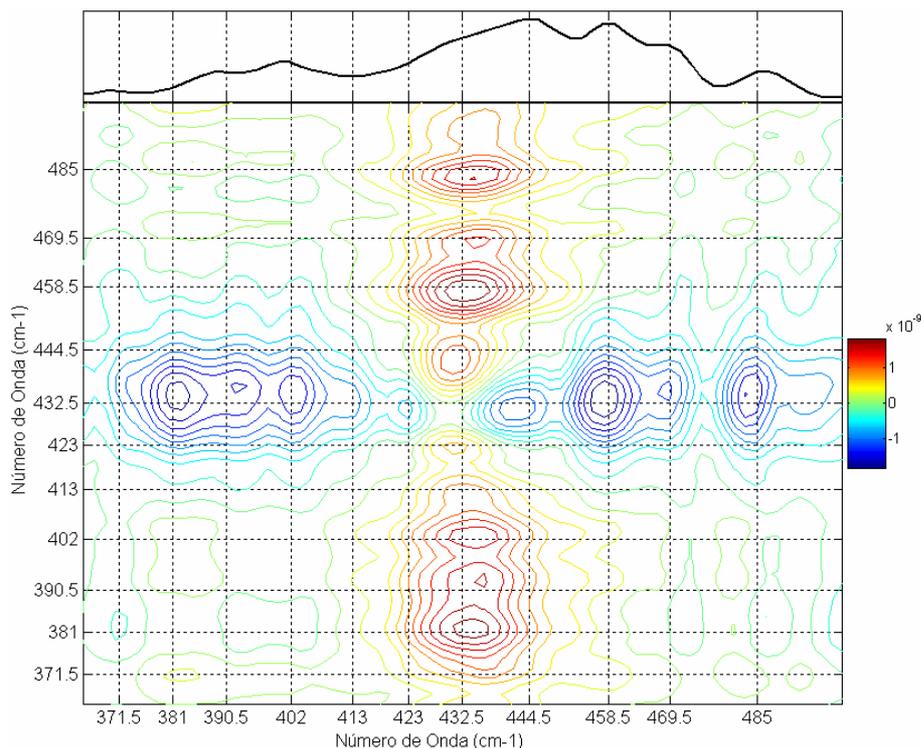


FIGURA 6.1.104 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos sem normalização (FIGURAS 6.1.47 e 6.1.48), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de normalização empregados aos espectros Raman com correção de linha de base constante BC das misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 365-500 cm^{-1} , que NA1450, NA1, NA2 e NAtotal não possibilitam identificar adequadamente a correlação entre modos do Etanol e Gasolina A e que NAmédio produz padrões similares aos obtidos “sem normalização”.

- Intervalo Espectral entre 803-955 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.105 e 6.1.106 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1450, no intervalo espectral entre 803-955 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

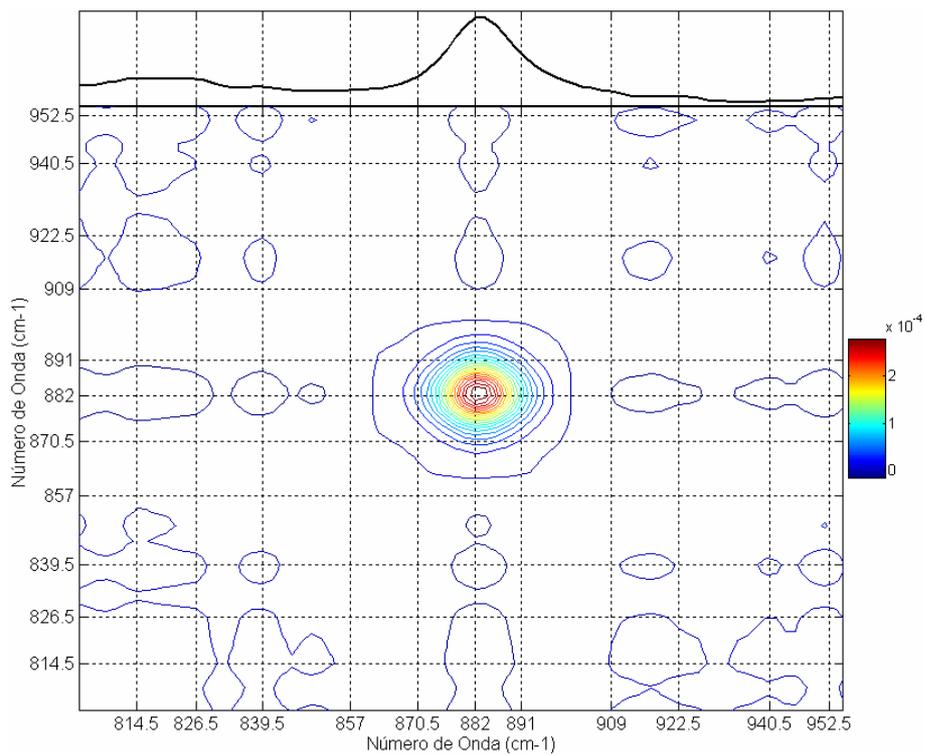


FIGURA 6.1.105 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

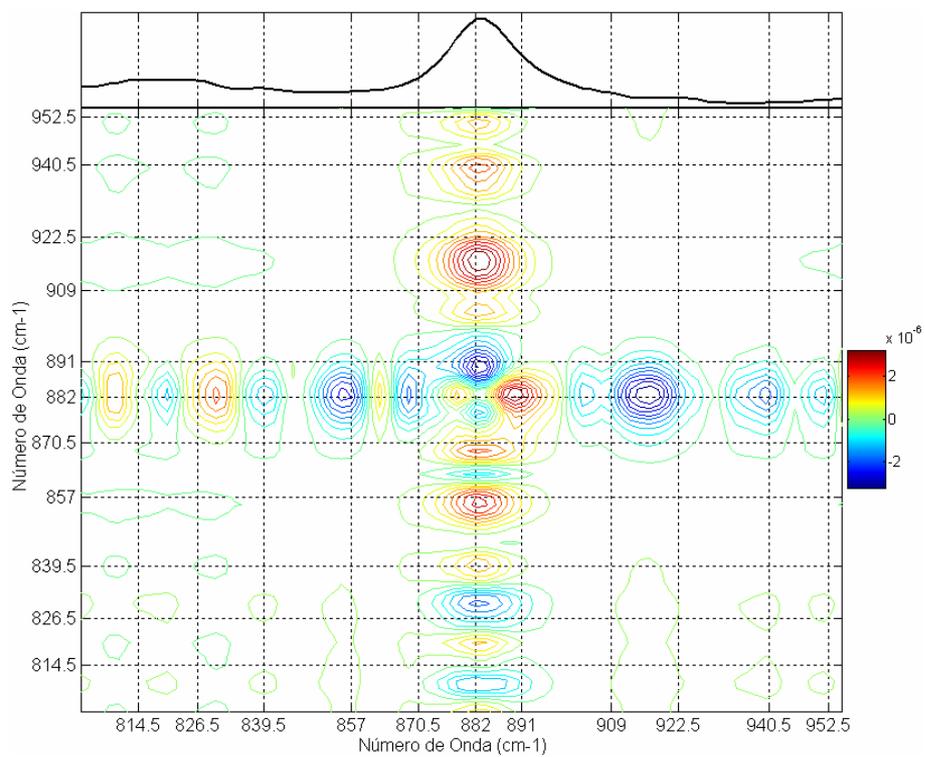


FIGURA 6.1.106 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

Embora, os espectros síncrono e assíncrono sejam similares aos obtidos sem normalização (FIGURAS 6.1.55 e 6.1.56), com normalização NA1450 é possível resolver 3 picos negativos para as correlações assíncronas entre o modo do Etanol em $882,5\text{cm}^{-1}$ e os modos da Gasolina A (sem normalização foram resolvidos como sendo todos positivos). Observe que estes ocorrem em posições nas quais os sinais da correlação sem normalização não eram bem determinados (entre picos assíncronos), portanto, a resolução é maior e possibilita indicar que nem todos os modos da Gasolina A, neste intervalo, diminuem mais rapidamente que o modo do Etanol.

Nas FIGURAS 6.1.107 e 6.1.108 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1, no intervalo espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$.

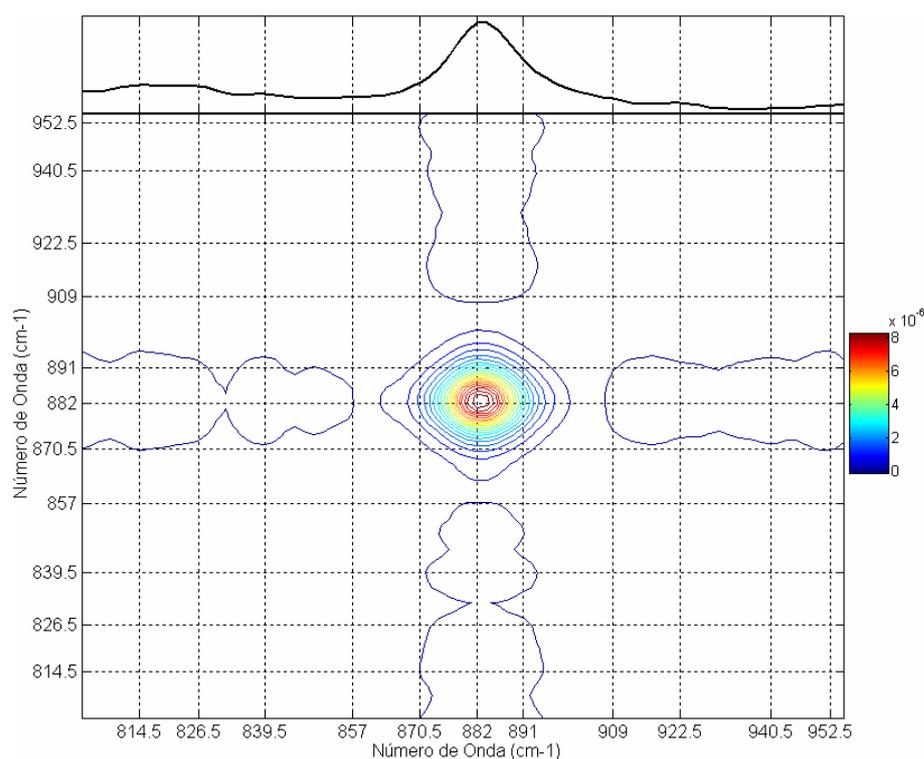


FIGURA 6.1.107 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$.

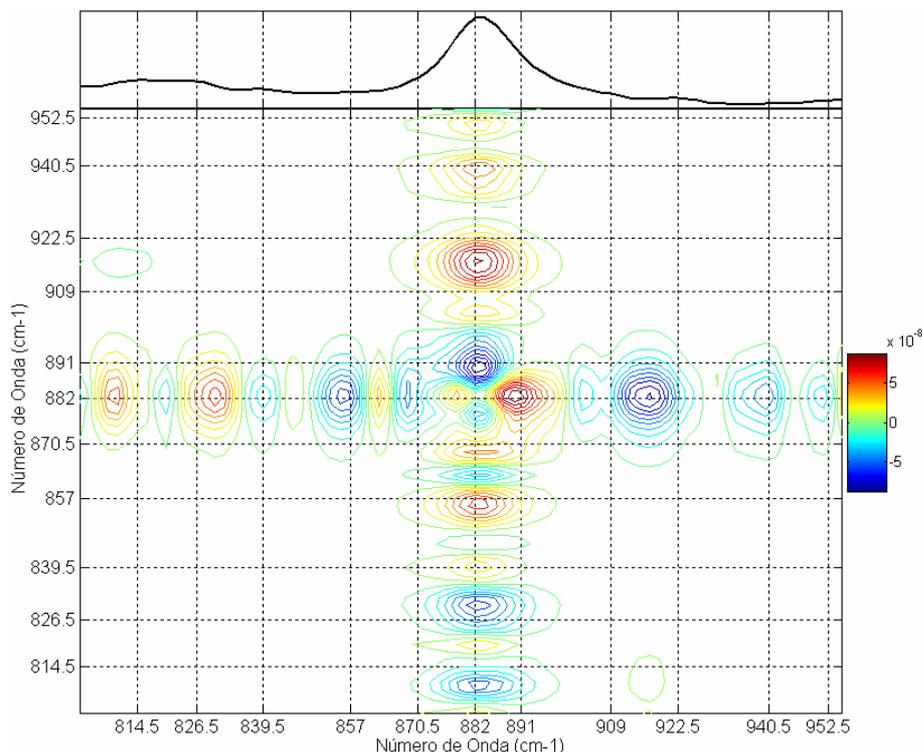


FIGURA 6.1.108 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos com normalização NA1450 (FIGURAS 6.1.105 e 6.1.106), ocorrendo apenas mudanças sutis, como o aumento de resolução que possibilita resolver 4 picos assíncronos negativos (um a mais do que antes) entre o modo do Etanol em 882,5 cm^{-1} e os modos da Gasolina A.

Nas FIGURAS 6.1.109 e 6.1.110 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA2, no intervalo espectral entre 803-955 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

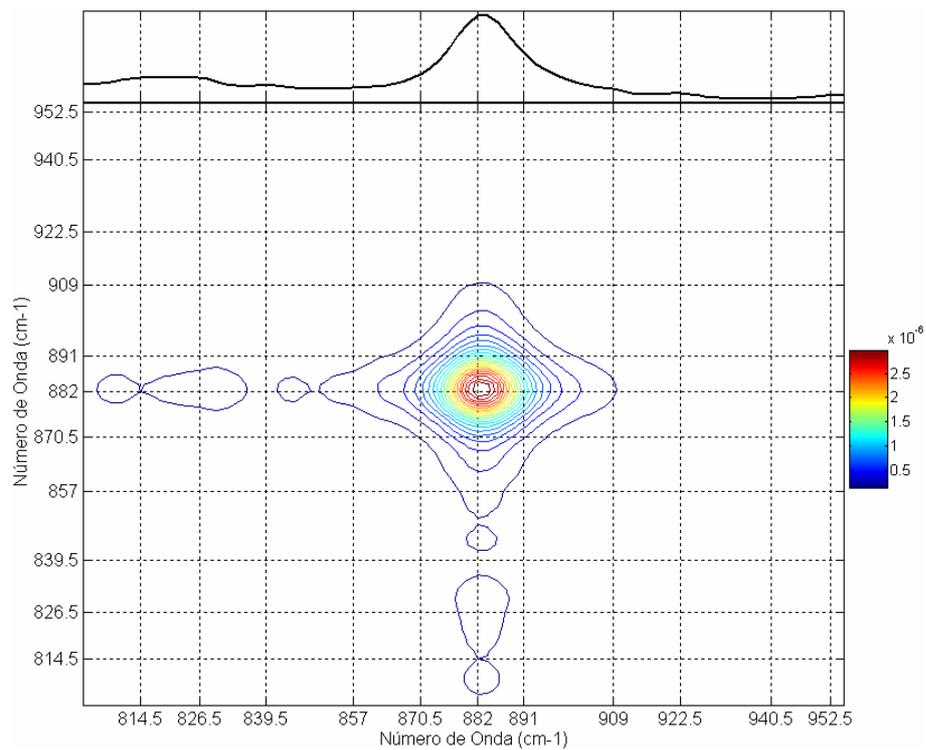


FIGURA 6.1.109 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

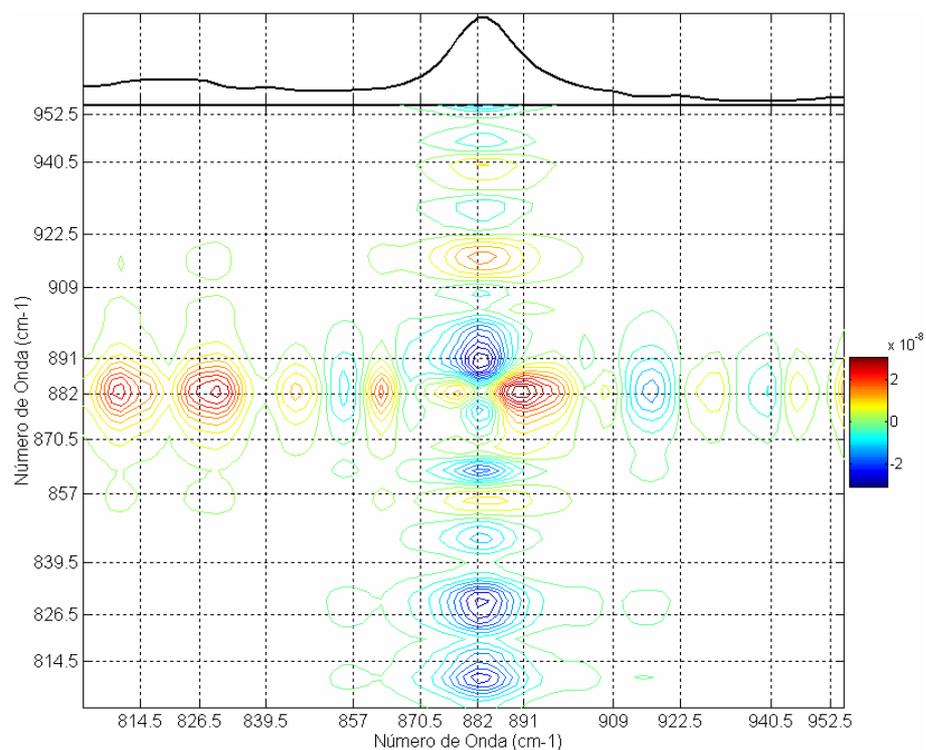


FIGURA 6.1.110 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

Os sinais das correlações síncronas entre o modo do Etanol e os modos da Gasolina A são positivos, ou seja, quando os espectros são submetidos à normalização NA2 a aplicação do método de Correlação 2D Generalizada não consegue diferenciar o modo do Etanol em $882,5\text{cm}^{-1}$ dos modos da Gasolina A neste intervalo espectral. No espectro assíncrono, os sinais das correlações não são consistentes com as interpretações realizadas anteriormente, mesmo não considerando a inversão de sinal esperada devido aos correspondentes sinais positivos das correlações síncronas.

Nas FIGURAS 6.1.111 e 6.1.112 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA_{total}, no intervalo espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

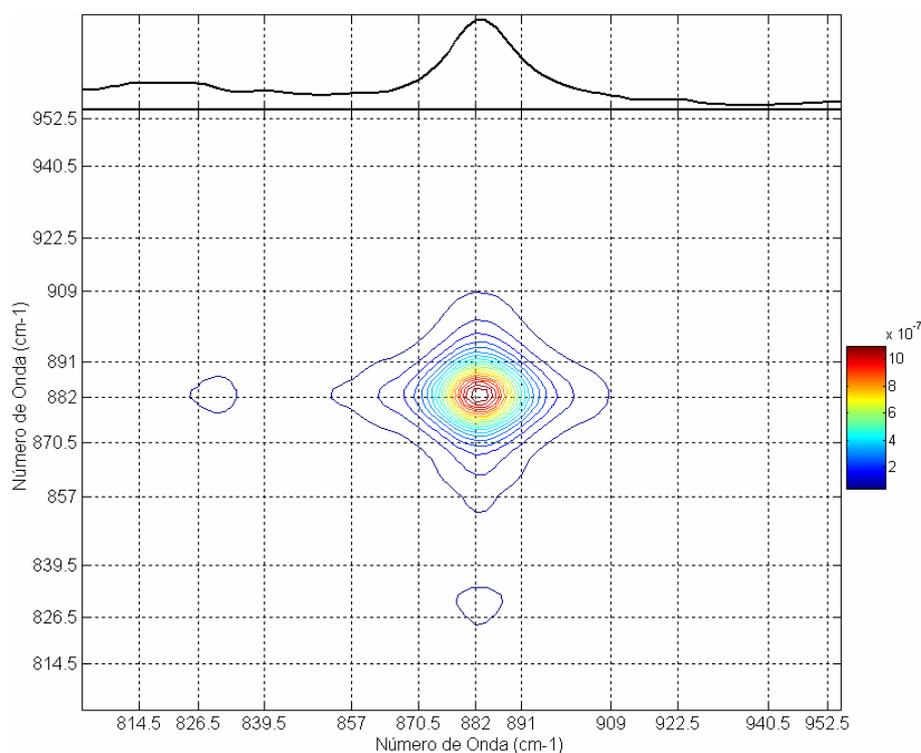


FIGURA 6.1.111 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$.

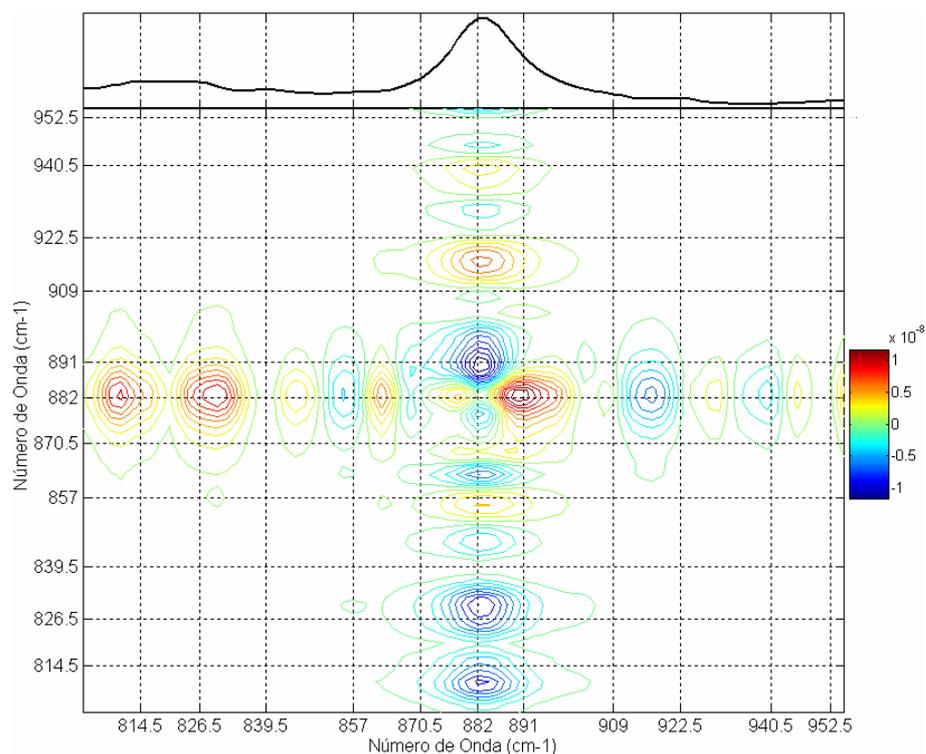


FIGURA 6.1.112 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos com normalização NA2 (FIGURAS 6.1.109 e 6.1.110), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Nas FIGURAS 6.1.113 e 6.1.114 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NAmédio, no intervalo espectral entre 803-955 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

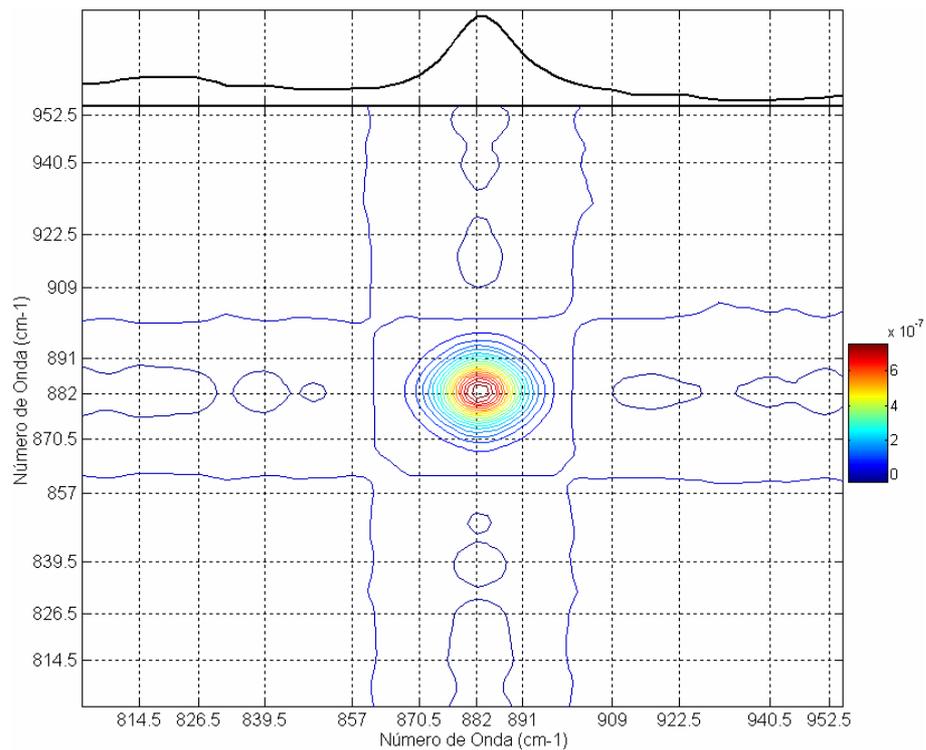


FIGURA 6.1.113 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

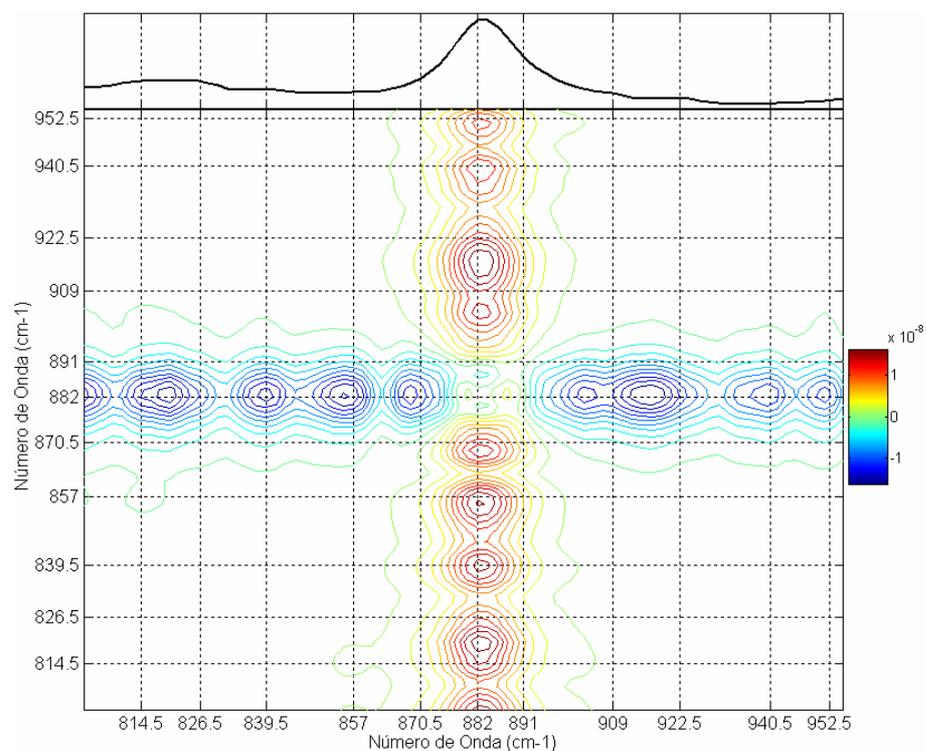


FIGURA 6.1.114 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos sem normalização

(FIGURAS 6.1.55 e 6.1.56), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de normalização empregados aos espectros Raman com correção de linha de base constante BC das misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 803-955 cm^{-1} , que NA1450 e NA1 produzem elementos extras que melhoram a interpretação dos resultados em comparação à obtida “sem normalização”; que NA2 e NATotal não possibilitam identificar adequadamente a correlação entre modos do Etanol e Gasolina A e que NAmédio produz padrões similares aos obtidos “sem normalização”.

- Intervalo Espectral entre 975-1192 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.115 e 6.1.116 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1450, no intervalo espectral entre 975-1192 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

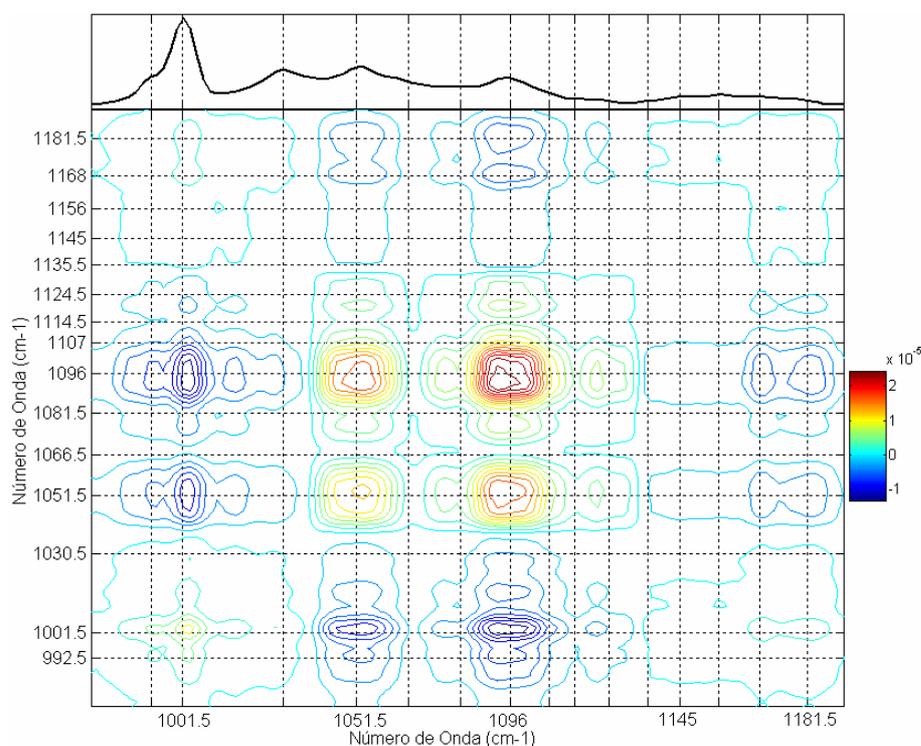


FIGURA 6.1.115 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

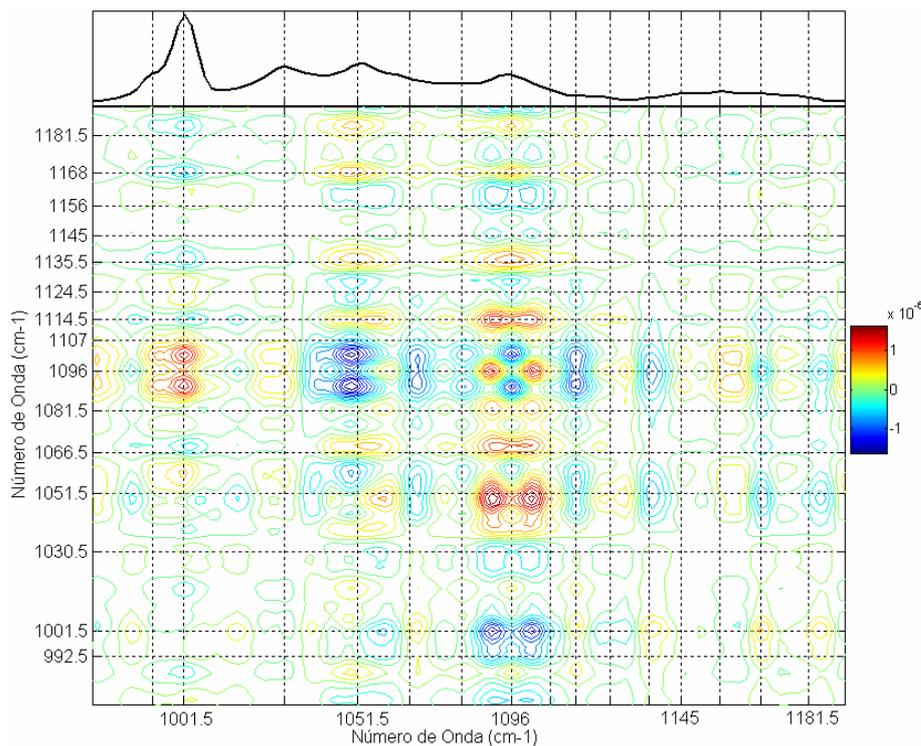


FIGURA 6.1.116 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

O espectro síncrono é similar ao obtido sem normalização (FIGURA 6.1.63), ocorrendo apenas mudanças sutis, como menor resolução de alguns picos, dificultando a interpretação do mesmo. No espectro assíncrono, o aumento na quantidade de modos dificulta a interpretação dos mesmos, indicando incoerência com os resultados obtidos sem normalização. Por exemplo, a correlação entre os modos em $[1001,5\ 1096,0]\text{cm}^{-1}$ é negativa no espectro assíncrono sem normalização, mas aparece como dois modos positivos, no espectro assíncrono com normalização NA1450, correspondente a 2 dos 3 modos assíncronos nos quais o autopico em $(1096,0;1096,0)\text{cm}^{-1}$ é resolvido.

Nas FIGURAS 6.1.117 e 6.1.118 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1, no intervalo espectral entre 975-1192 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

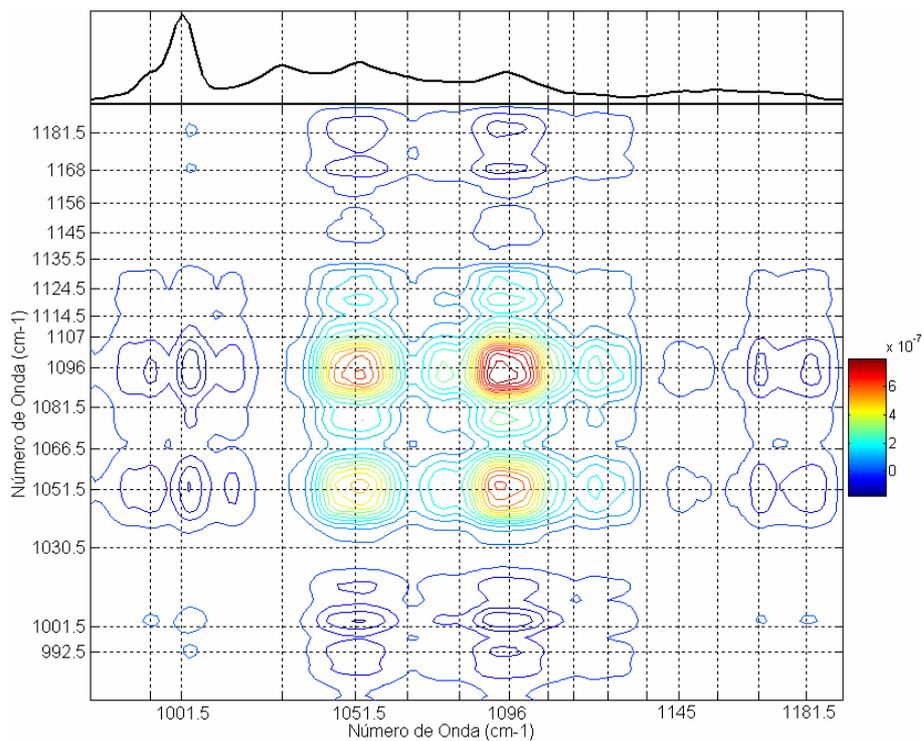


FIGURA 6.1.117 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

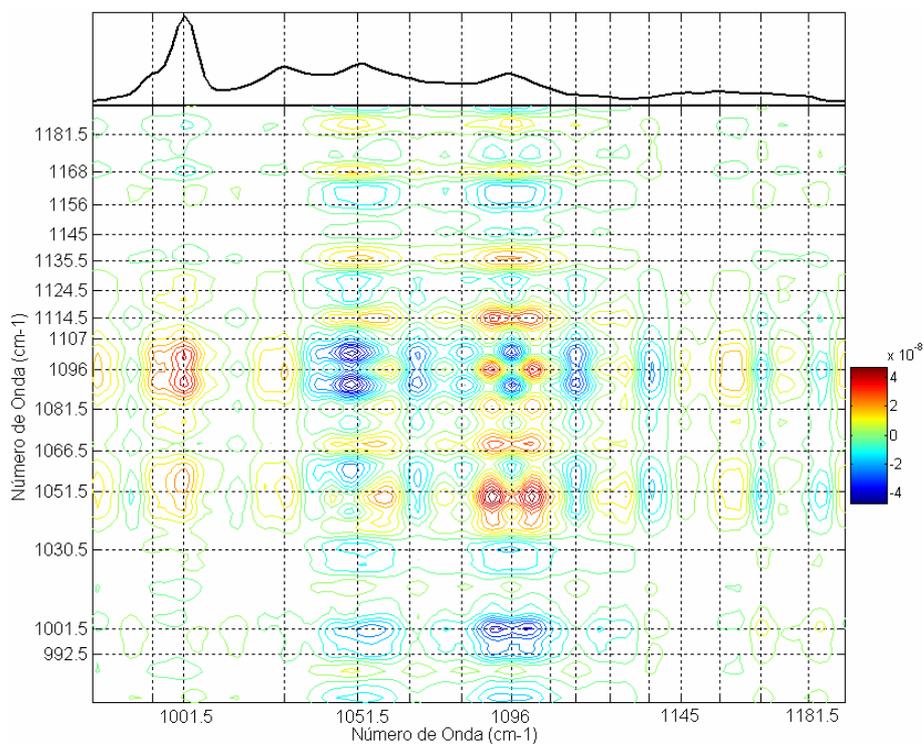


FIGURA 6.1.118 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

O espectro síncrono é similar ao obtido sem normalização (FIGURA 6.1.63) e o

espectro assíncrono é similar ao obtido com normalização NA1450 (FIGURA 6.1.116), ocorrendo apenas mudanças sutis, como menor resolução de alguns dos picos.

Nas FIGURAS 6.1.119 e 6.1.120 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA2, no intervalo espectral entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$, com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

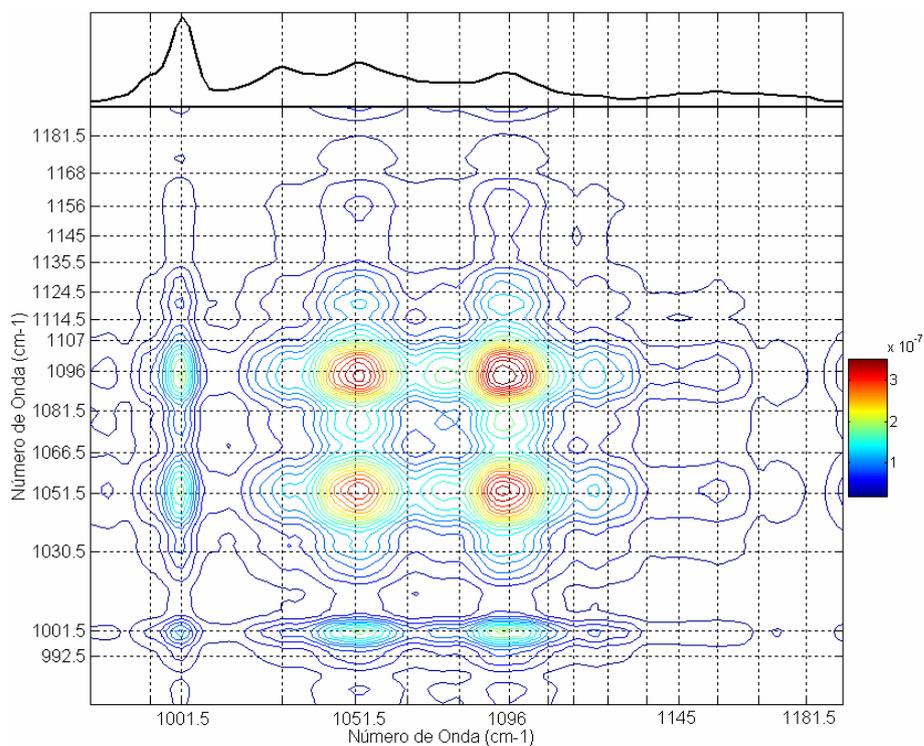


FIGURA 6.1.119 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$.

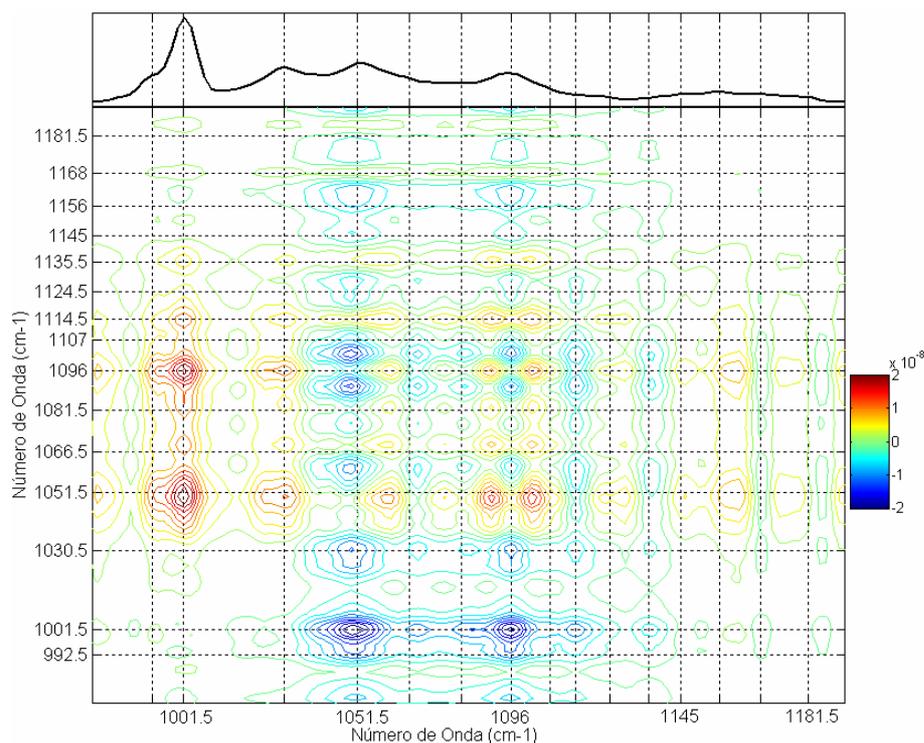
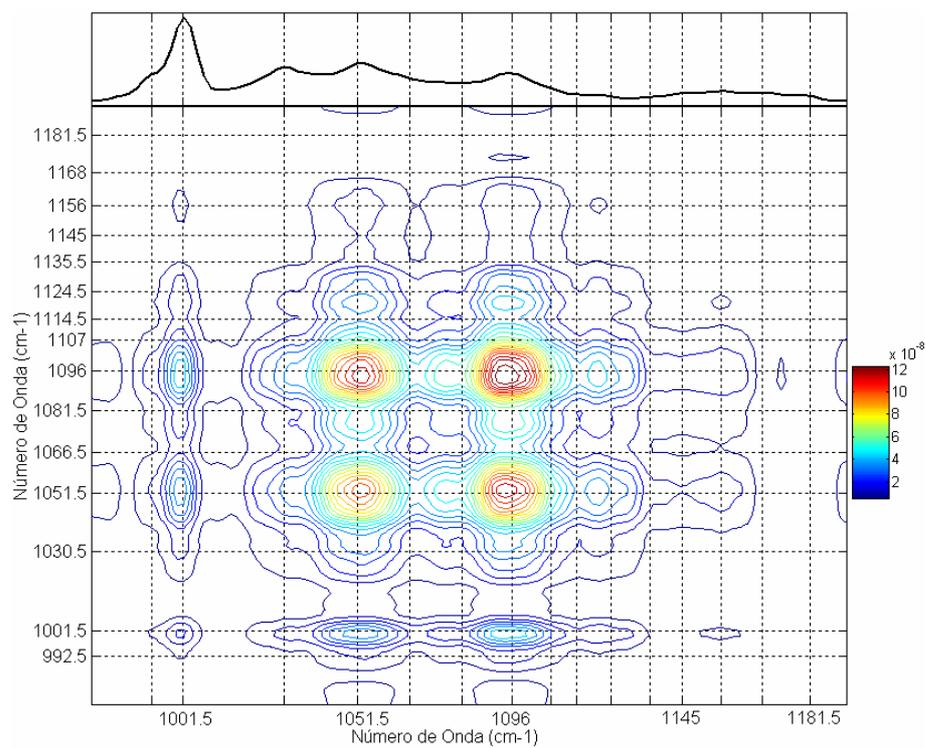
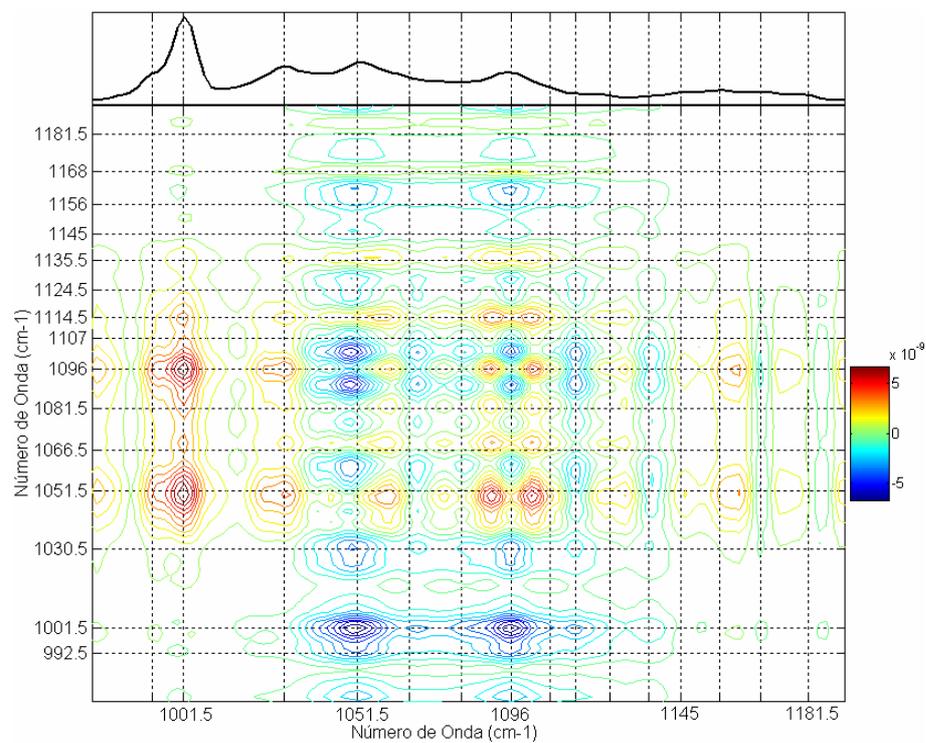


FIGURA 6.1.120 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono, quando comparados aos espectros obtidos sem normalização (FIGURAS 6.1.63 e 6.1.64), revelam que a aplicação do procedimento de normalização NA2 aos espectros Raman não permite que as correlações síncronas entre modos do Etanol e da Gasolina A sejam resolvidas, sendo observados somente picos síncronos positivos e a correspondente inversão de sinais dos picos assíncronos por corresponderem a picos síncronos positivos.

Nas FIGURAS 6.1.121 e 6.1.122 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA_{total}, no intervalo espectral entre 975-1192 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

FIGURA 6.1.121 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm⁻¹.FIGURA 6.1.122 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm⁻¹.

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos com normalização NA2 (FIGURAS 6.1.119 e 6.1.120), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Nas FIGURAS 6.1.123 e 6.1.124 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NAmédio, no intervalo espectral entre 975-1192 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

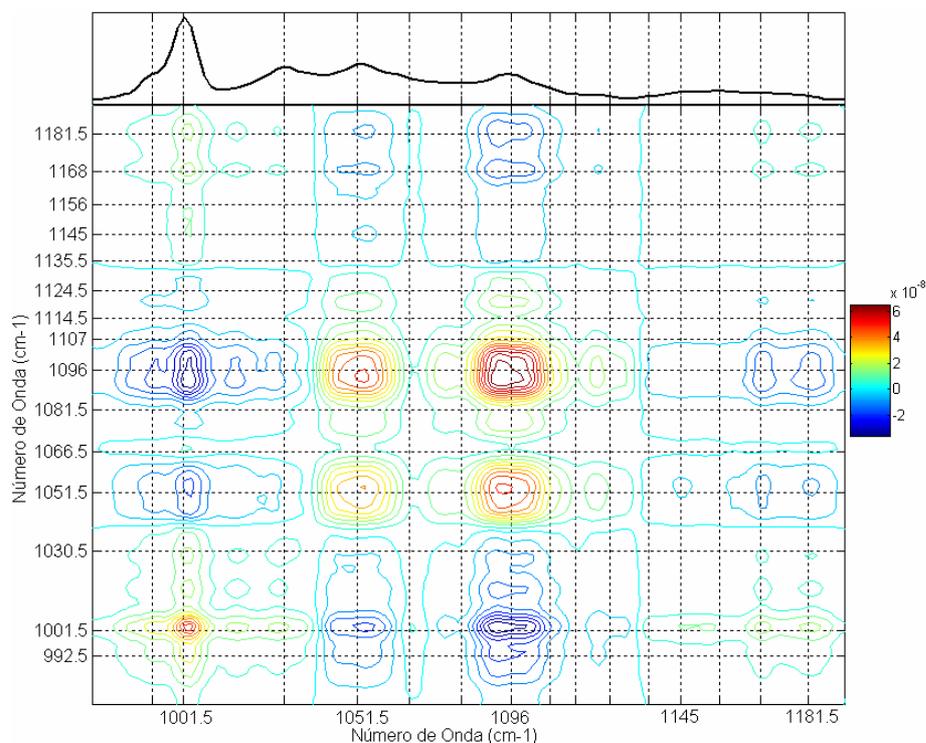


FIGURA 6.1.123 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

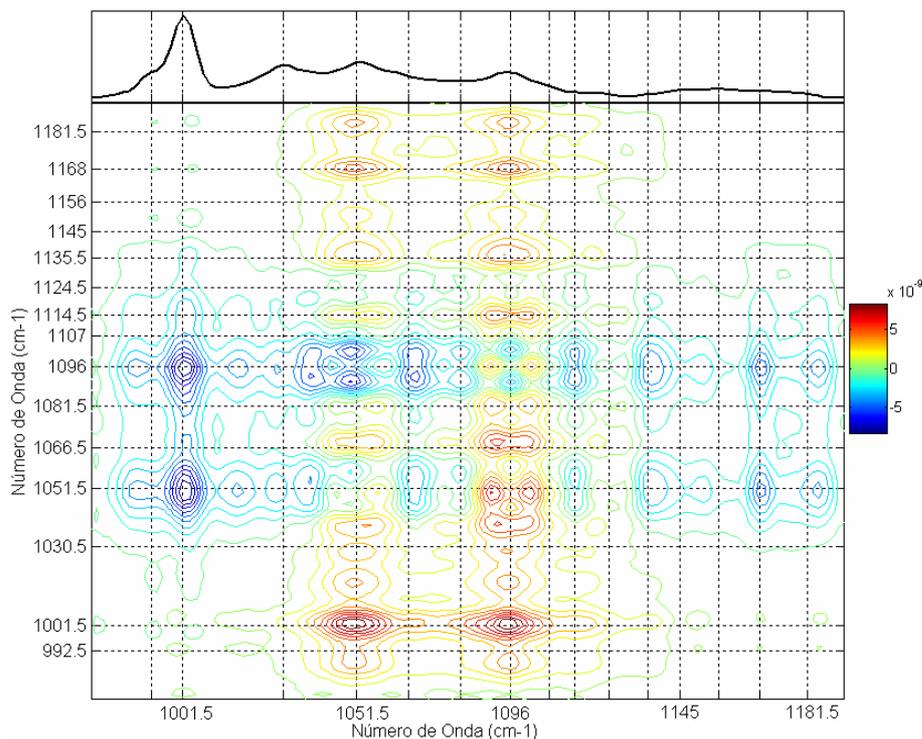


FIGURA 6.1.124 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos sem normalização (FIGURAS 6.1.63 e 6.1.64), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de normalização empregados aos espectros Raman com correção de linha de base constante BC das misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 975-1192 cm^{-1} , que NA1450, NA1, NA2 e NAtotal não possibilitam identificar adequadamente a correlação entre modos do Etanol e Gasolina A e que NAmédio produz padrões similares aos obtidos “sem normalização”.

- Intervalo Espectral entre 1192-1324 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.125 e 6.1.126 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1450, no intervalo espectral entre 1192-1324 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

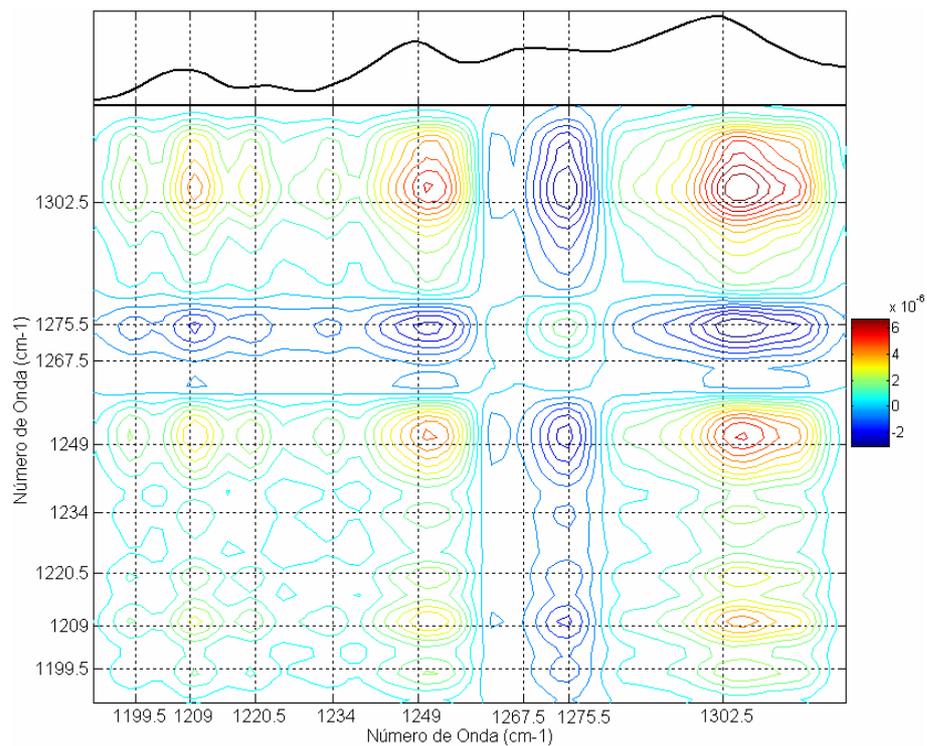


FIGURA 6.1.125 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm⁻¹.

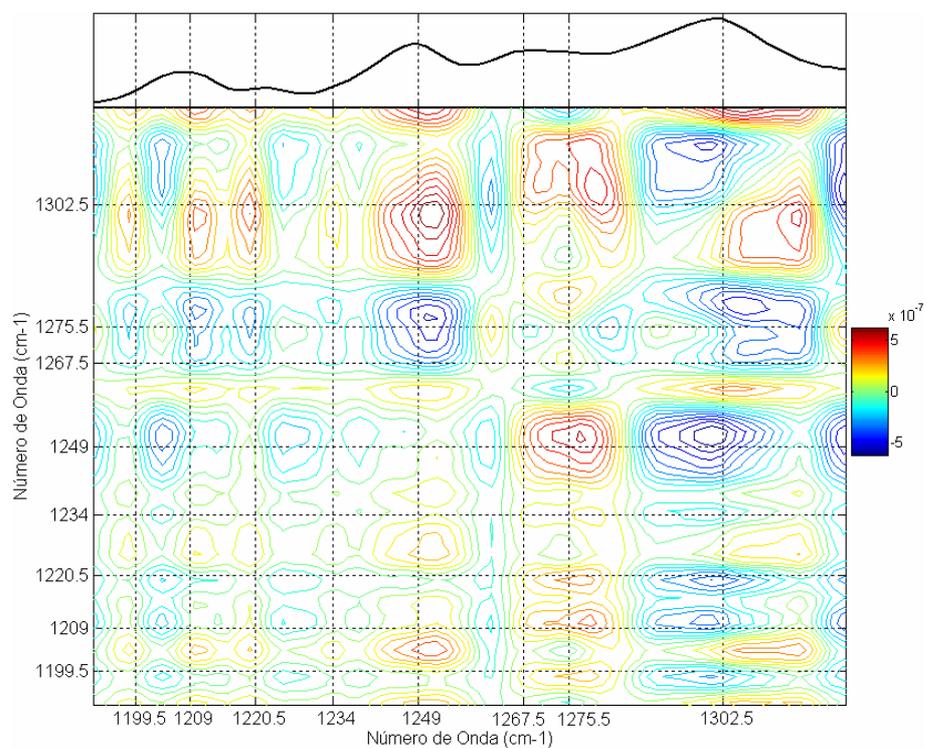


FIGURA 6.1.126 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324cm⁻¹.

Os espectros síncrono e assíncrono, quando comparados aos espectros obtidos sem normalização (FIGURAS 6.1.71 e 6.1.72), revelam que a aplicação da normalização NA1450 melhora a resolução das correlações. No espectro assíncrono, o aumento na quantidade de modos amplia a interpretação dos mesmos, com o surgimento de picos em regiões onde a correlação não era bem definida no espectro assíncrono sem normalização.

Nas FIGURAS 6.1.127 e 6.1.128 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1, no intervalo espectral entre 1192-1324 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

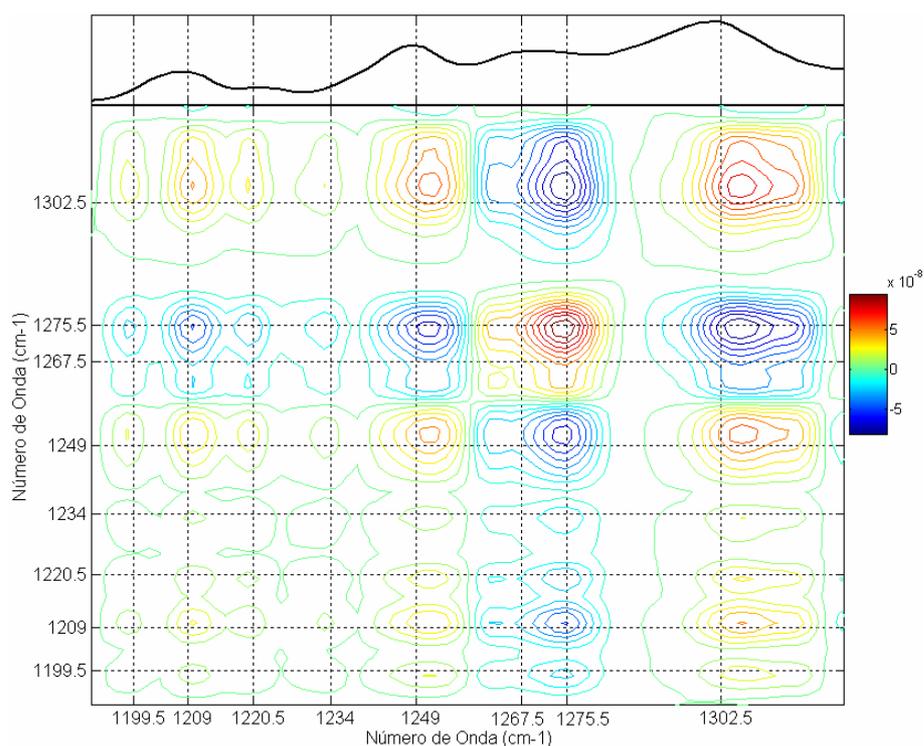


FIGURA 6.1.127 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

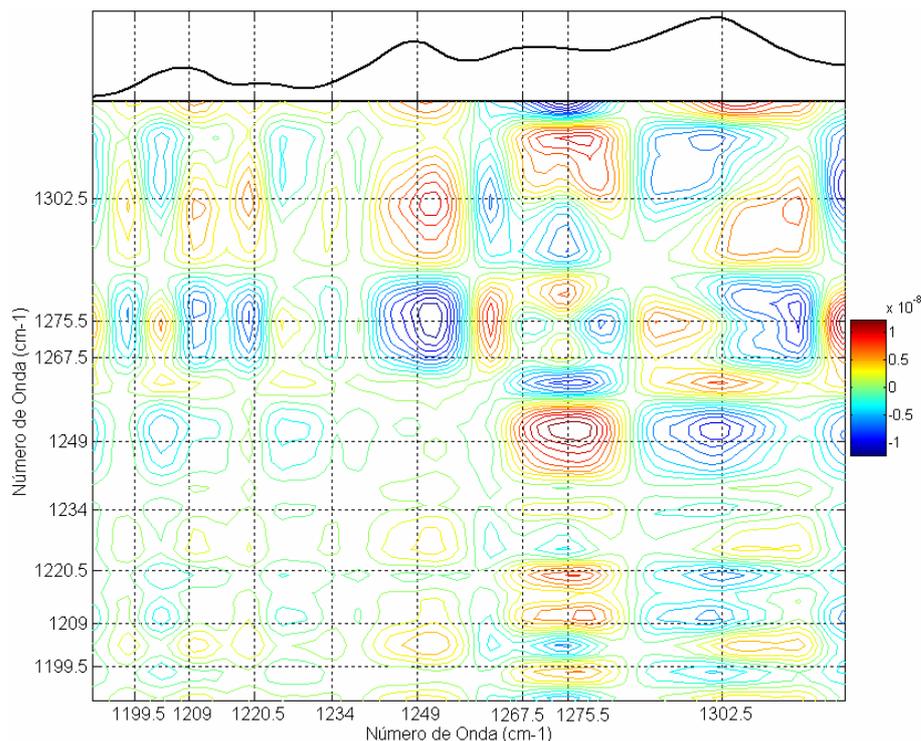


FIGURA 6.1.128 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

No espectro síncrono, a presença das correlações cruzadas entre o modo em 1263cm^{-1} e os modos da Gasolina A (negativas) e o modo do Etanol em $1275,5\text{cm}^{-1}$ (positivas) indicam que se trate de um outro modo do Etanol cuja presença não foi identificada no espectro Raman. O espectro assíncrono é similar ao obtido com normalização NA1450 (FIGURA 6.1.126), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Nas FIGURAS 6.1.129 e 6.1.130 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA2, no intervalo espectral entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$, com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

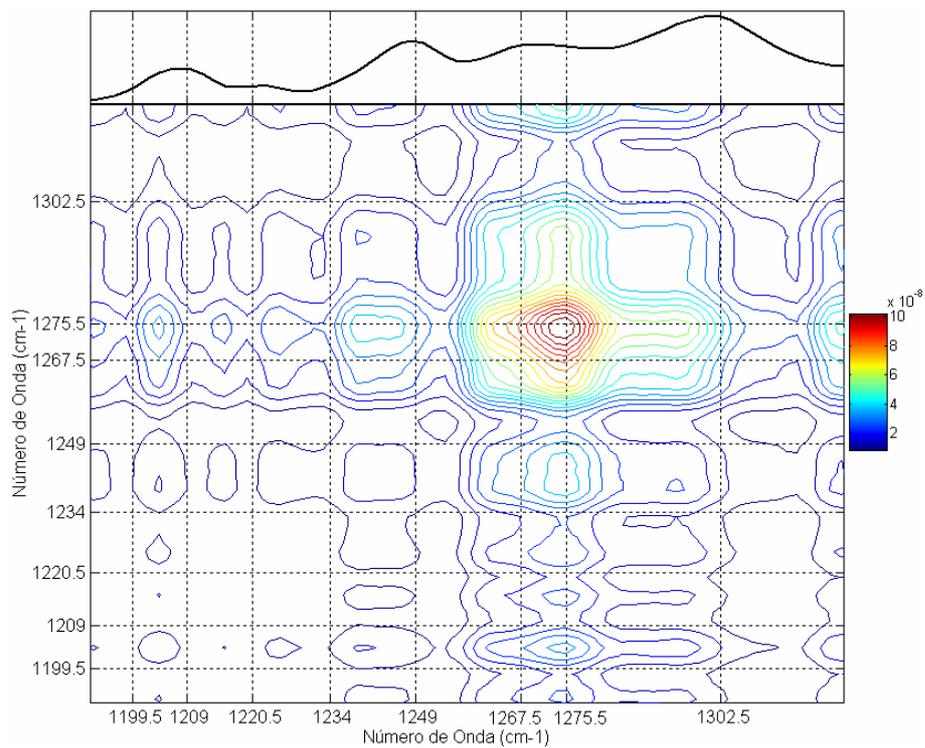


FIGURA 6.1.129 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

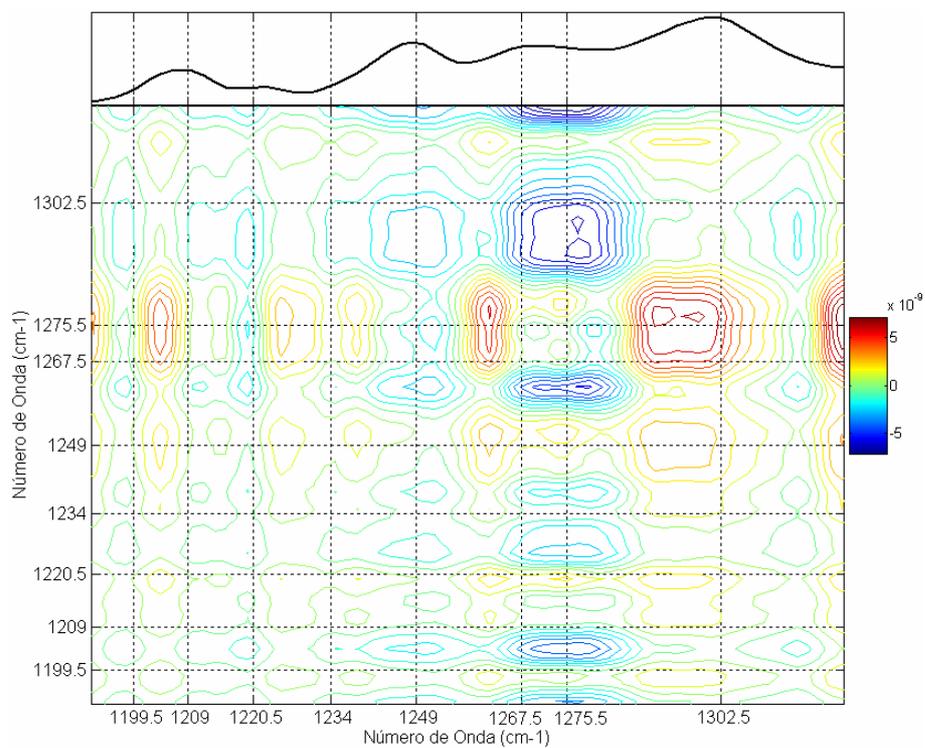


FIGURA 6.1.130 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

A aplicação do procedimento de normalização NA2 aos espectros Raman não permite que as correlações síncronas entre modos do Etanol e da Gasolina A sejam resolvidos, pois, somente picos síncronos positivos são observados. Os sinais dos picos assíncronos de alguns modos não são coerentes à interpretação obtida sem normalização (FIGURAS 6.1.71 e 6.1.72), mesmo considerando a inversão de sinal esperada para os picos assíncronos correspondentes a picos síncronos negativos no espectro síncrono sem normalização.

Nas FIGURAS 6.1.131 e 6.1.132 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NATotal, no intervalo espectral entre 1192-1324 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

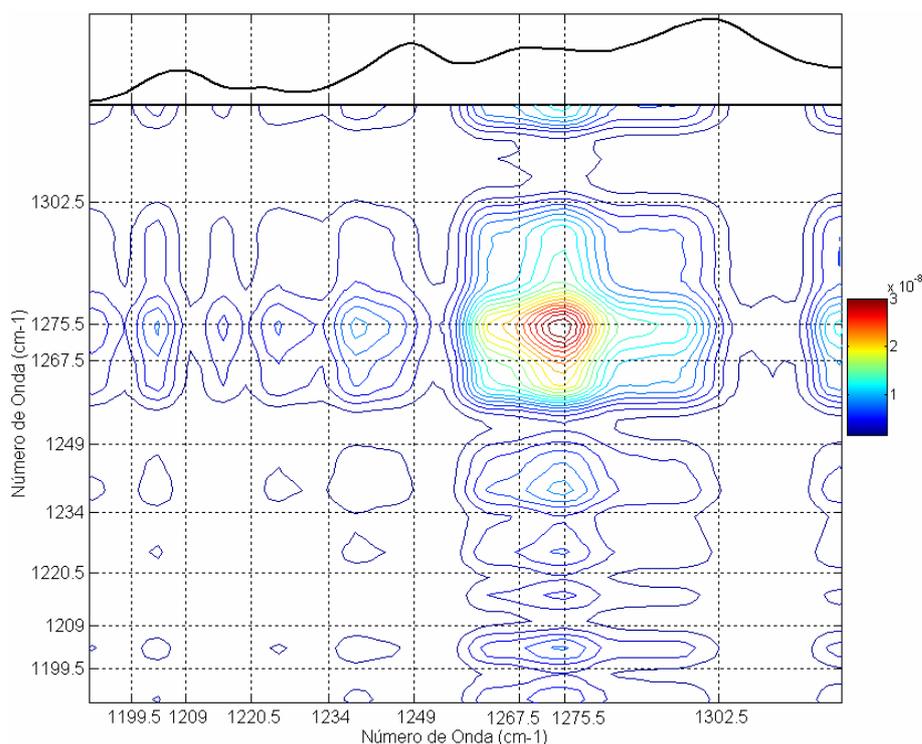


FIGURA 6.1.131 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

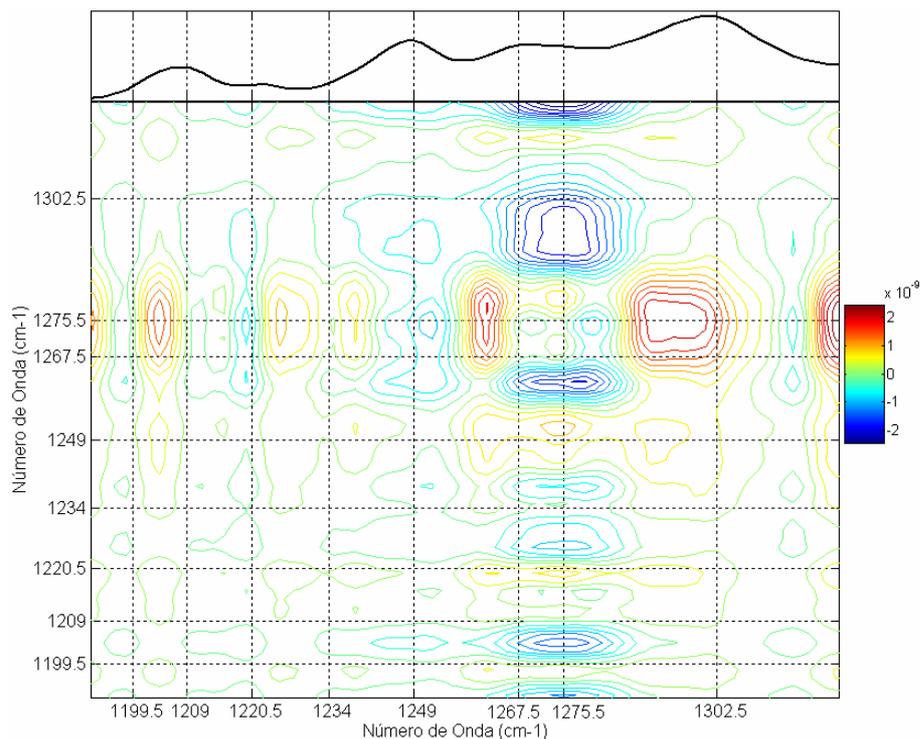


FIGURA 6.1.132 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos com normalização NA2 (FIGURAS 6.1.129 e 6.1.130), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Nas FIGURAS 6.1.133 e 6.1.134 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NAmédio, no intervalo espectral entre 1192-1324 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

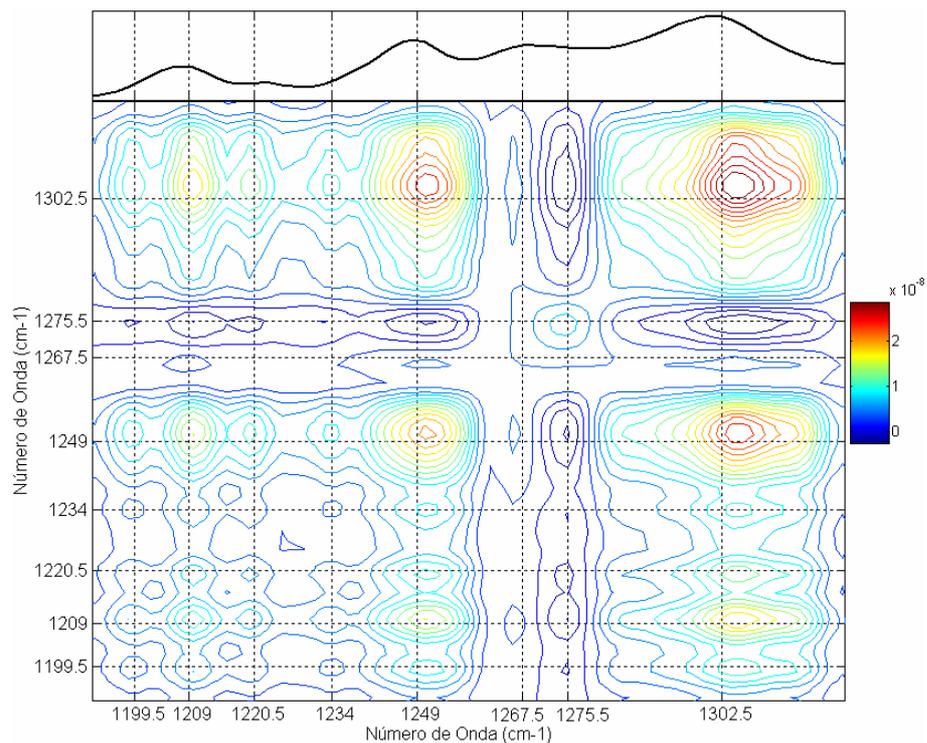


FIGURA 6.1.133 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

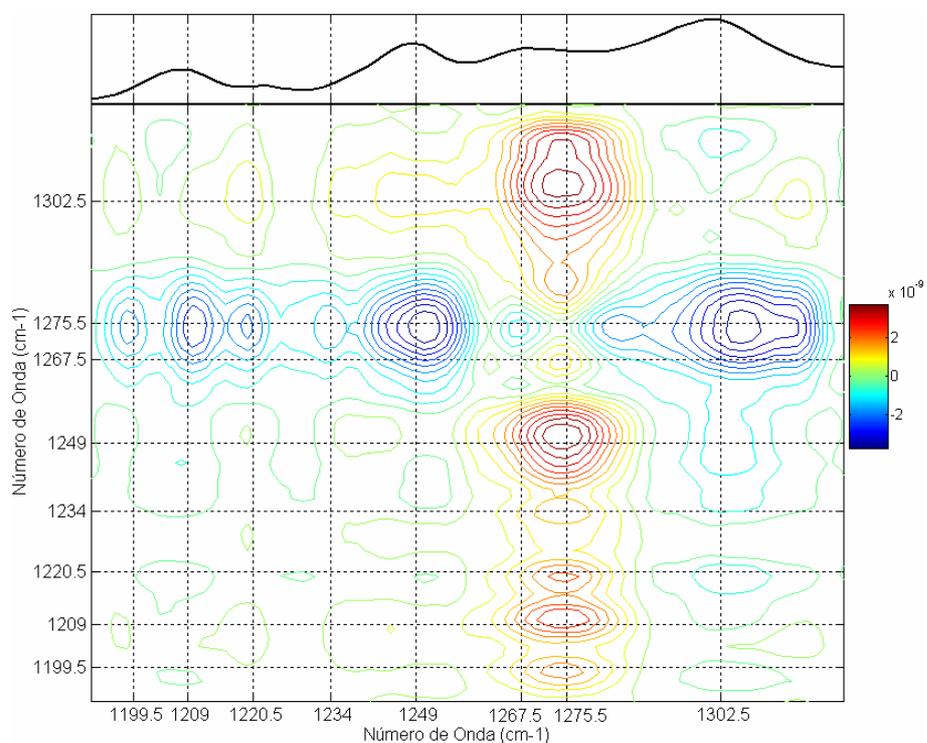


FIGURA 6.1.134 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos sem normalização. (FIGURAS 6.1.71 e 6.1.72), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de normalização empregados aos espectros Raman com correção de linha de base constante BC das misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$, que NA1450 produz elementos extras que melhoram a interpretação dos resultados em comparação à obtida “sem normalização”; que NA1, NA2 e NAtotal não possibilitam identificar adequadamente a correlação entre modos do Etanol e Gasolina A e que NAmédio produz padrões similares aos obtidos “sem normalização”.

- Intervalo Espectral entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$

Nas FIGURAS 6.1.135 e 6.1.136 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1450, no intervalo espectral entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$, com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

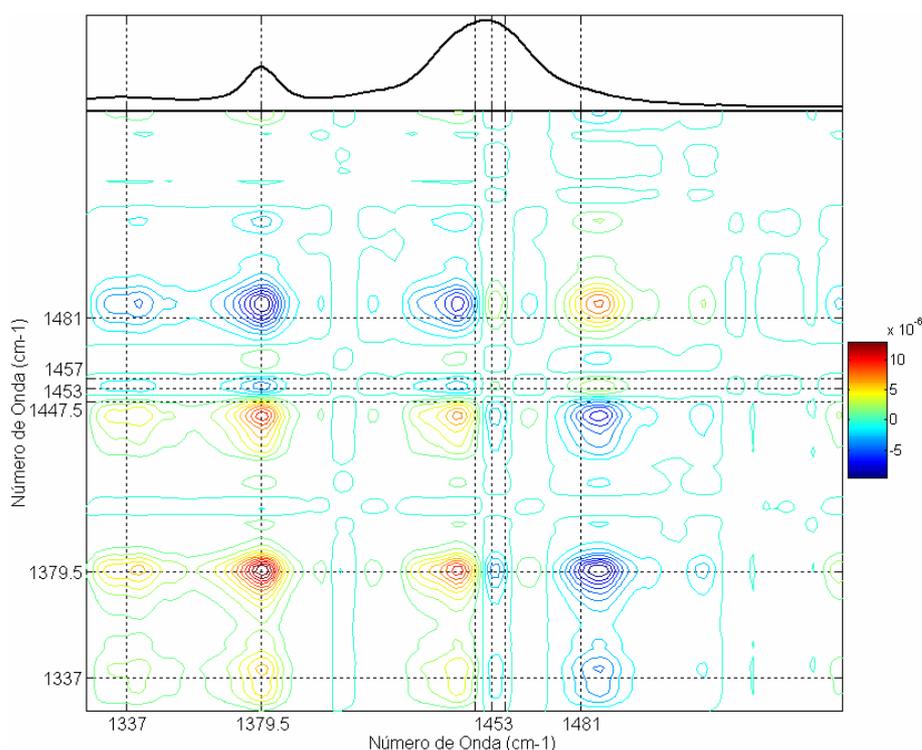


FIGURA 6.1.135 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$.

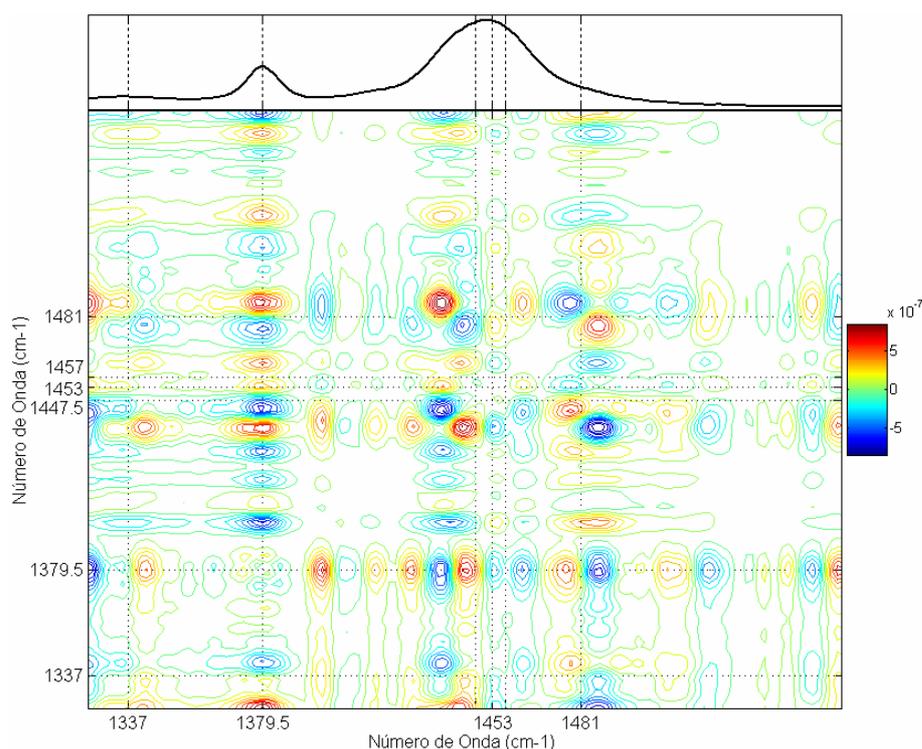


FIGURA 6.1.136 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

O espectro síncrono obtido resolve as correlações negativas entre os modos do Etanol e os modos da Gasolina A. Os espectros síncrono e assíncrono, quando comparados aos obtidos sem normalização (FIGURAS 6.1.79 e 6.1.80), apresentam aumento significativo na resolução das formas e posições dos picos, confirmando, facilitando e ampliando as interpretações obtidas.

Nas FIGURAS 6.1.137 e 6.1.138 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1, no intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

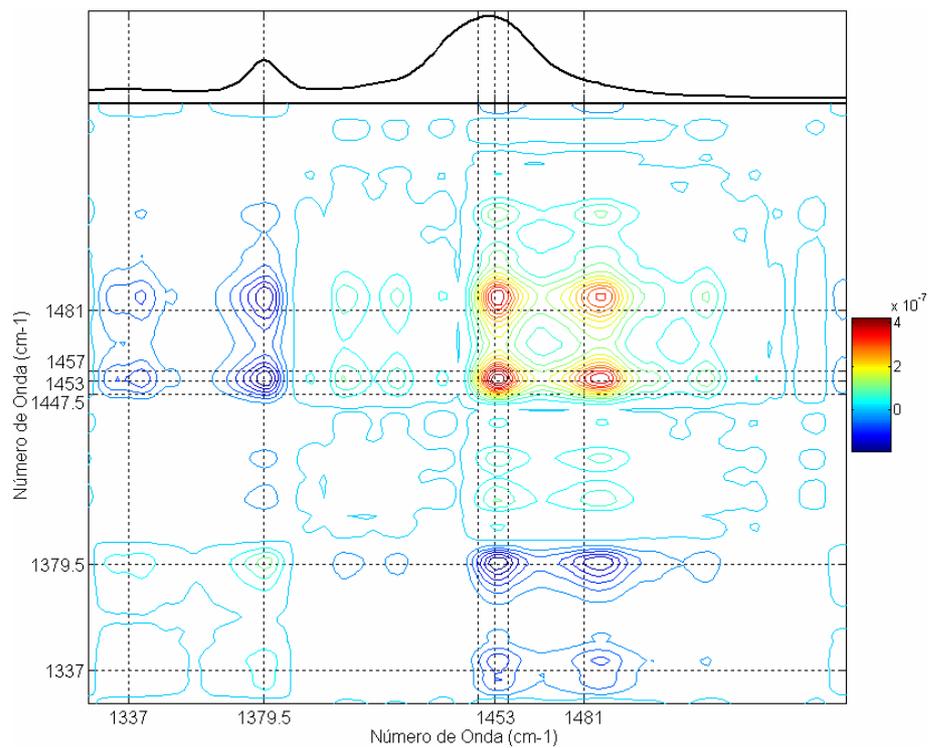


FIGURA 6.1.137 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm⁻¹.

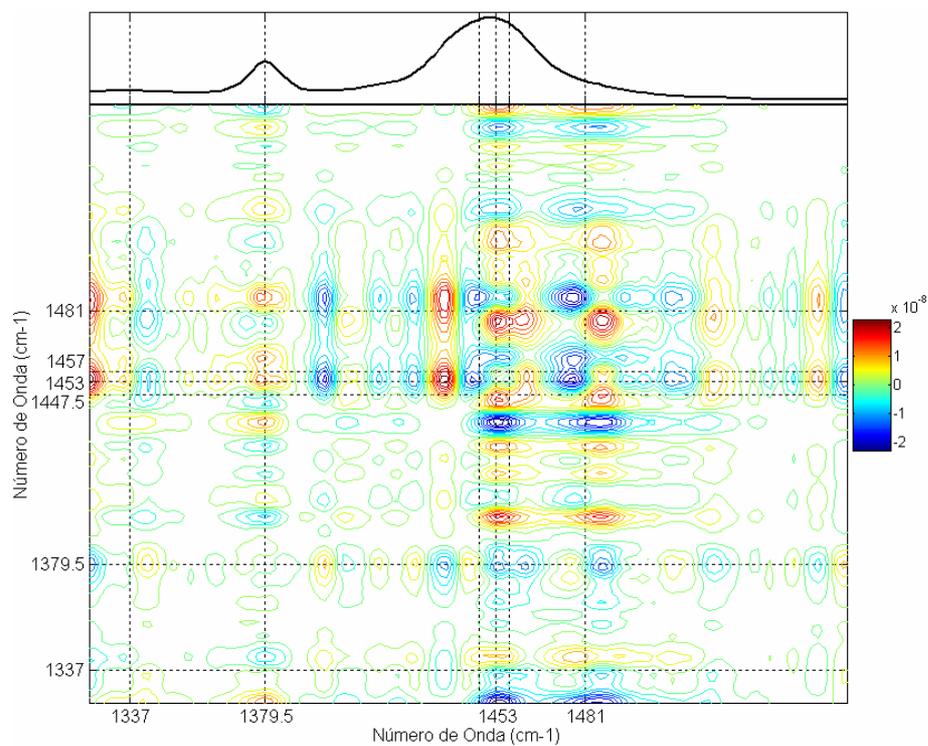


FIGURA 6.1.138 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm⁻¹.

O espectro síncrono obtido consegue resolver as correlações negativas entre o modo do Etanol em 1453cm^{-1} e os modos da Gasolina A em $[1337,0\ 1339,5]\text{cm}^{-1}$. Nos demais aspectos, a interpretação é a mesma obtida sem normalização (FIGURA 6.1.79). O espectro assíncrono apresenta incoerência nos sinais das correlações entre os modos.

Nas FIGURAS 6.1.139 e 6.1.140 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA2, no intervalo espectral entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$, com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

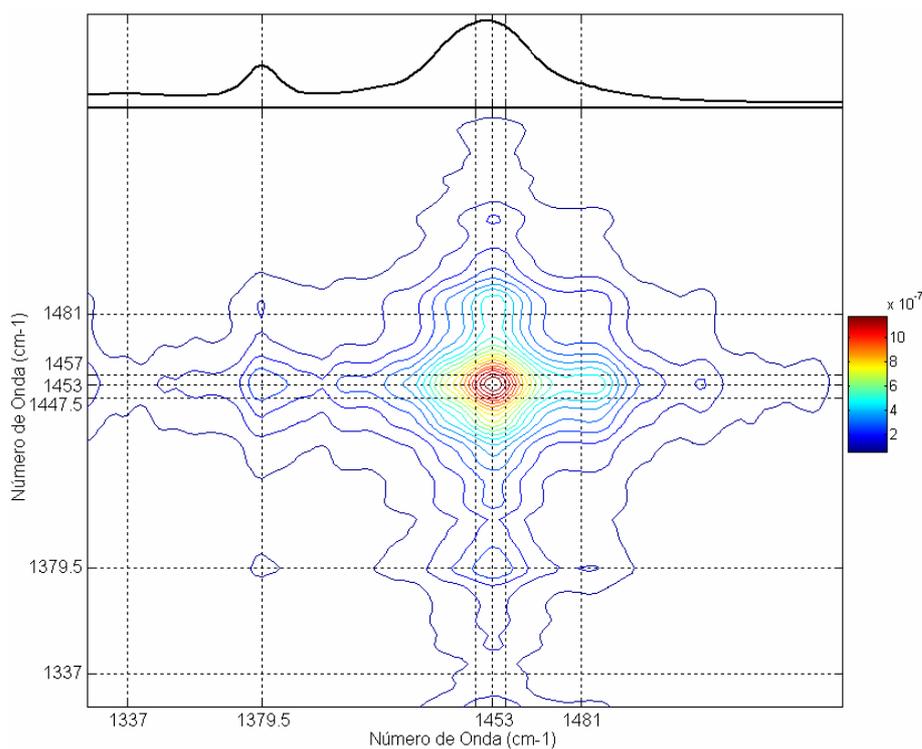


FIGURA 6.1.139 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$.

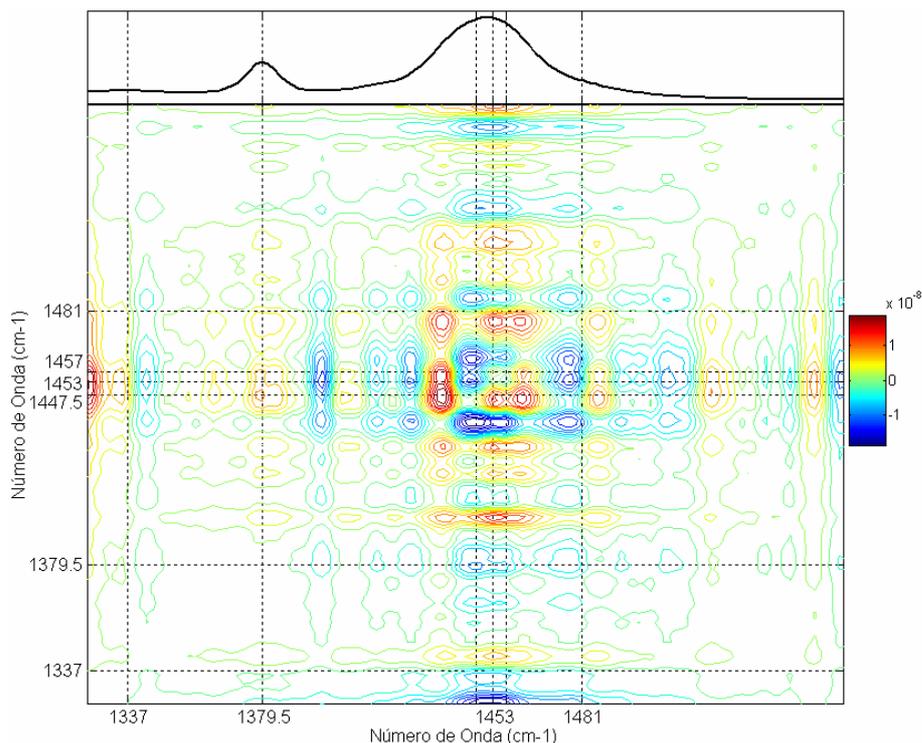


FIGURA 6.1.140 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

A aplicação deste procedimento de normalização aos espectros Raman não permite que as correlações síncronas entre modos do Etanol e da Gasolina A sejam resolvidos, pois, somente picos síncronos positivos são observados. O espectro assíncrono apresenta incoerência nos sinais dos picos.

Nas FIGURAS 6.1.141 e 6.1.142 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização N_{total} , no intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

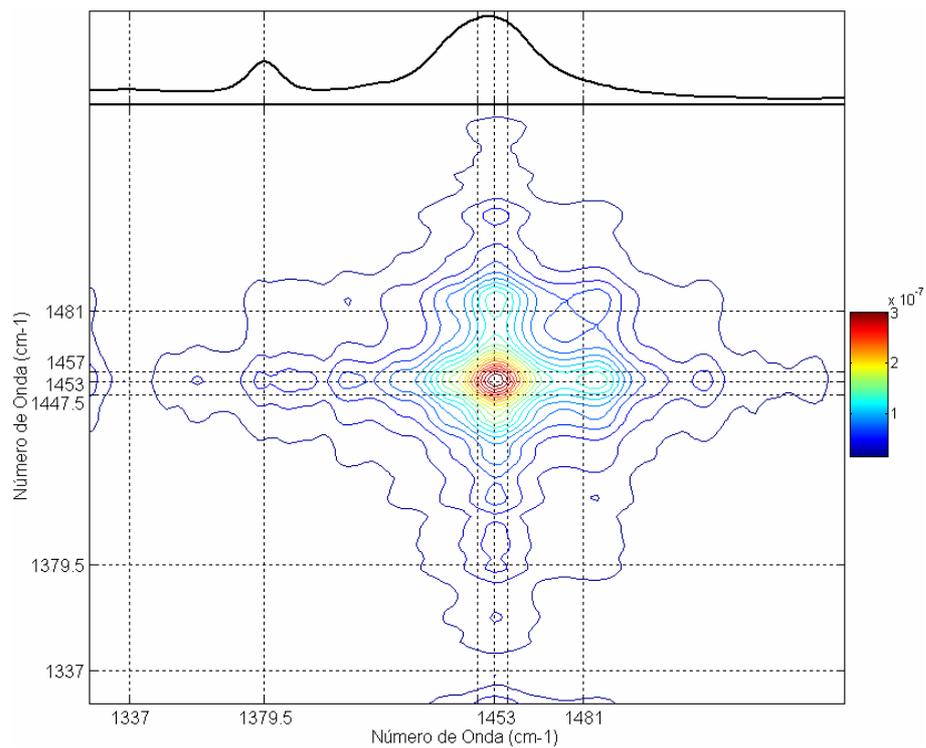


FIGURA 6.1.141 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm⁻¹.

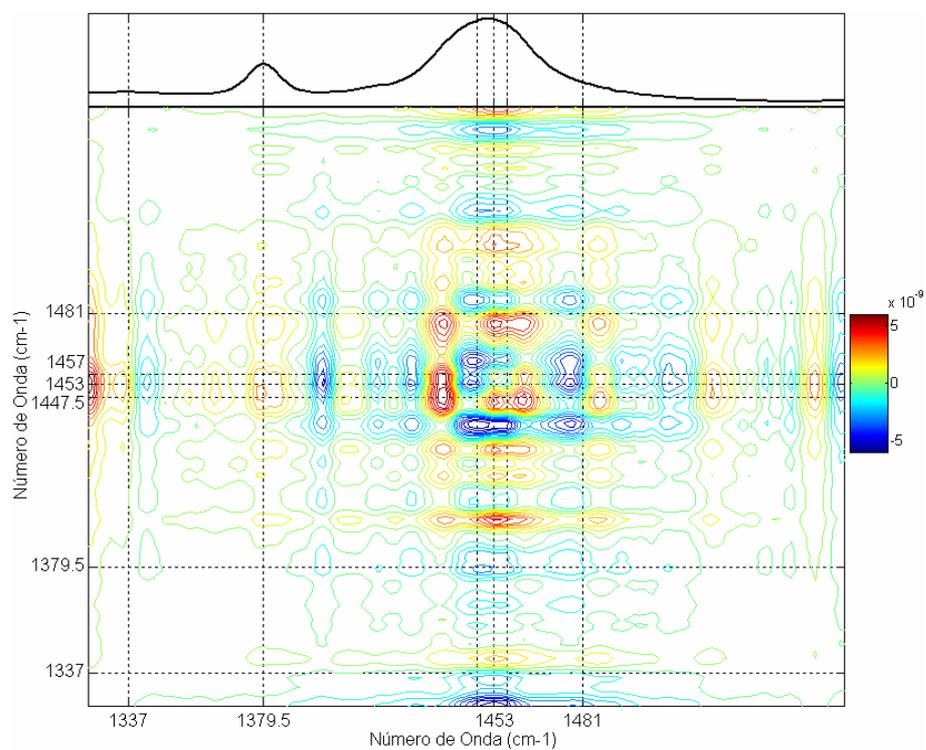


FIGURA 6.1.142 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm⁻¹.

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos com normalização NA2 (FIGURAS 6.1.139 e 6.1.140), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Nas FIGURAS 6.1.143 e 6.1.144 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NAmédio, no intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

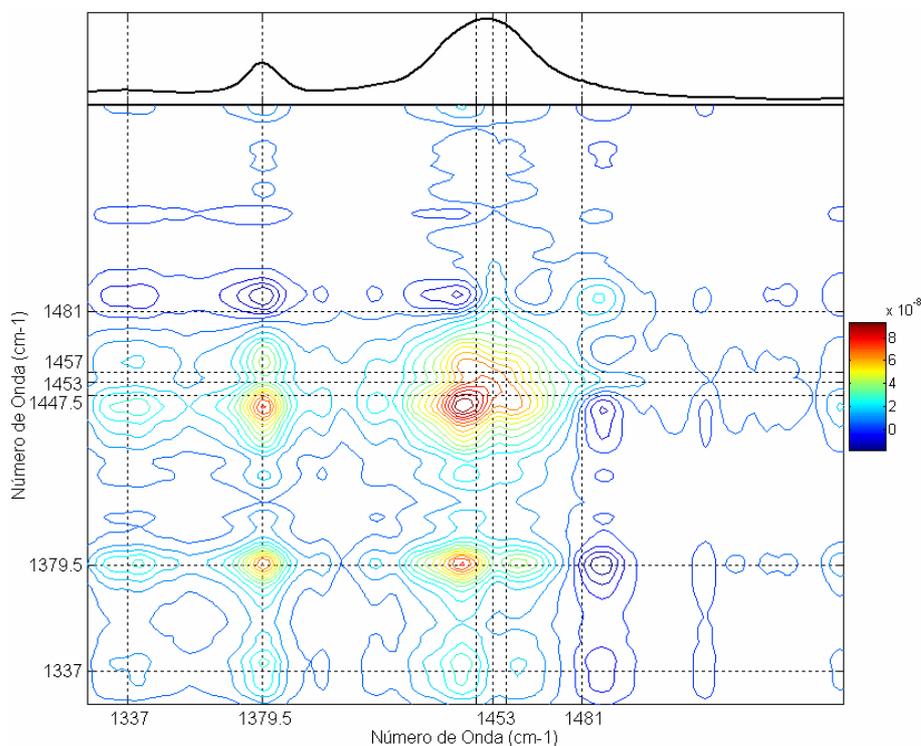


FIGURA 6.1.143 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

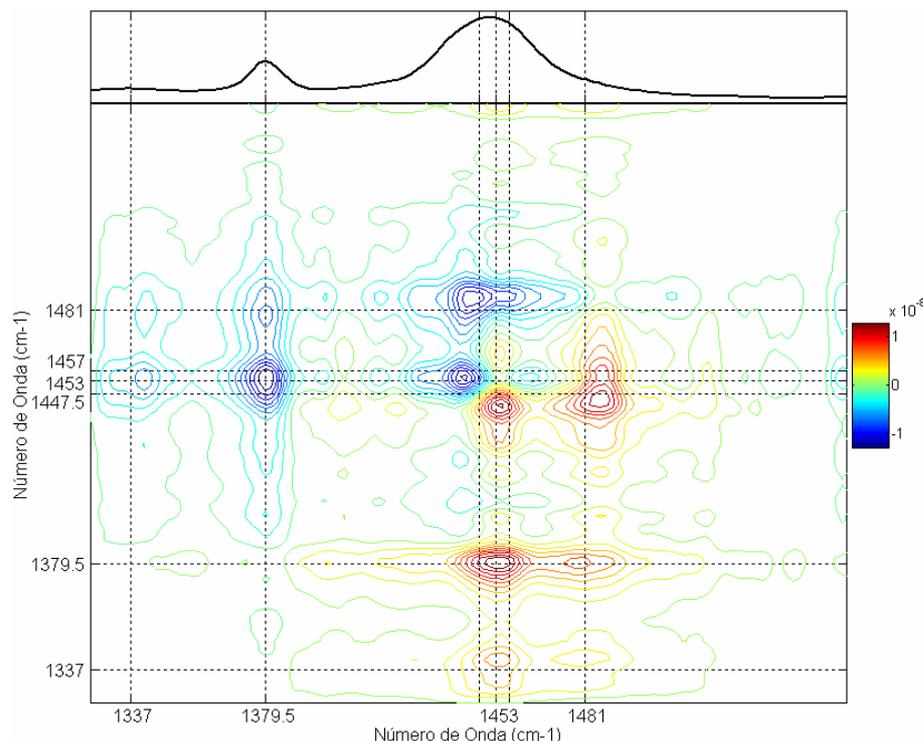


FIGURA 6.1.144 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos sem normalização (FIGURAS 6.1.79 e 6.1.80), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de normalização empregados aos espectros Raman com correção de linha de base constante BC das misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} , que NA1450 produz elementos extras que melhoram a interpretação dos resultados em comparação à obtida “sem normalização”; que NA1, NA2 e NAtotal não possibilitam identificar adequadamente a correlação entre modos do Etanol e Gasolina A e que NAmédio produz padrões similares aos obtidos “sem normalização”.

- Intervalo Espectral entre 2840-2990 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.145 e 6.1.146 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1450, no intervalo espectral entre 2840-2990 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

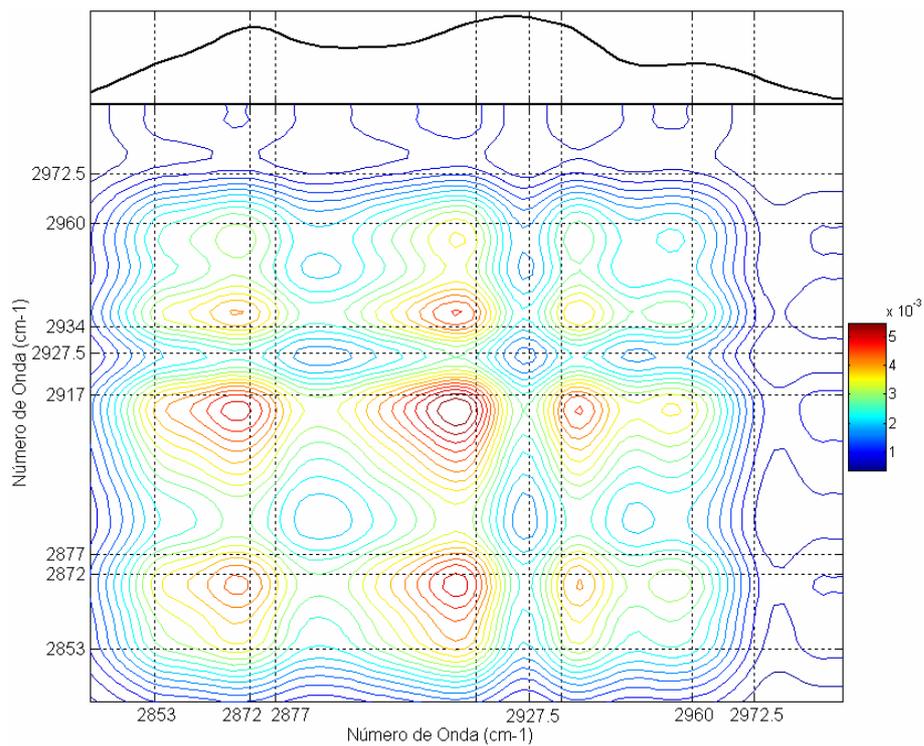


FIGURA 6.1.145 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

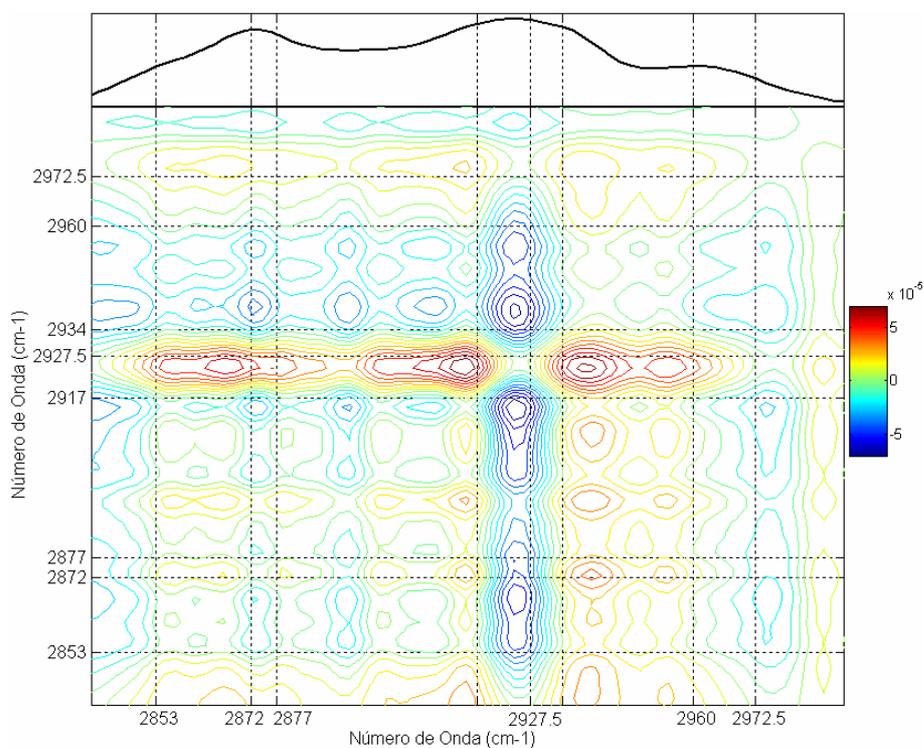


FIGURA 6.1.146 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

O espectro síncrono obtido é similar ao obtido sem normalização (FIGURA 6.1.87), ocorrendo apenas mudanças sutis. O espectro assíncrono apresenta uma grande quantidade de modos que dificulta a interpretação da correlação entre os mesmos.

Nas FIGURAS 6.1.147 e 6.1.148 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA1, no intervalo espectral entre 2840-2990 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

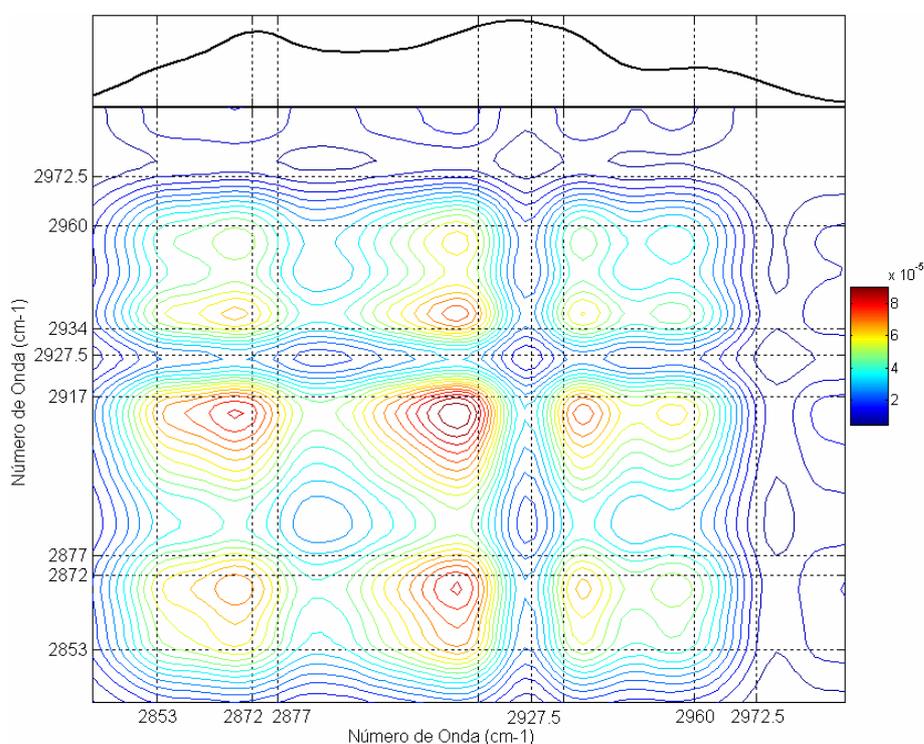


FIGURA 6.1.147 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

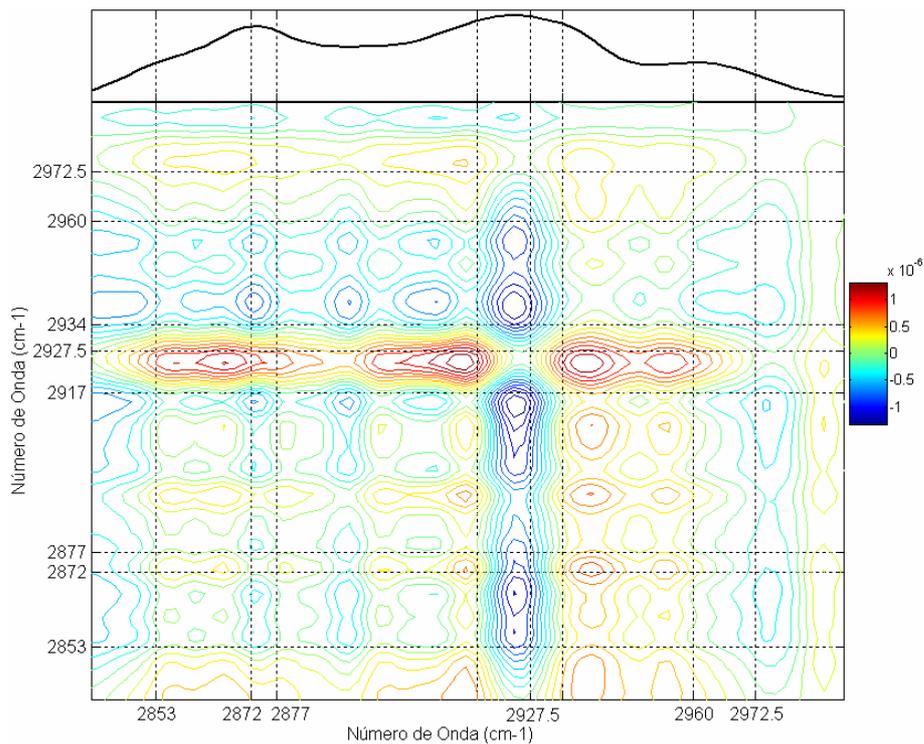


FIGURA 6.1.148 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos são similares aos obtidos com normalização NA1450 (FIGURAS 6.1.145 e 6.1.146), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Nas FIGURAS 6.1.149 e 6.1.150 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NA2, no intervalo espectral entre 2840-2990 cm^{-1} , com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

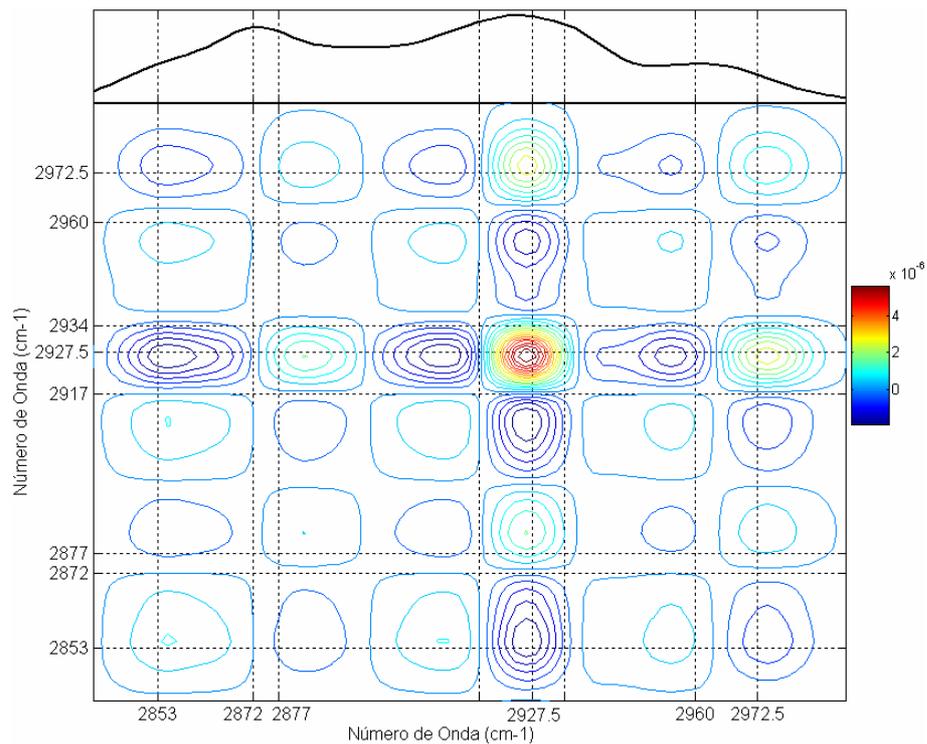


FIGURA 6.1.149 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

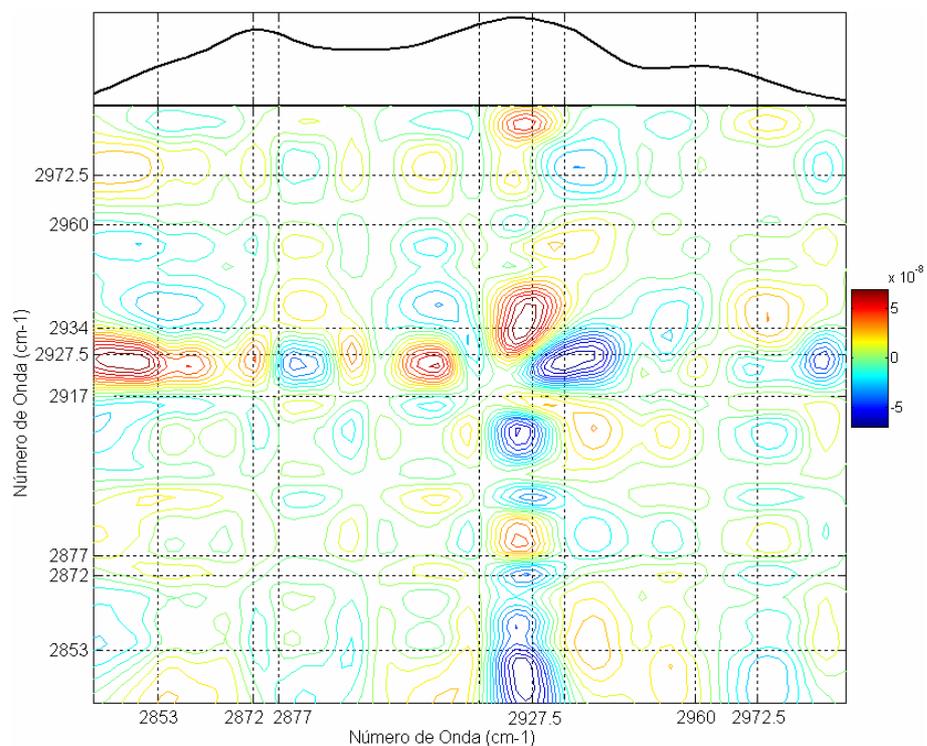


FIGURA 6.1.150 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

O espectro síncrono resolve a correlação entre os diferentes modos neste intervalo, tanto entre modos do Etanol, como entre modos da Gasolina A e de um tipo em relação ao outro (FIGURA 6.1.87). O espectro assíncrono apresenta correlação coerente entre os modos, inclusive a inversão de sinal correspondente ao espectro síncrono (FIGURA 6.1.88).

Nas FIGURAS 6.1.151 e 6.1.152 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização $N_{A_{total}}$, no intervalo espectral entre $2840\text{-}2990\text{cm}^{-1}$, com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

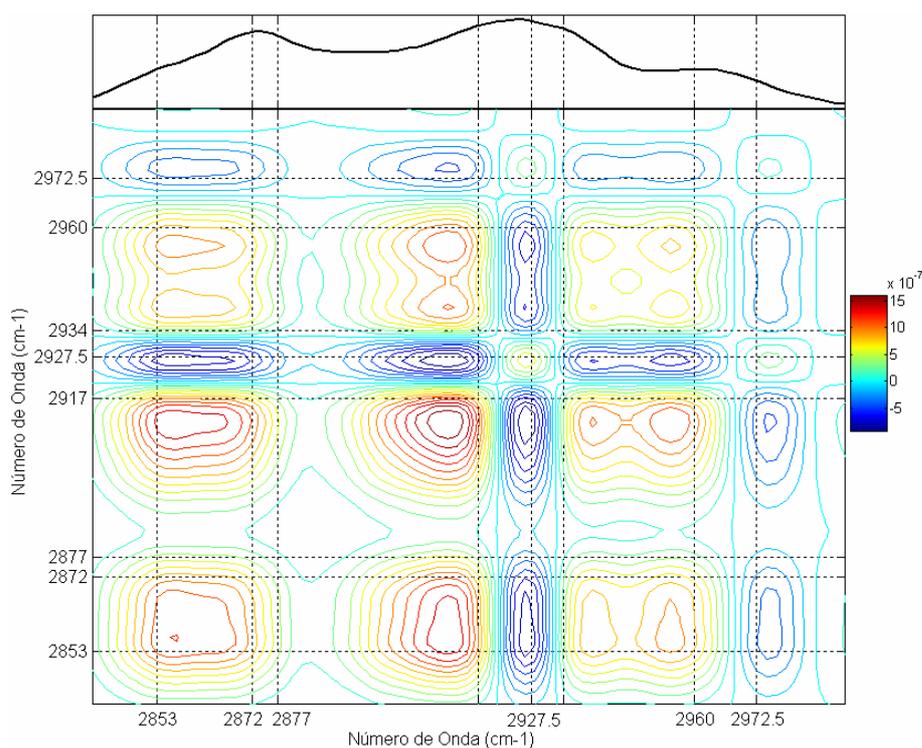


FIGURA 6.1.151 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $2840\text{-}2990\text{cm}^{-1}$.

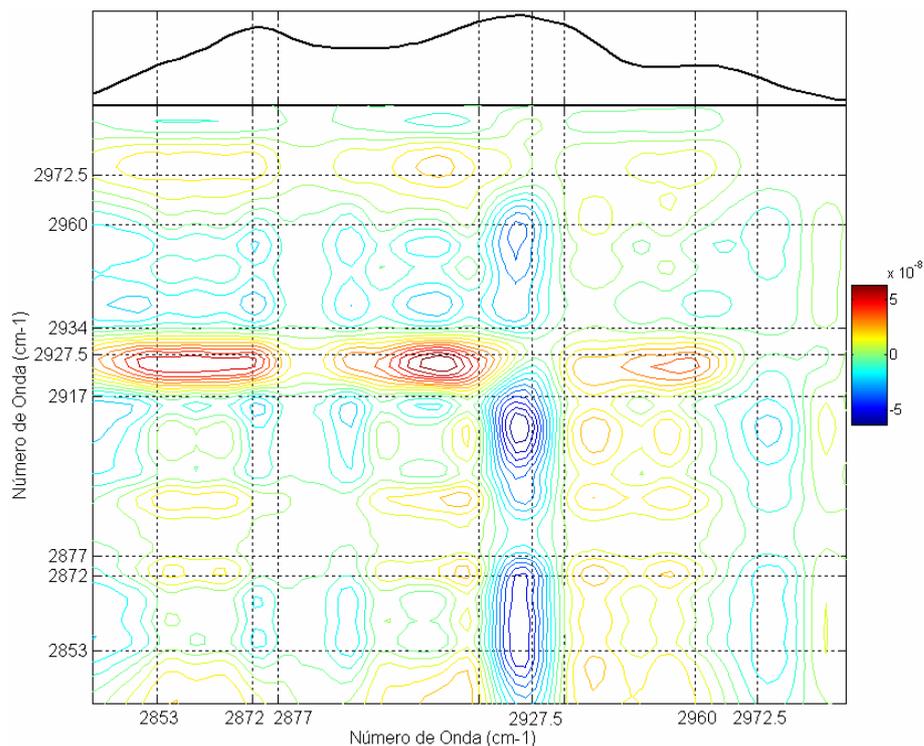


FIGURA 6.1.152 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos são semelhantes aos obtidos com normalização NA2 (FIGURAS 6.1.149 e 6.1.150), ocorrendo apenas mudanças sutis, como menor resolução da correlação entre alguns modos, por exemplo, a correlação para o modo do Etanol em 2877cm^{-1} não é resolvida.

Nas FIGURAS 6.1.153 e 6.1.154 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros submetidos à normalização NAmédio, no intervalo espectral entre $2840\text{-}2990\text{cm}^{-1}$, com correção de linha de base constante BC. O espectro da Gasolina A foi utilizado como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

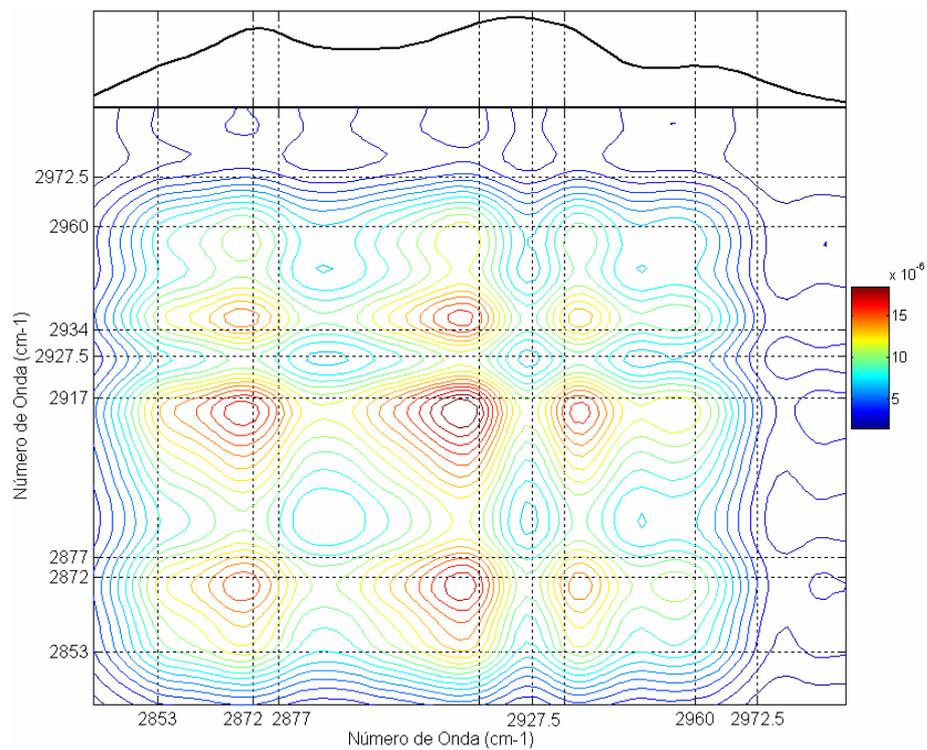


FIGURA 6.1.153 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm⁻¹.

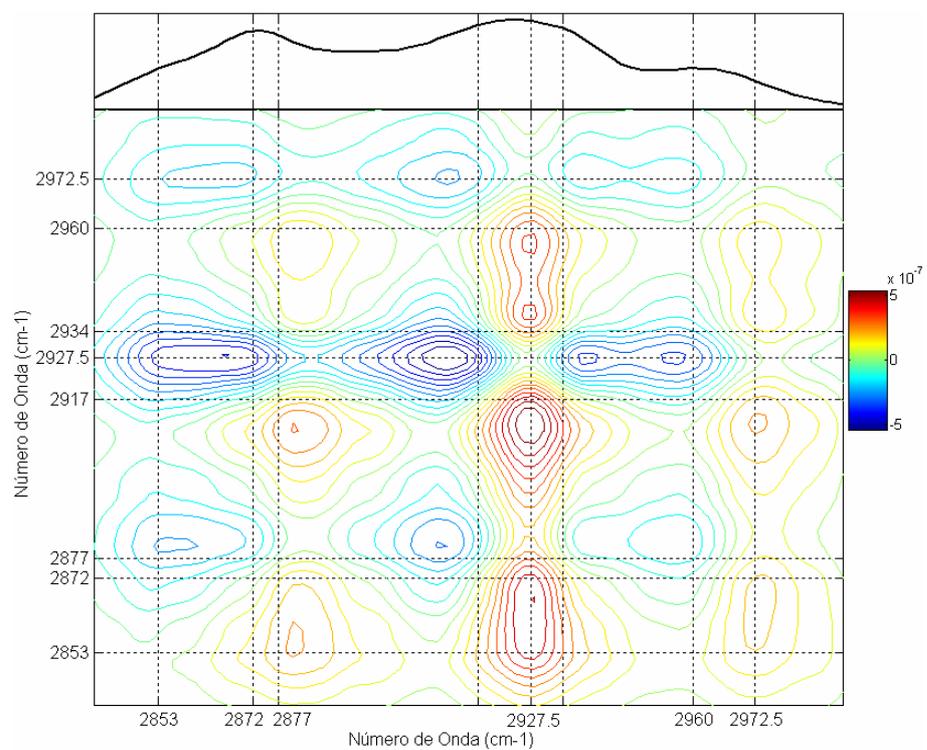


FIGURA 6.1.154 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm⁻¹.

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos sem normalização (FIGURAS 6.1.87 e 6.1.88), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Assim, podemos concluir sobre os procedimentos de normalização empregados aos espectros Raman com correção de linha de base constante BC das misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre $2840-2990\text{cm}^{-1}$, que NA1450 e NA1 não possibilitam identificar adequadamente a correlação entre modos do Etanol e Gasolina A, que NA2 e NAtotal produzem elementos extras que melhoram a interpretação dos resultados em comparação à obtida “sem normalização”; e que NAmédio produz padrões similares aos obtidos “sem normalização”.

Os intervalos espectrais estudados apresentam comportamento diferente para cada tipo de procedimento de normalização aplicado: um dado procedimento pode ao mesmo tempo melhorar a interpretação dos resultados para um intervalo e obscurecer os resultados de um outro. Para todos os intervalos espectrais analisados, a aplicação do procedimento de normalização NAmédio aos espectros Raman com correção de linha de base constante BC das misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B) produz espectros síncronos e assíncronos similares aos obtidos “sem normalização”, este mesmo efeito não é obtido usando os espectros sem correção de linha de base, pois, a combinação dos pré-tratamentos influencia de forma distinta os espectros Raman. Para a aplicação específica do método ao controle de qualidade de Gasolinas Automotivas, faz-se necessário que os procedimentos de pré-tratamento aplicados aos espectros Raman sejam simples e práticos de serem implementados e que possibilitem resultados claros para toda a região que se precisa analisar. Dessa forma, os resultados mostrados nesta seção, evidenciam que a aplicação dos procedimentos de correção de linha de base constante BC e normalização NAmédio aos espectros Raman podem ser utilizados com esta finalidade. Este mesmo tipo de análise foi feito para outras combinações dos pré-tratamentos estudados para todos os espectros Raman dos grupos de amostras produzidos.

6.1.5 Considerações sobre a Influência do Espectro utilizado como Referência.

A aproximação realizada pelo método de Correlação 2D Generalizada (2D-COS) é baseada em análises das flutuações nas intensidades espectrais, dependentes de uma perturbação, com respeito ao espectro de referência⁴⁸. Quando o espectro de referência⁷⁰ usado é o espectro nulo, o espectro dinâmico é idêntico à variação transiente observada nas

intensidades espectrais. Os picos da correlação devem aparecer para todos os valores em que a intensidade seja maior que o nível da linha de base, mesmo que o valor da intensidade seja constante com a perturbação. O uso de um espectro de referência não nulo diminui o número de picos na correlação, facilitando a interpretação dos resultados e diminuindo a possibilidade de erros.

Embora, o espectro médio seja o mais utilizado na literatura^{51,53}, outros espectros também podem ser utilizados como referência⁴⁸. Nesta Tese, testamos a influência do espectro de referência sobre a Correlação 2D Generalizada usando como espectro de referência o:

- i) Primeiro espectro da matriz experimental, em geral, é o espectro da Gasolina A;
- ii) Espectro Nulo;
- iii) Espectro Médio e
- iv) Último espectro da matriz experimental, em geral, é o espectro do adulterante.

Nesta secção, apresentamos a análise realizada quando aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada às misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B) quando os espectros dinâmicos são obtidos pela subtração destes diferentes espectros de referência dos espectros originais. Escolhemos apresentar os resultados obtidos para todos os intervalos espectrais nos quais ocorrem modos do Etanol, utilizando como espectros de referência os espectros: nulo, médio e do Etanol. E comparando os resultados com os obtidos usando o espectro da Gasolina A como referência, apresentados nas secções anteriores.

- Intervalo Espectral entre $365-500\text{cm}^{-1}$

Nas FIGURAS 6.1.155 e 6.1.156 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro nulo como espectro de referência, no intervalo espectral entre $365-500\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

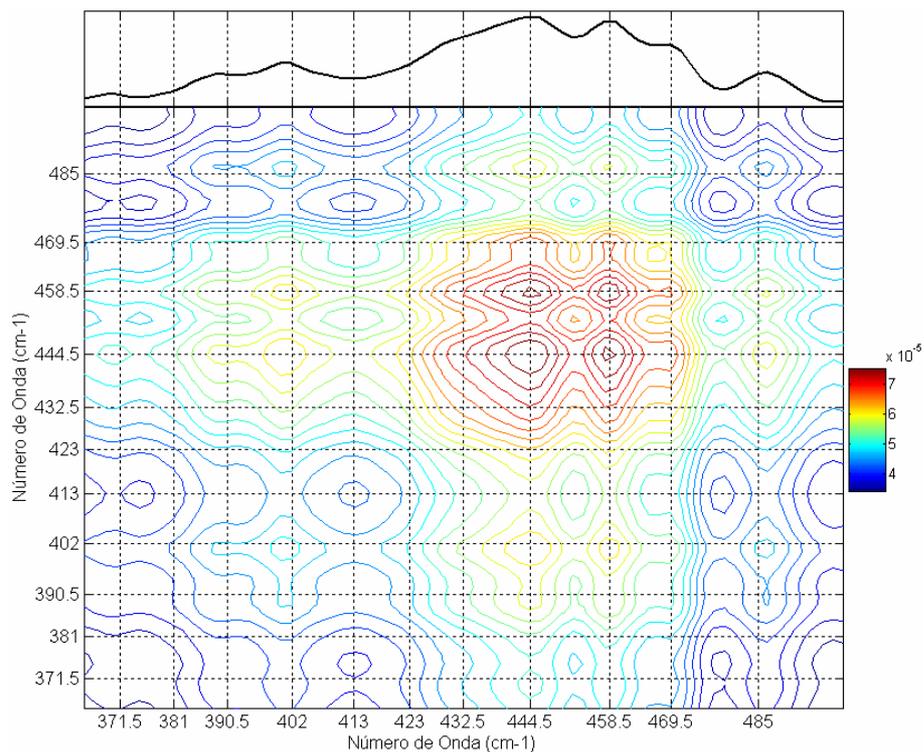


FIGURA 6.1.155 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

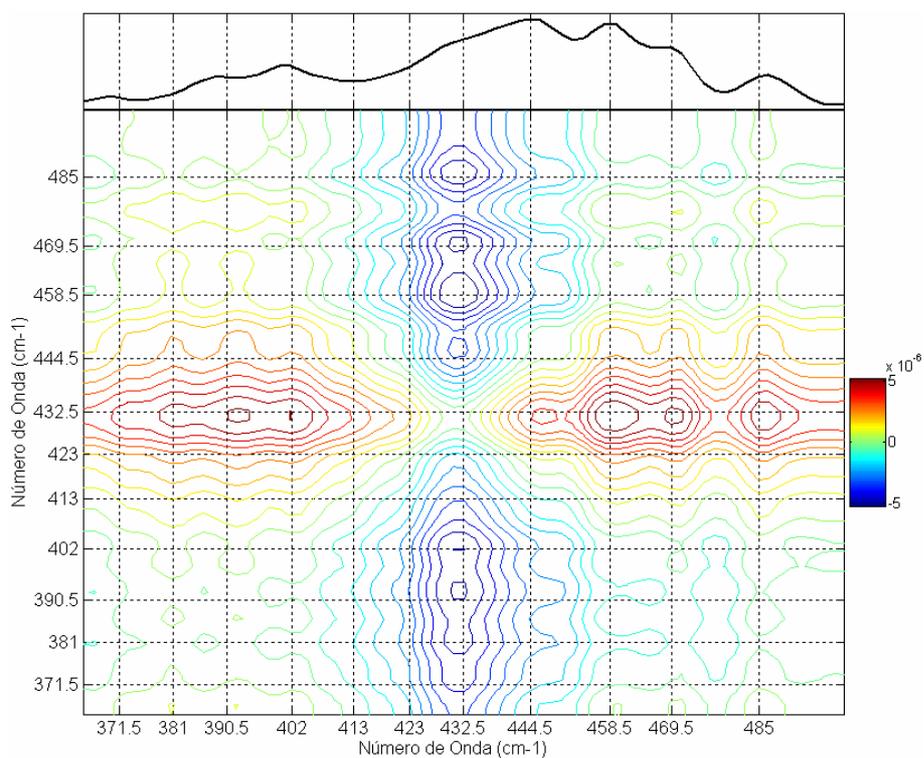


FIGURA 6.1.156 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

No espectro síncrono não é possível a identificação do modo do Etanol em $432,5\text{cm}^{-1}$ e todos os picos cruzados são positivos. No espectro assíncrono, as formas e posições dos picos obscurecem os resultados, impedindo a correta interpretação dos mesmos.

Nas FIGURAS 6.1.157 e 6.1.58 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro médio como espectro de referência, no intervalo espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

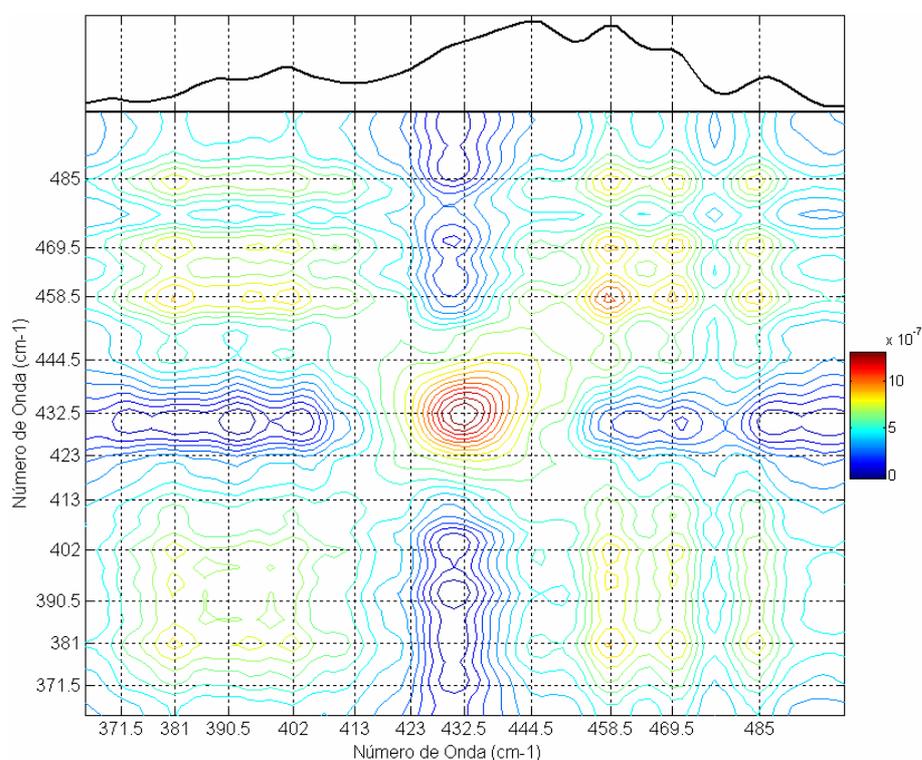


FIGURA 6.1.157 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$.

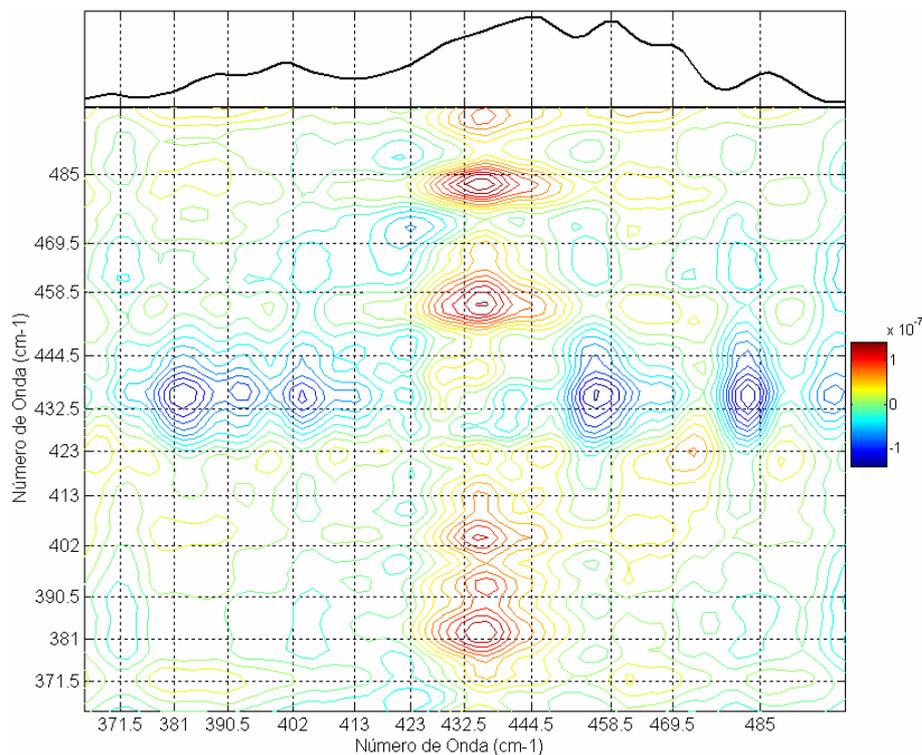


FIGURA 6.1.158 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono, quando comparados aos obtidos com o espectro da Gasolina A como referência (FIGURAS 6.1.8 e 6.1.10), apresentam as formas e posições dos picos bem menos resolvidas, dificultando a interpretação dos mesmos.

Nas FIGURAS 6.1.159 e 6.1.160 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro do Etanol como espectro de referência, no intervalo espectral entre 365-500 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

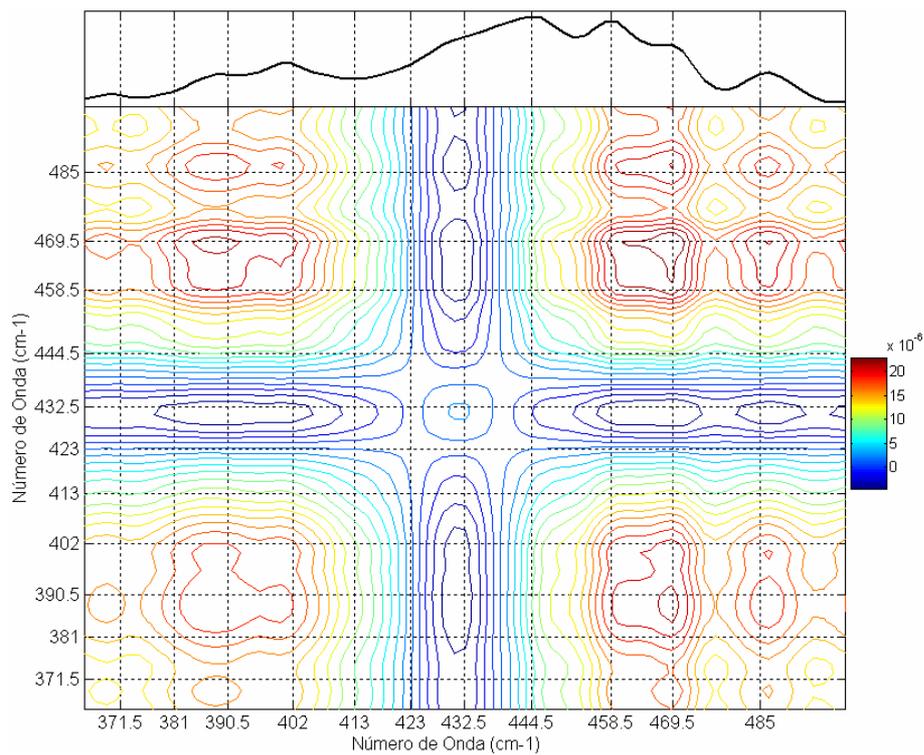


FIGURA 6.1.159 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

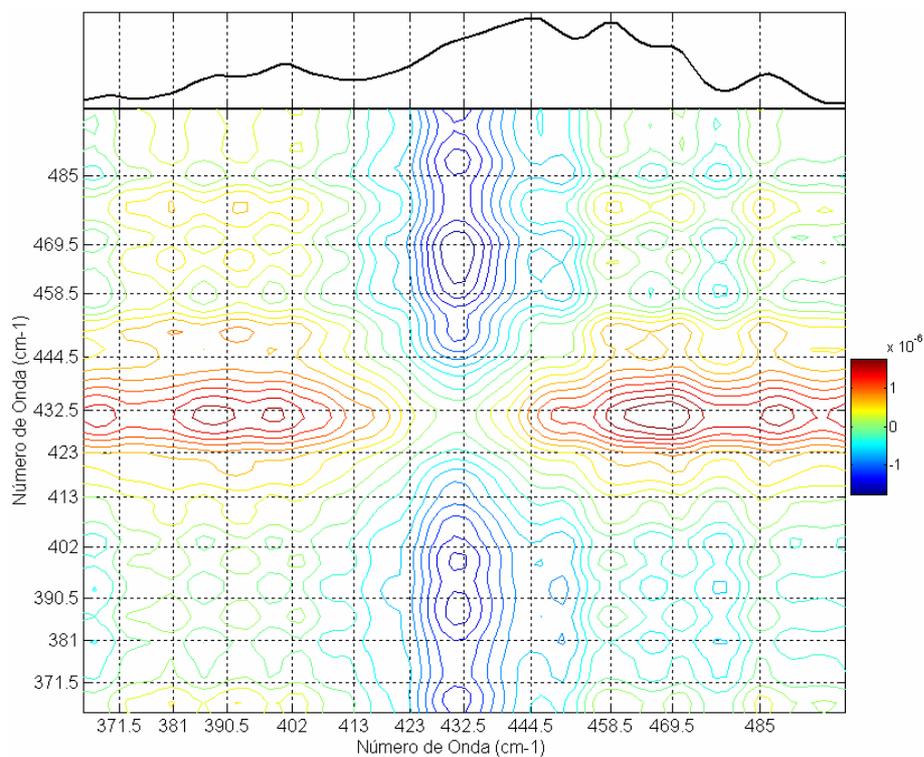


FIGURA 6.1.160 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 365-500cm⁻¹.

No espectro síncrono é possível identificar um autopico de muito baixa intensidade em $(431,5;431,5)\text{cm}^{-1}$, as correlações entre o modo correspondente em $431,5\text{cm}^{-1}$ e os demais modos são negativas, embora não seja possível a identificação das respectivas posições. No espectro assíncrono, as formas e posições dos picos são pouco resolvidas, principalmente na região do autopico em $(431,5;431,5)\text{cm}^{-1}$. Os sinais das correlações assíncronas entre o modo do Etanol e os demais modos da Gasolina A são negativos porque os espectros foram organizados no sentido do aumento do teor de Etanol.

Assim, podemos concluir sobre os espectros de referência empregados na obtenção dos espectros dinâmicos para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre $365\text{-}500\text{cm}^{-1}$, que os espectros de referência Nulo e do Etanol não possibilitam identificar adequadamente as correlações entre os modos do Etanol e Gasolina A e que o espectro de referência Médio produz padrões bem menos resolvidos, embora similares, aos obtidos com o espectro da Gasolina A como referência, dificultando a interpretação dos mesmos.

- Intervalo Espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$

Nas FIGURAS 6.1.161 e 6.1.162 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro nulo como espectro de referência, no intervalo espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

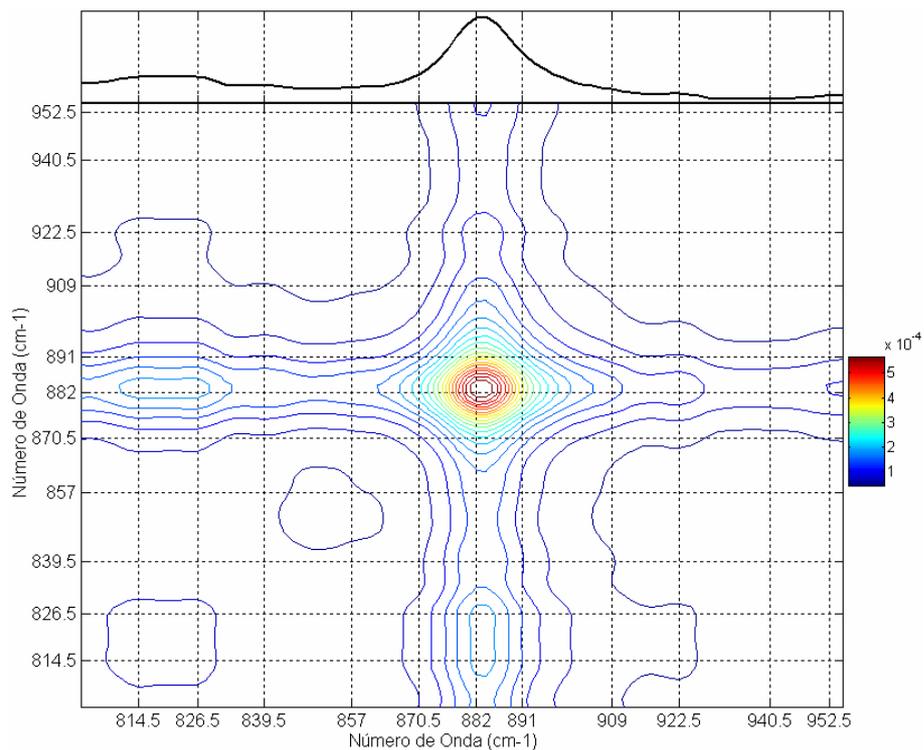


FIGURA 6.1.161 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

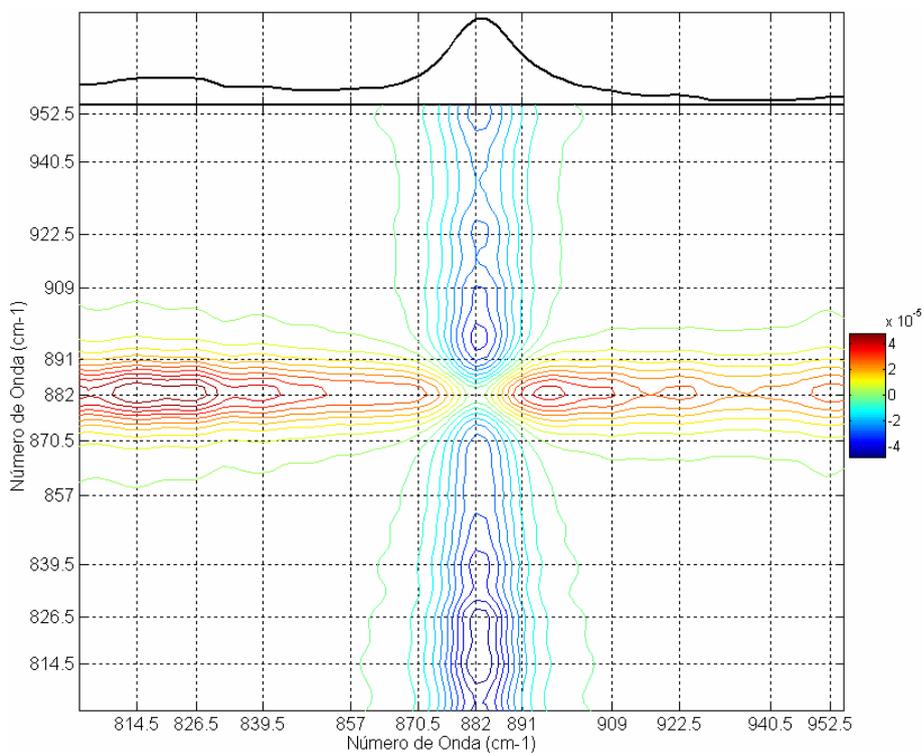


FIGURA 6.1.162 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955cm⁻¹.

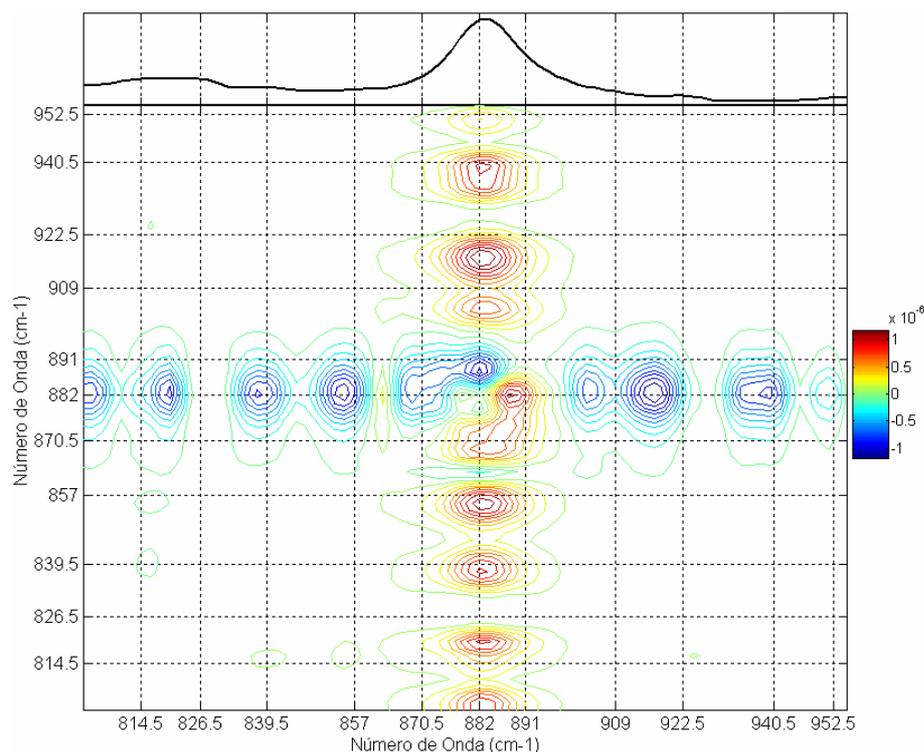


FIGURA 6.1.164 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

No espectro síncrono, identificamos um amplo e intenso autopico em $(882,5;882,5)\text{cm}^{-1}$. Os picos cruzados entre o modo correspondente em $882,5\text{cm}^{-1}$ e os demais modos são negativos, embora não seja possível identificar as posições dos mesmos. O espectro assíncrono é similar ao obtido com o espectro da Gasolina A como referência, mas possibilita a identificação de um pico negativo na correlação entre o modo do Etanol e os demais modos da Gasolina A. Embora as formas e as posições dos picos resolvidos sejam sutilmente diferentes, a interpretação é a mesma obtida com o espectro da Gasolina A como referência (FIGURAS 6.1.13 e 6.1.15).

Nas FIGURAS 6.1.165 e 6.1.166 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro do Etanol como espectro de referência, no intervalo espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

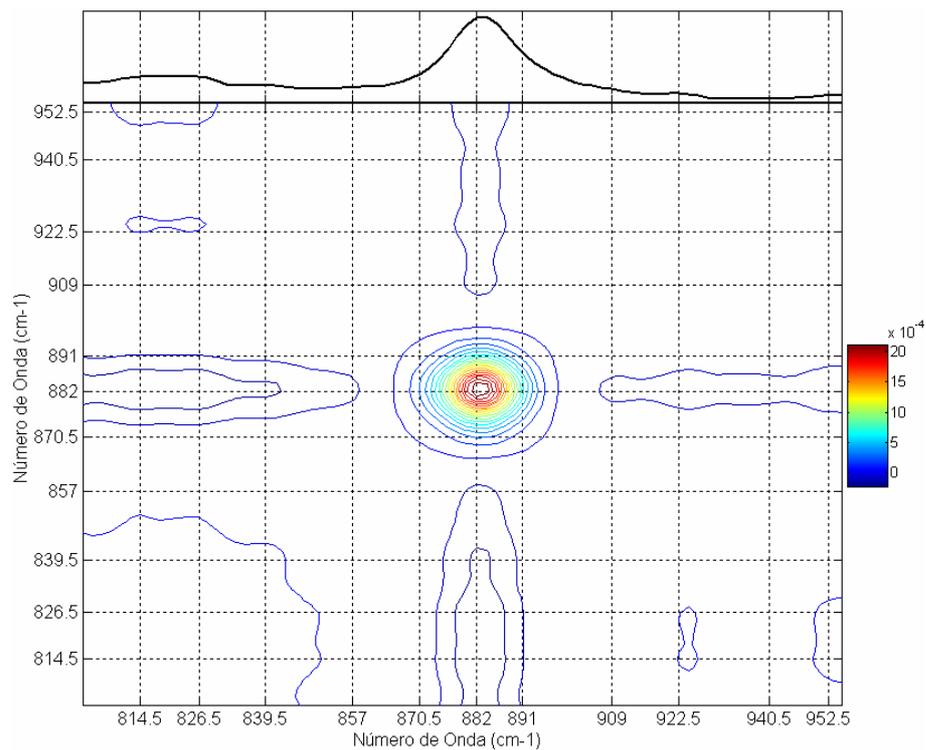


FIGURA 6.1.165 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

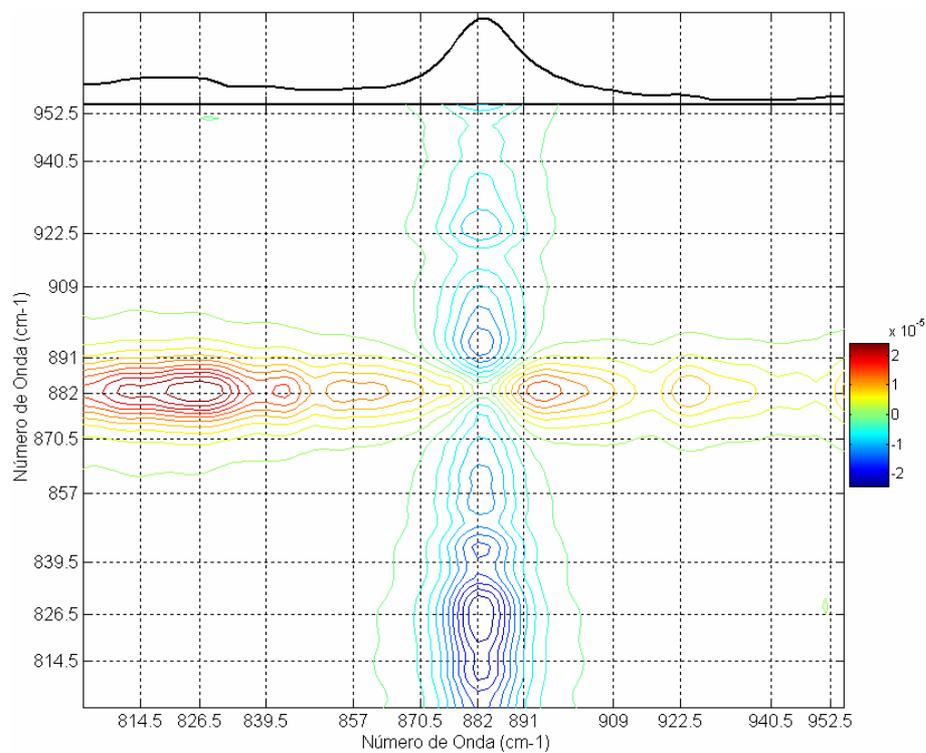


FIGURA 6.1.166 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 803-955 cm^{-1} .

O espectro síncrono obtido é similar ao obtido com o espectro da Gasolina A como referência (FIGURA 6.1.13), ocorrendo apenas mudanças sutis. No espectro assíncrono, as formas e posições dos picos obscurecem os resultados, impedindo a correta interpretação dos mesmos.

Assim, podemos concluir sobre os espectros de referência empregados na obtenção dos espectros dinâmicos para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, que os espectros de referência Nulo e do Etanol não possibilitam identificar adequadamente as correlações entre os modos do Etanol e Gasolina A e que o espectro de referência Médio produz elementos extras que melhoram a interpretação dos resultados.

- Intervalo Espectral entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$

Nas FIGURAS 6.1.167 e 6.1.168 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro nulo como espectro de referência, no intervalo espectral entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

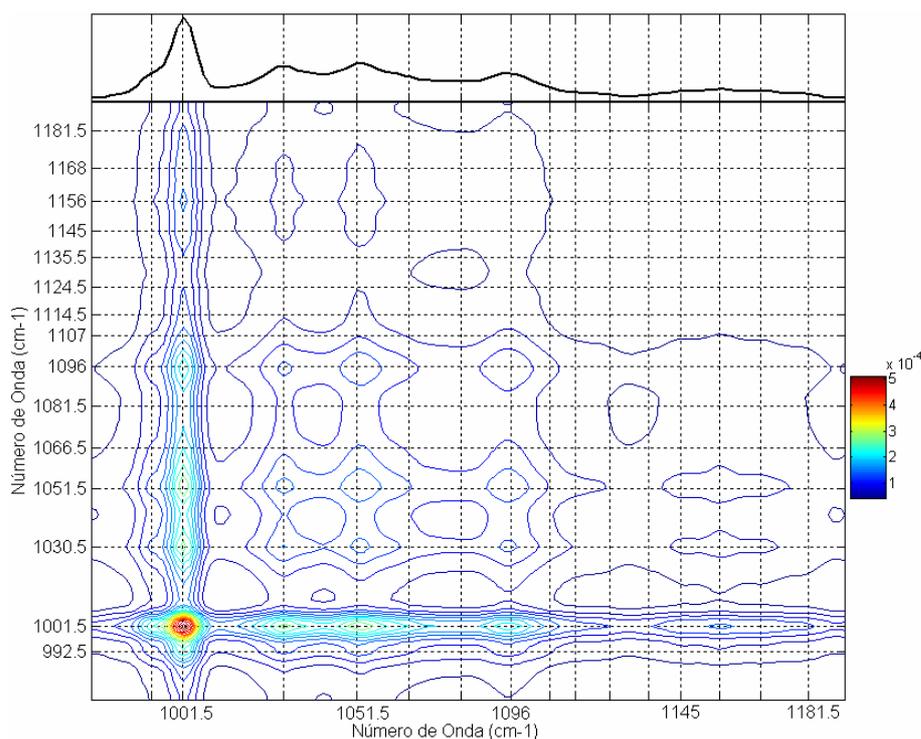
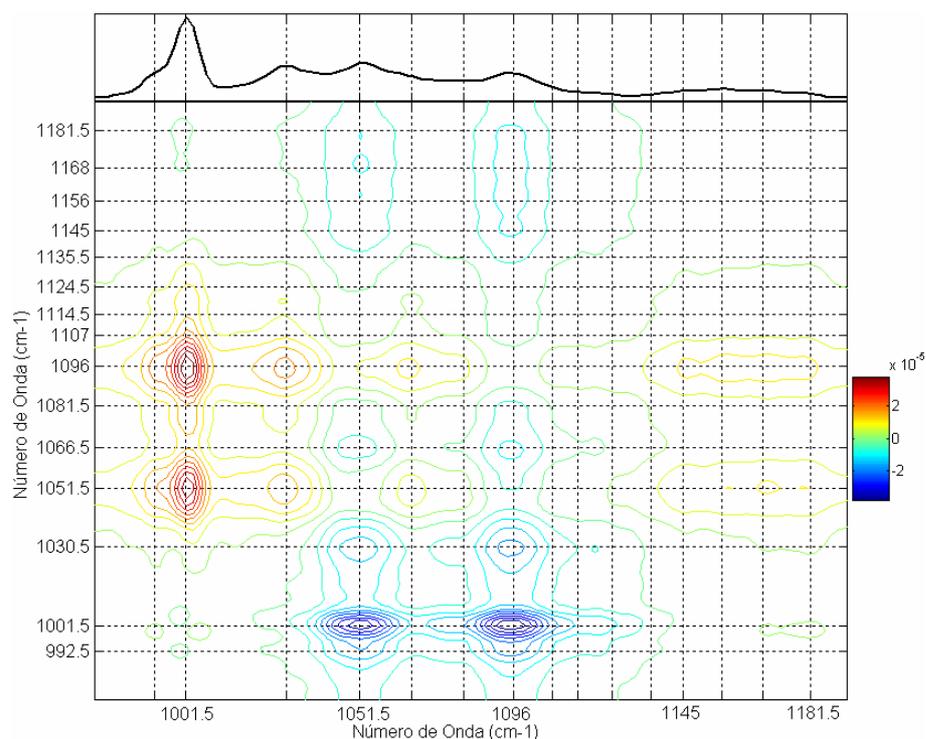


FIGURA 6.1.167 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .FIGURA 6.1.168 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192 cm^{-1} .

No espectro síncrono, não foi possível a identificação dos modos do Etanol e todos os picos cruzados são positivos. Quando comparado ao obtido com o espectro da Gasolina A como referência (FIGURA 6.1.20), o espectro assíncrono apresenta uma menor resolução dos picos, caracterizada por um menor número dos mesmos, o que dificulta a interpretação dos mesmos.

Nas FIGURAS 6.1.169 e 6.1.170 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de correlação 2D generalizada utilizando o espectro médio como espectro de referência, no intervalo espectral 975-1192 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

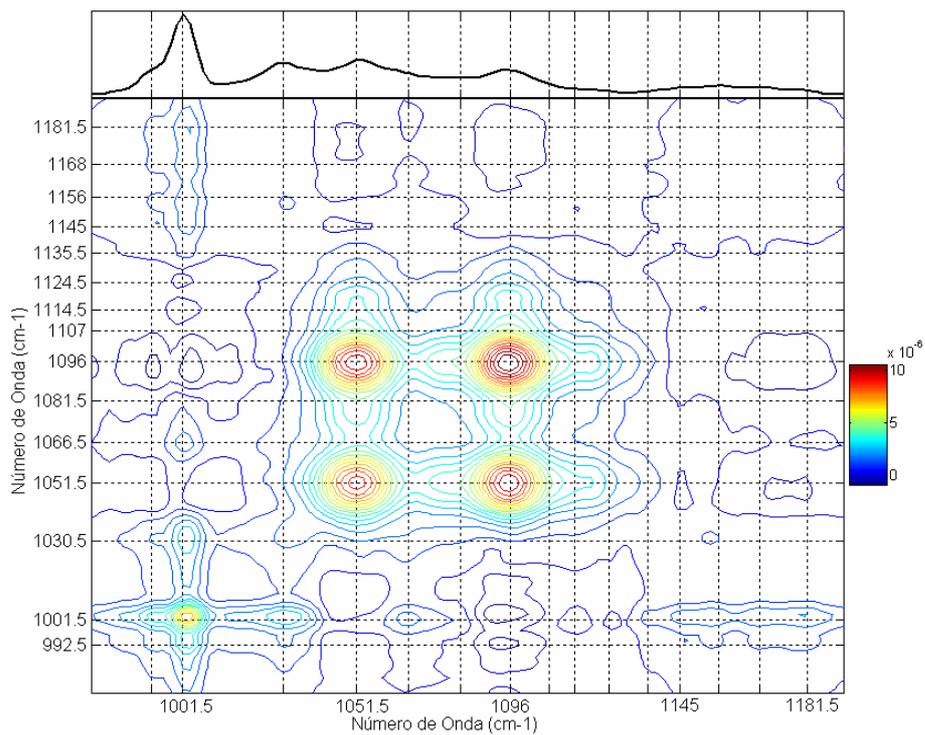


FIGURA 6.1.169 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm⁻¹.

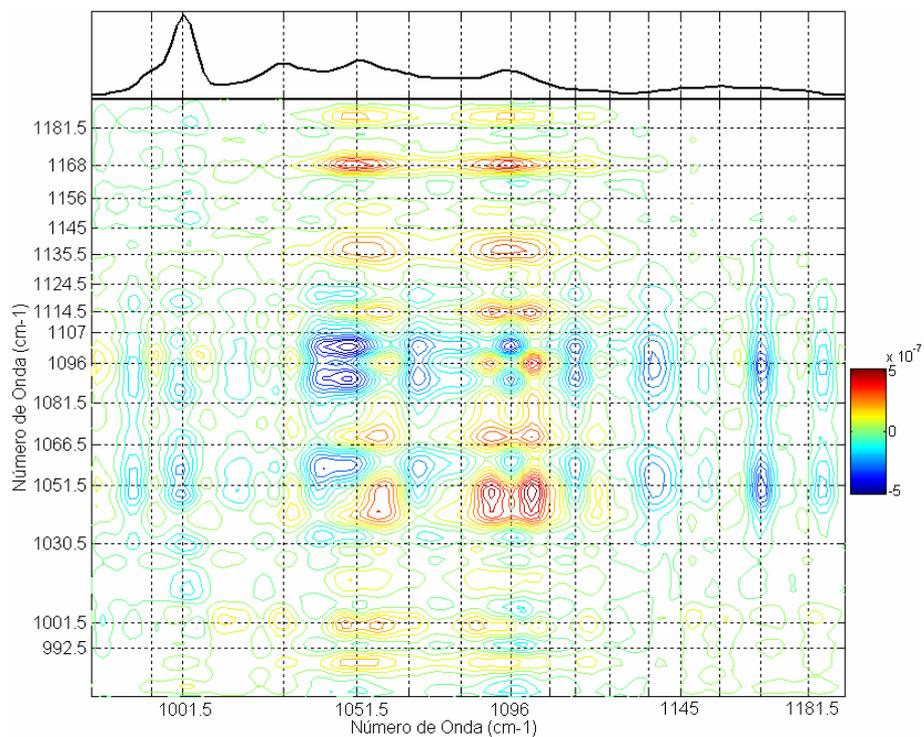


FIGURA 6.1.170 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm⁻¹.

Os espectros síncrono e assíncrono obtidos com o espectro médio como referência são similares aos obtidos com o espectro da Gasolina A como referência (FIGURAS 6.1.18 e 6.1.20), porém, com uma maior resolução de alguns picos.

Nas FIGURAS 6.1.171 e 6.1.172 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro do Etanol como espectro de referência, no intervalo espectral entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

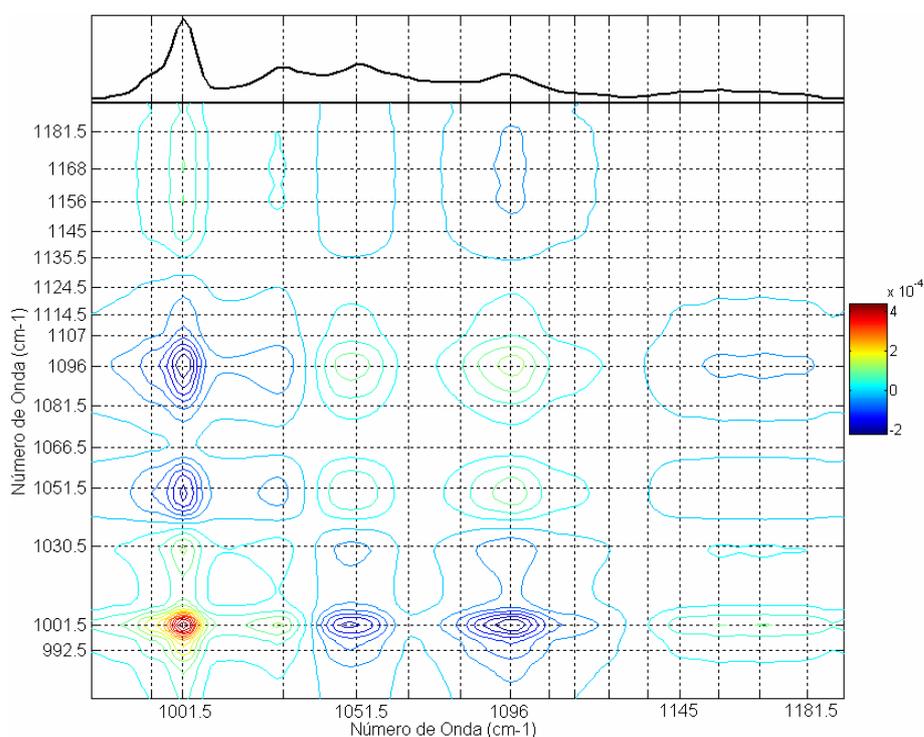


FIGURA 6.1.171 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $975\text{-}1192\text{cm}^{-1}$.

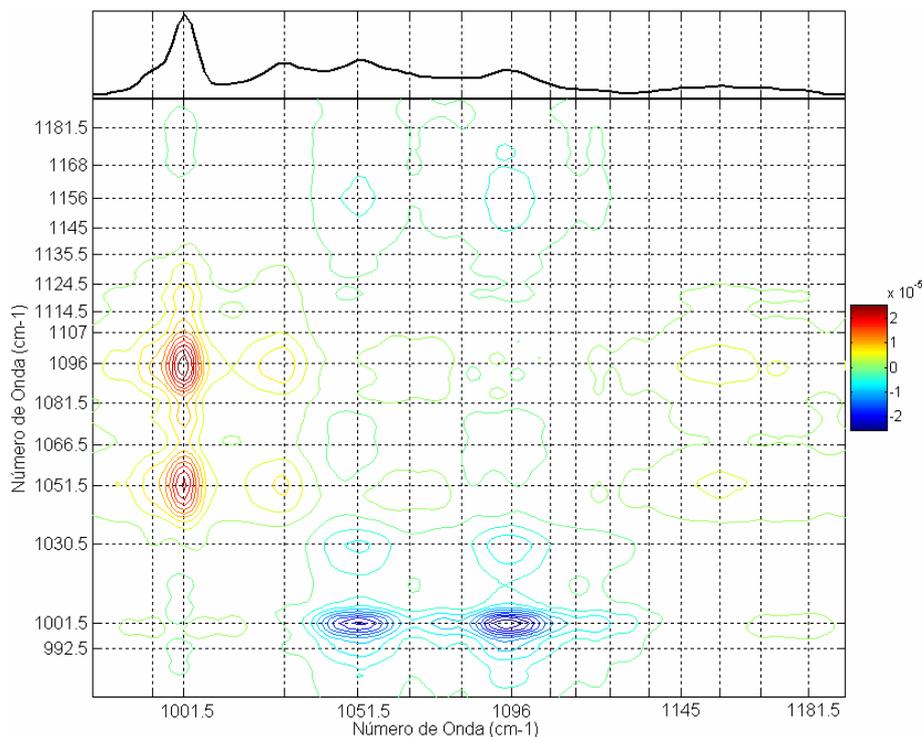


FIGURA 6.1.172 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 975-1192cm⁻¹.

O espectro síncrono obtido com o espectro do Etanol como referência é similar ao obtido com o espectro da Gasolina A como referência (FIGURA 6.1.18), mas com menor resolução dos picos. No espectro assíncrono, poucos picos puderam ser identificados. Estas características observadas nos espectros síncronos e assíncronos dificultam a interpretação dos mesmos.

Assim, podemos concluir sobre os espectros de referência empregados na obtenção dos espectros dinâmicos para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 975-1192cm⁻¹, que o espectro de referência Nulo não possibilita identificar adequadamente as correlações entre os modos do Etanol e Gasolina A e que o espectro de referência Médio e do Etanol produzem padrões similares aos obtidos com o espectro da Gasolina A como referência.

- Intervalo Espectral entre 1192-1324cm⁻¹

Nas FIGURAS 6.1.173 e 6.1.174 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro nulo como espectro de referência, no intervalo espectral entre 1192-1324cm⁻¹, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros

da Gasolina A e do Etanol.

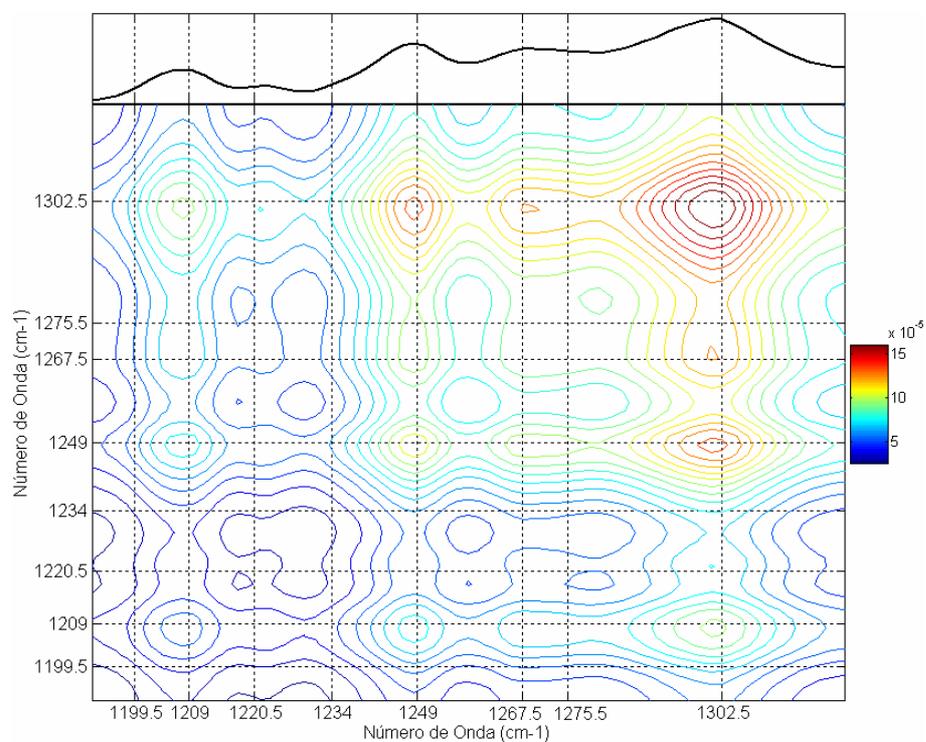


FIGURA 6.1.173 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

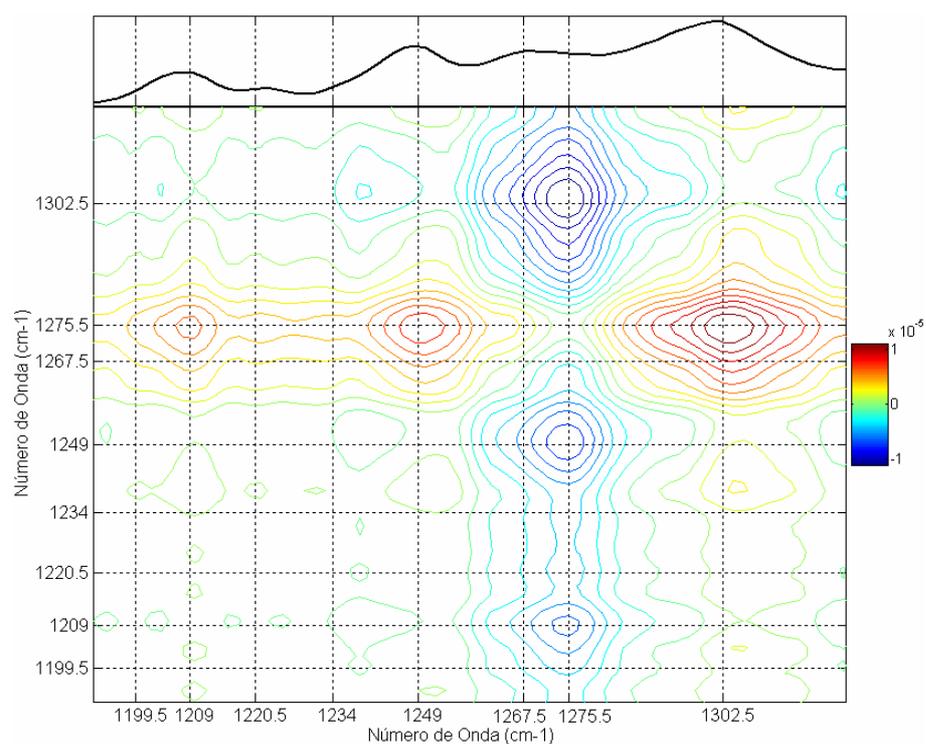


FIGURA 6.1.174 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

Nos espectros síncrono e assíncrono, as formas e posições dos picos obscurecem os resultados, impedindo a correta interpretação dos mesmos.

Nas FIGURAS 6.1.175 e 6.1.176 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro médio como espectro de referência, no intervalo espectral entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

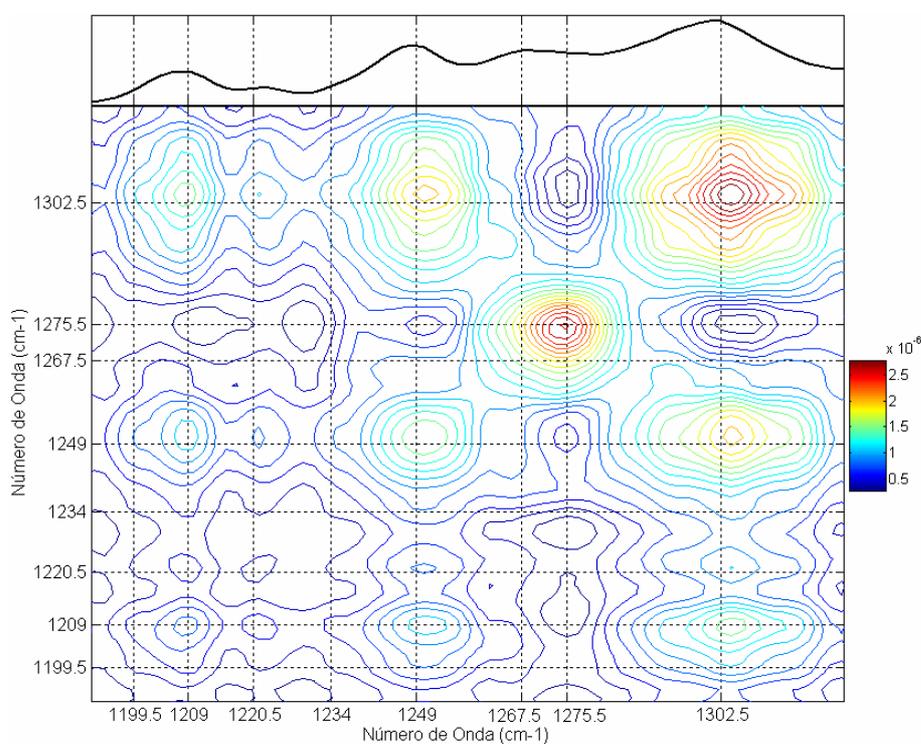


FIGURA 6.1.175 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$.

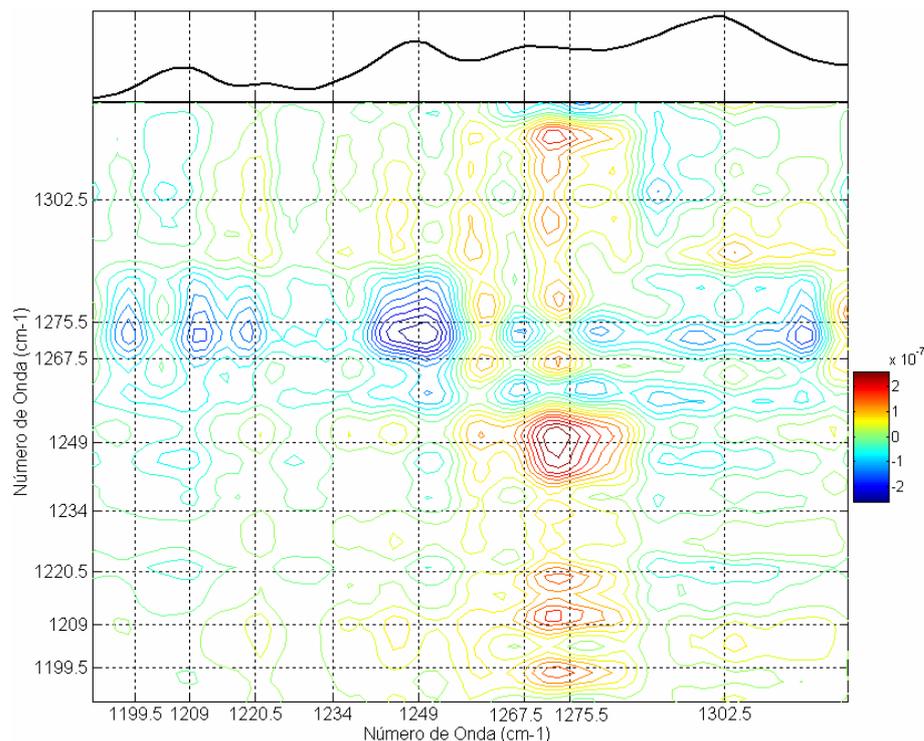


FIGURA 6.1.176 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

O espectro síncrono é similar ao obtido com o espectro da Gasolina A como referência (FIGURA 6.1.18), embora não seja possível resolver a correlação do modo em $1267,5\text{cm}^{-1}$ com os demais modos da Gasolina A. No espectro assíncrono, um número maior de picos pode ser resolvido, em especial na região do autopico em $(1275,5;1275,5)\text{cm}^{-1}$.

Nas FIGURAS 6.1.177 e 6.1.178 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro do Etanol como espectro de referência, no intervalo espectral entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

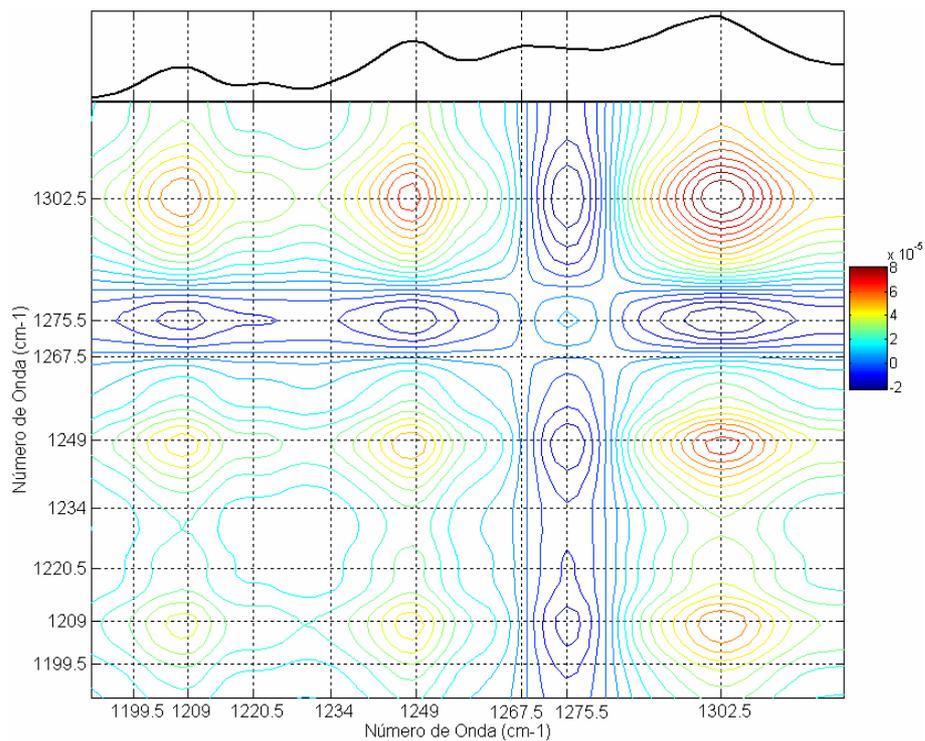


FIGURA 6.1.177 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

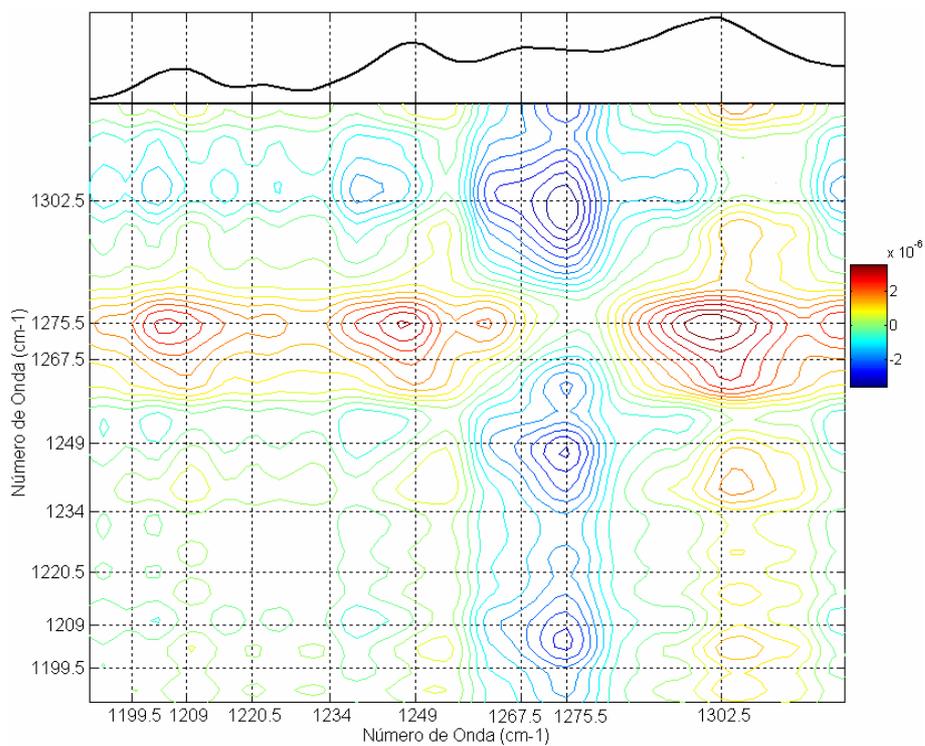


FIGURA 6.1.178 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1192-1324 cm^{-1} .

Nos espectros síncrono e assíncrono, as formas e posições dos picos obscurecem os resultados, impedindo a correta interpretação dos mesmos.

Assim, podemos concluir sobre os espectros de referência empregados na obtenção dos espectros dinâmicos para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre $1192\text{-}1324\text{cm}^{-1}$, que os espectros de referência Nulo e do Etanol não possibilitam identificar adequadamente as correlações entre os modos do Etanol e Gasolina A e que o espectro de referência Médio produz padrões similares aos obtidos com o espectro da Gasolina A como referência, porém, os picos síncronos são pouco resolvidos e os assíncronos são melhor resolvidos.

- Intervalo Espectral entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$

Nas FIGURAS 6.1.179 e 6.1.180 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro nulo como espectro de referência, no intervalo espectral entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

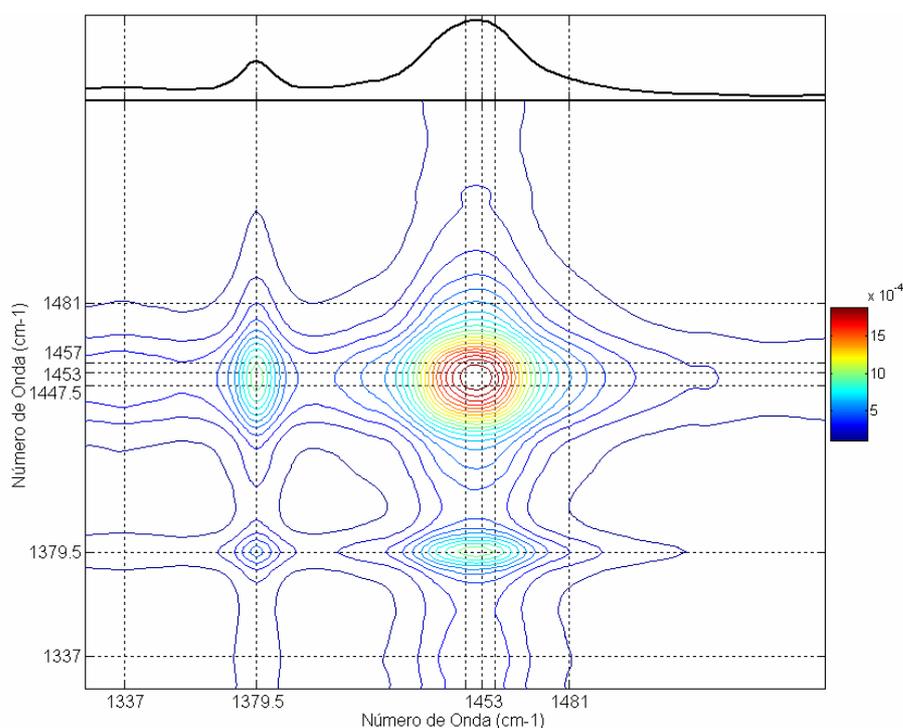


FIGURA 6.1.179 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$.

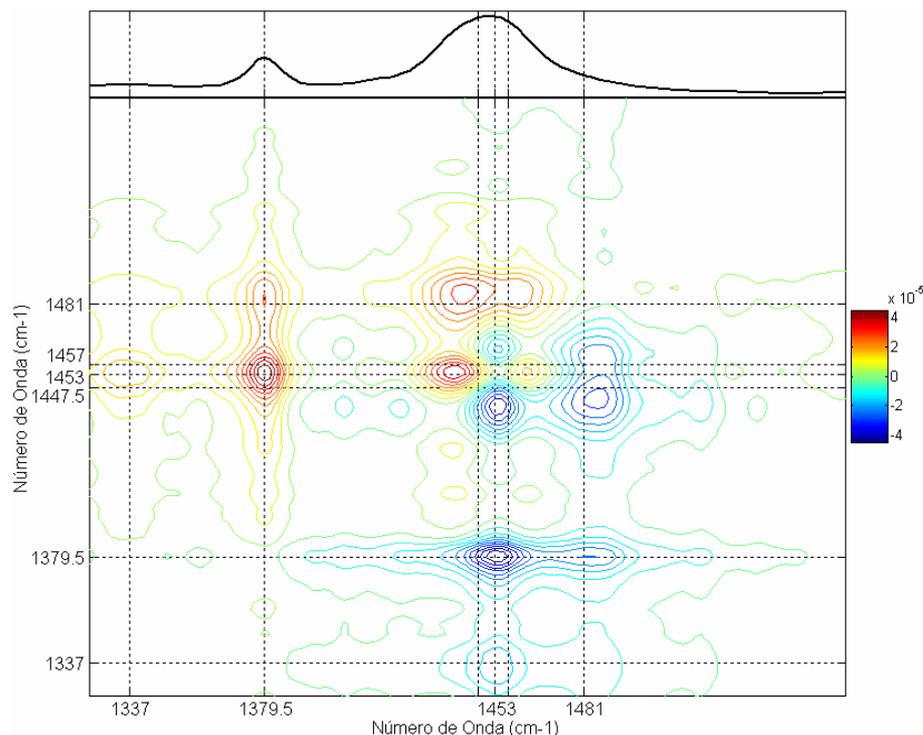


FIGURA 6.1.180 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

No espectro síncrono é possível a identificação de dois autopicos em $(1379,5;1379,5)\text{cm}^{-1}$ e $(1451,0;1451,0)\text{cm}^{-1}$ e os picos cruzados positivos entre os modos correspondentes, sendo resolvidos apenas correlações positivas neste intervalo, indicando que não é possível identificar adequadamente as correlações entre os modos do Etanol e Gasolina A. O espectro assíncrono é similar ao obtido com o espectro da Gasolina A como referência (FIGURA 6.1.30), considerando a respectiva inversão de sinais.

Nas FIGURAS 6.1.181 e 6.1.182 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro médio como espectro de referência, no intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

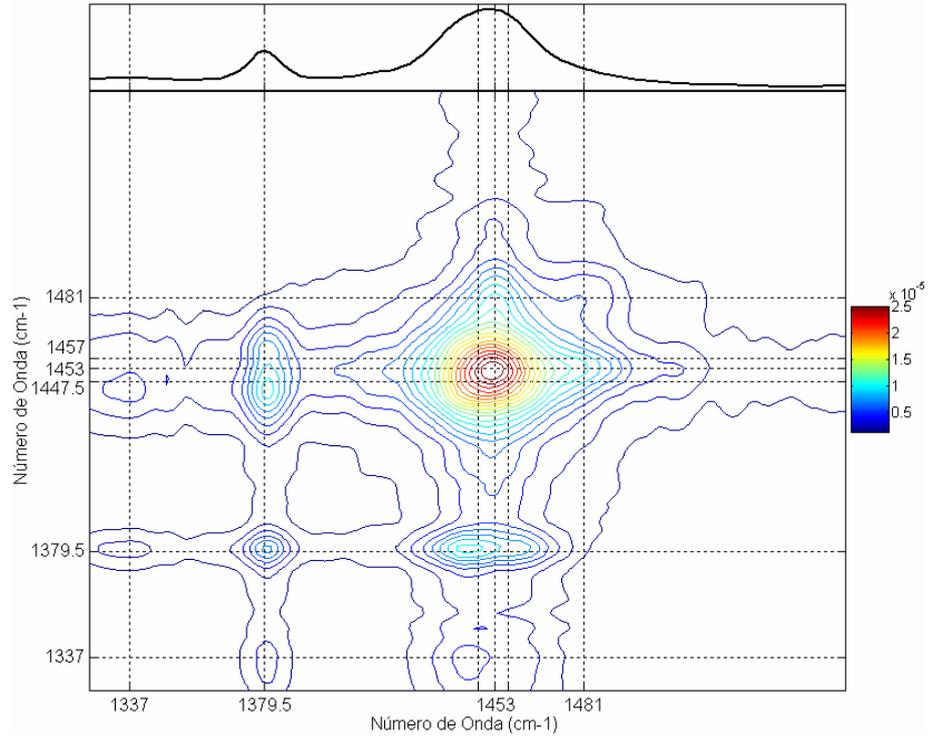


FIGURA 6.1.181 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm⁻¹.

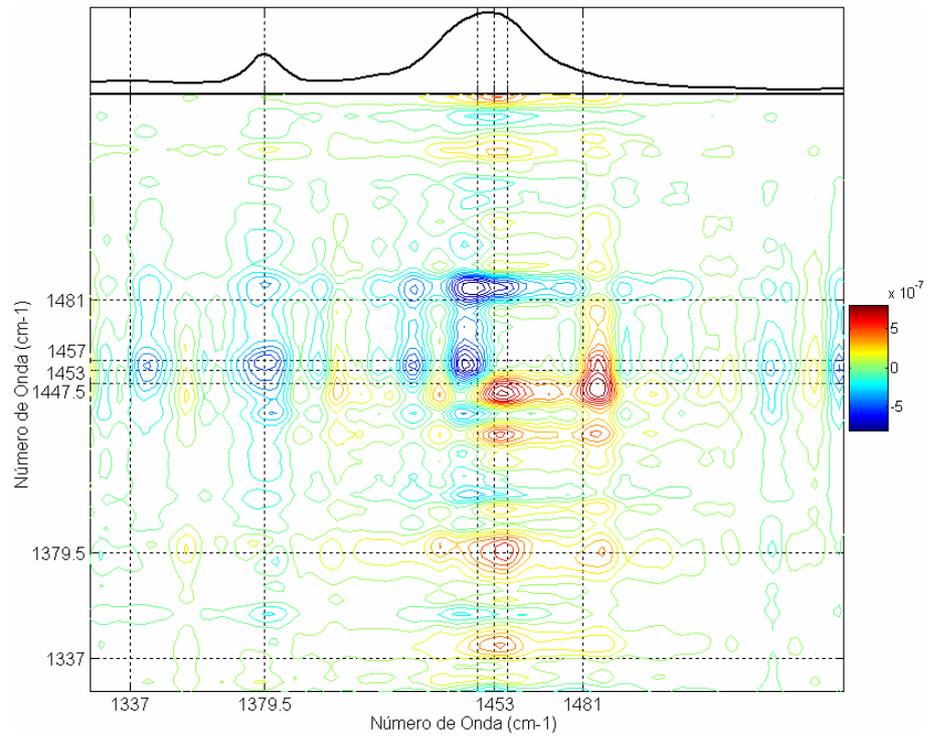


FIGURA 6.1.182 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564cm⁻¹.

O espectro síncrono é similar ao obtido com o espectro nulo como referência (FIGURA 6.1.179). No espectro assíncrono, o grande número de picos resolvidos dificulta a interpretação da correlação entre os mesmos e não se observa a inversão de sinal correspondente.

Nas FIGURAS 6.1.183 e 6.1.184 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro do Etanol como espectro de referência, no intervalo espectral entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

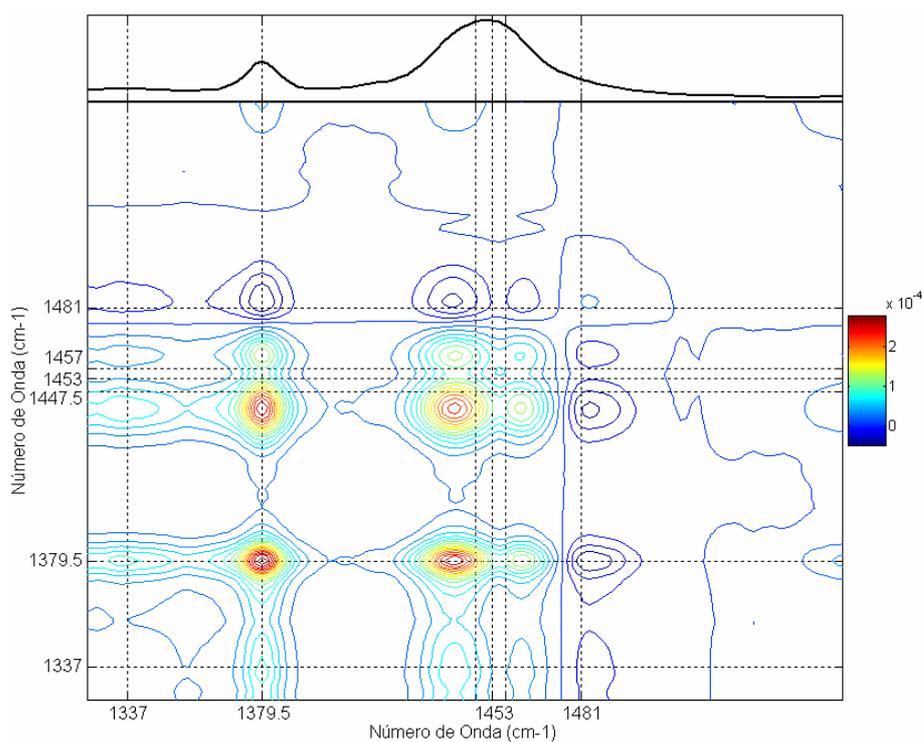


FIGURA 6.1.183 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre $1324\text{-}1564\text{cm}^{-1}$.

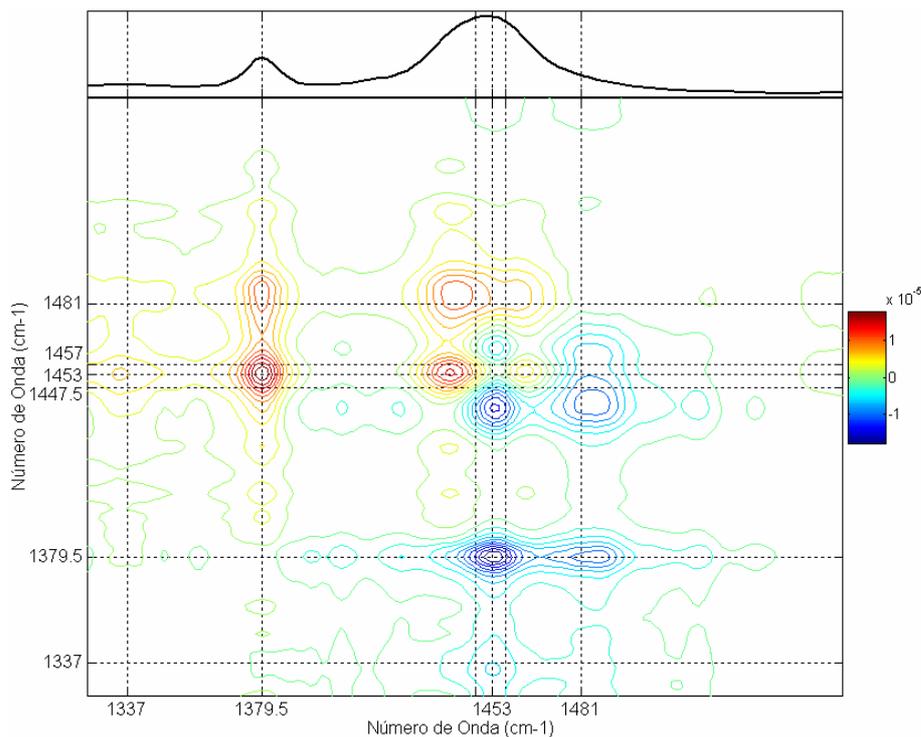


FIGURA 6.1.184 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 1324-1564 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos com o espectro da Gasolina A como referência (FIGURAS 6.1.28 e 6.1.30), porém, apresentam picos com formas e posições melhor resolvidas. Permitem identificar os modos da Gasolina A em [1447,5 1457,0] cm^{-1} e as respectivas correlações entre si e com o modo do Etanol em 1481,0 cm^{-1} .

Assim, podemos concluir sobre os espectros de referência empregados na obtenção dos espectros dinâmicos para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre 1324-1564 cm^{-1} , que os espectros de referência Nulo e Médio não possibilitam identificar adequadamente as correlações entre os modos do Etanol e Gasolina A e que o espectro de referência do Etanol produz elementos extras que melhoram a interpretação dos resultados.

- Intervalo Espectral entre 2840-2990 cm^{-1}

Nas FIGURAS 6.1.185 e 6.1.186 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro nulo como espectro de referência, no intervalo espectral entre 2840-2990 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros

da Gasolina A e do Etanol.

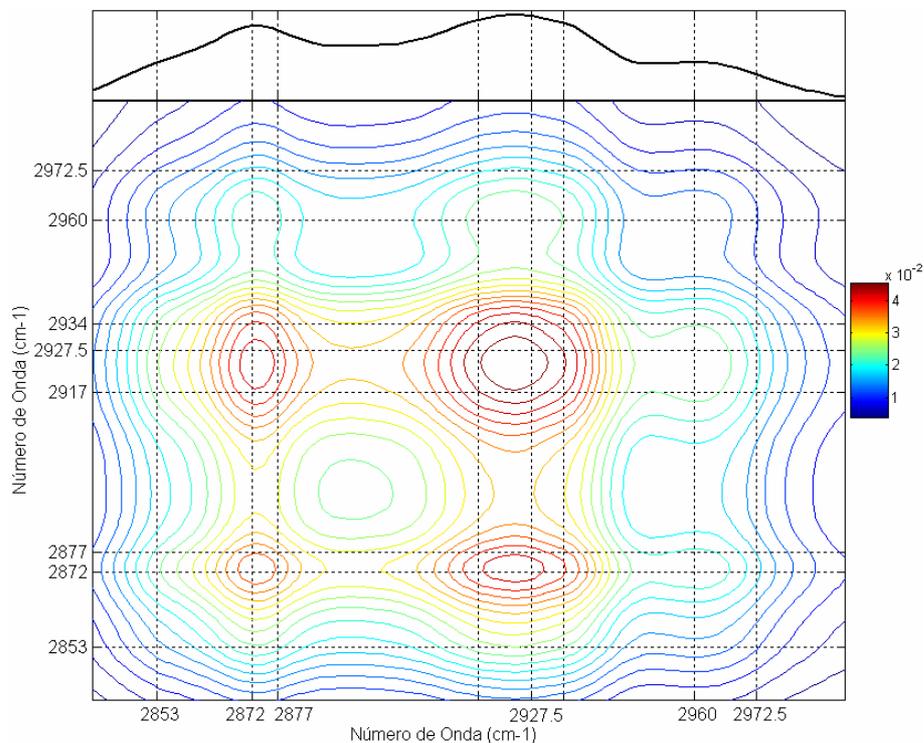


FIGURA 6.1.185 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

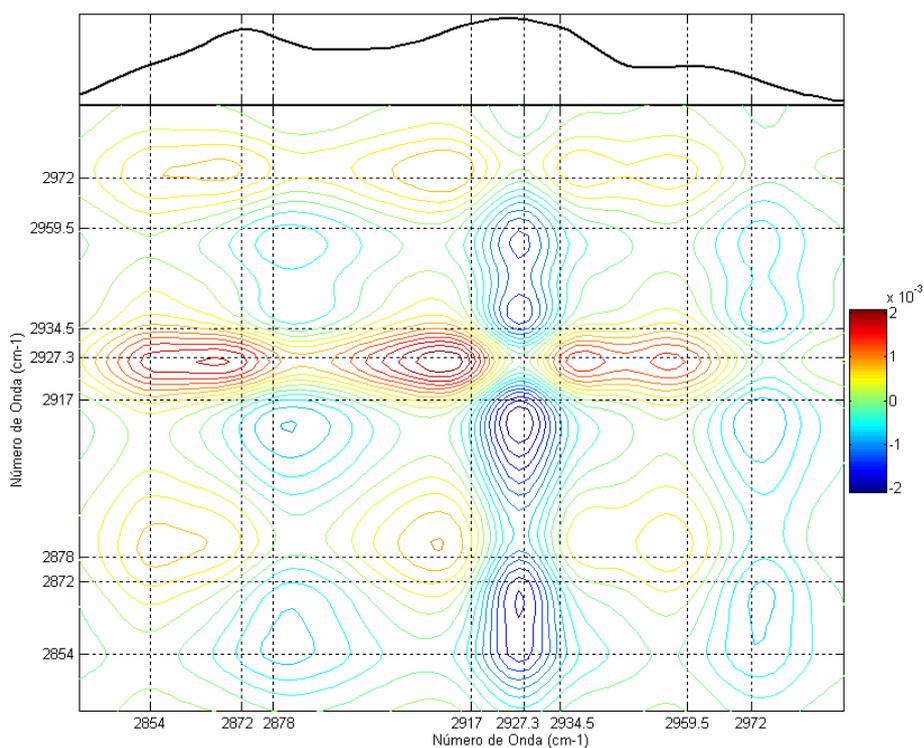


FIGURA 6.1.186 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

Os espectros síncronos apresentam menor resolução dos modos e os espectros assíncronos são similares aos obtidos usando o espectro da Gasolina A como referência (FIGURAS 6.1.33 e 6.1.35), inclusive com a correspondente inversão dos sinais, devido às correlações síncronas serem positivas.

Nas FIGURAS 6.1.187 e 6.1.188 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro médio como espectro de referência, no intervalo espectral entre 2840-2990 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

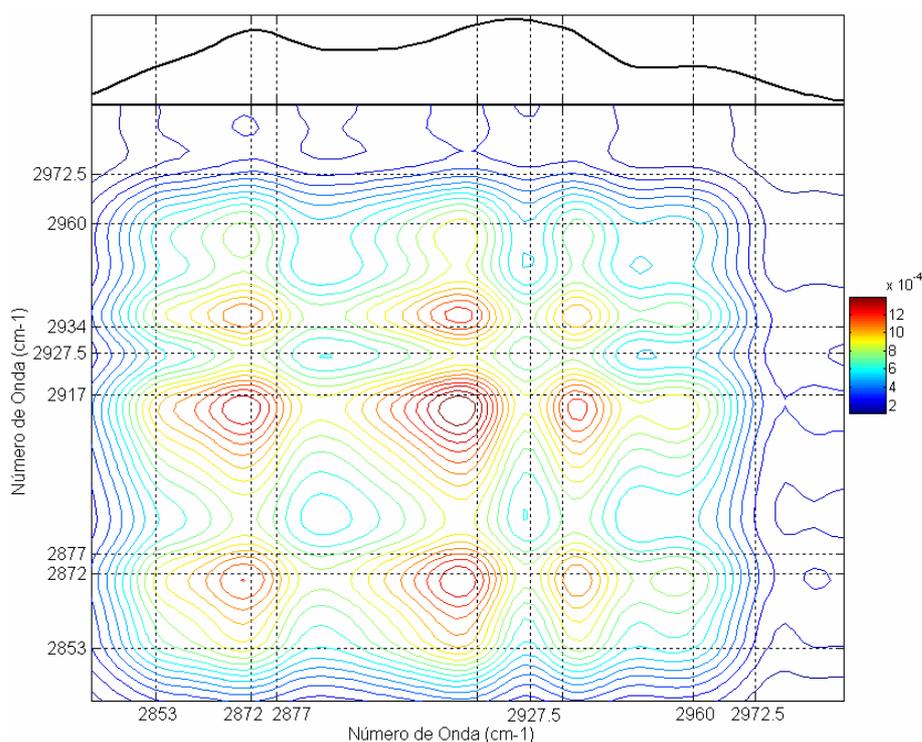


FIGURA 6.1.187 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

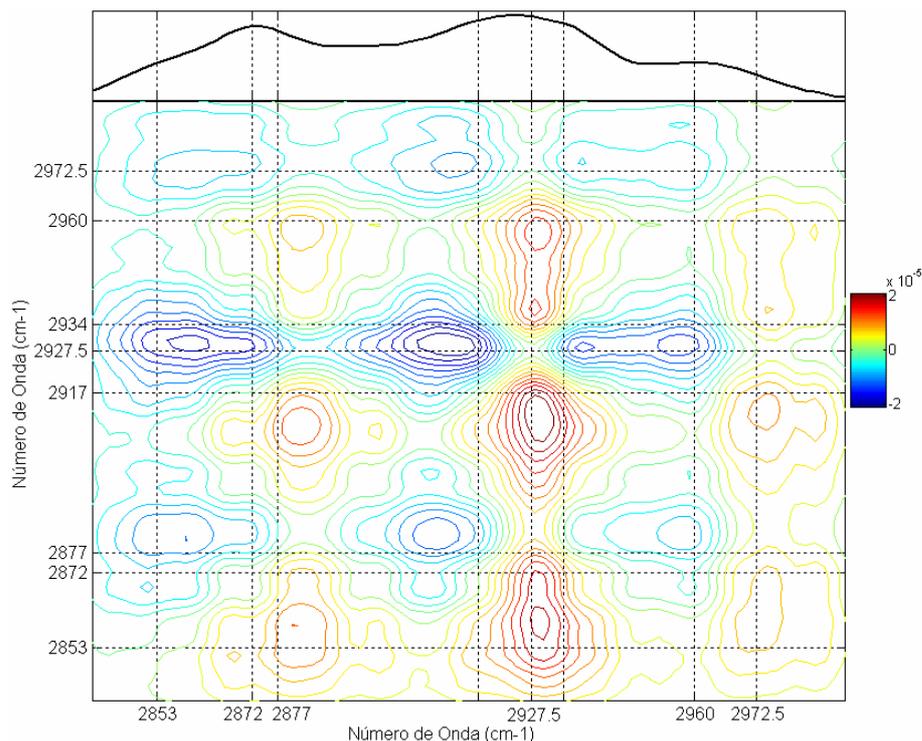


FIGURA 6.1.188 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990 cm^{-1} .

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos usando o espectro da Gasolina A como referência (FIGURAS 6.1.33 e 6.1.35), porém, os picos assíncronos têm melhor resolução.

Nas FIGURAS 6.1.189 e 6.1.190 são apresentados os espectros síncrono e assíncrono 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos pela aplicação do método de Correlação 2D Generalizada utilizando o espectro do Etanol como espectro de referência, no intervalo espectral entre 2840-2990 cm^{-1} , sem correção de linha de base e sem normalização. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das bandas Raman observadas nos espectros da Gasolina A e do Etanol.

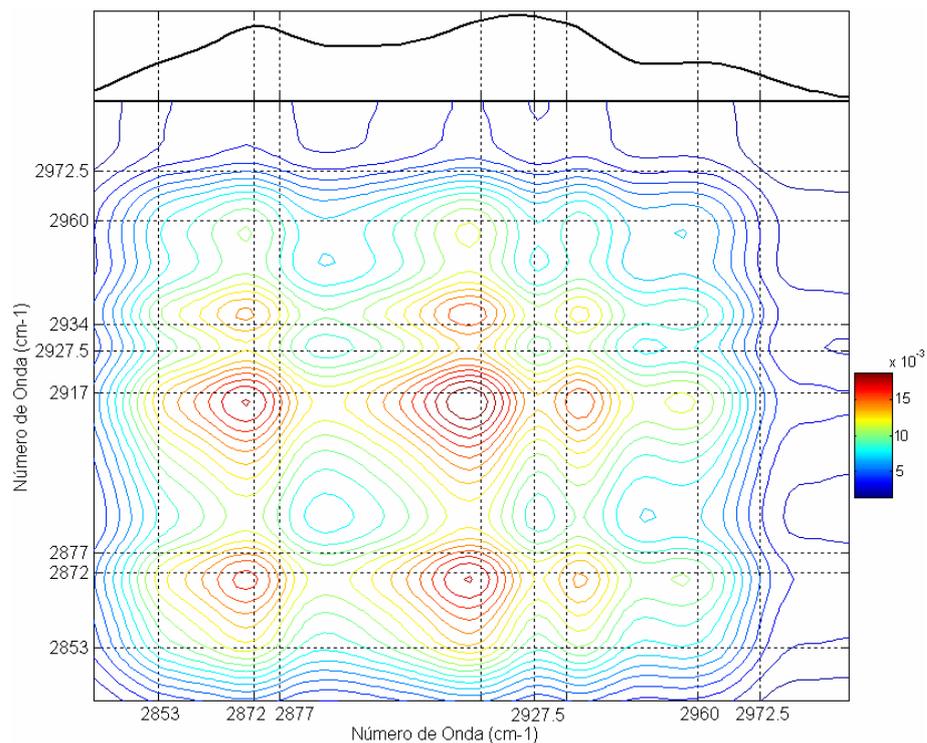


FIGURA 6.1.189 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm⁻¹.

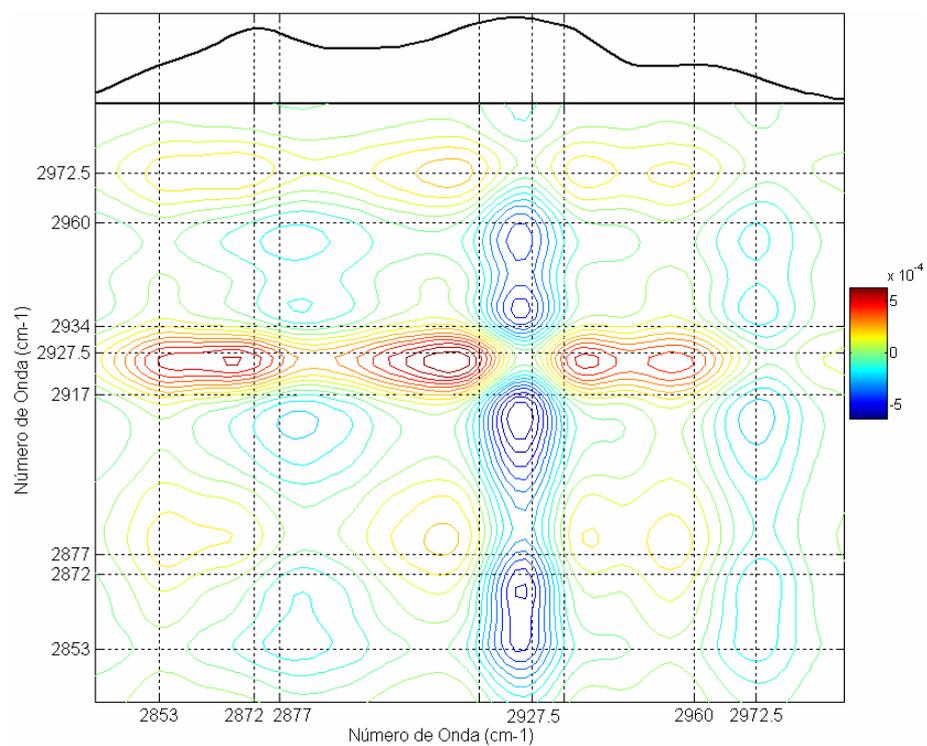


FIGURA 6.1.190 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2840-2990cm⁻¹.

Os espectros síncrono e assíncrono são similares aos obtidos usando o espectro da Gasolina A como referência (FIGURAS 6.1.33 e 6.1.35), ocorrendo apenas mudanças sutis.

Assim, podemos concluir que todos os espectros de referência empregados na obtenção dos espectros dinâmicos para as misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), no intervalo espectral entre $2840\text{-}2990\text{cm}^{-1}$ não possibilitam identificar adequadamente as correlações síncronas entre os modos do Etanol e Gasolina A.

Para sistemas mais simples, a escolha certa do espectro de referência tem papel fundamental na interpretação da correlação entre os diferentes modos. Para os sistemas que estudamos, a principal função do espectro de referência é facilitar a visualização da variação das intensidades integradas das bandas Raman através da observação direta dos espectros dinâmicos.

6.2 Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas.

Compostos orgânicos são constituídos por uma grande quantidade de combinações diferentes de apenas um número definido de átomos em moléculas que diferem entre si quanto à constituição, configuração, tamanho e padrão de substituição. Para identificar um determinado composto através da análise de seu espectro Raman é necessário identificar primeiramente as bandas Raman características comuns a grupos de átomos ou moléculas em sua estrutura, em seguida, deve-se analisar as bandas Raman características individuais (*fingerprint*) que distinguem um composto de outro. Mas, a presença de uma banda Raman fornece apenas um prognóstico sobre o possível composto, visto que variados compostos podem apresentar bandas Raman na mesma frequência (ou levemente deslocadas) e ainda podem ocorrer sobreposições de bandas. A identidade do composto deverá ser confirmada por outras bandas características. Em muitos casos, a ausência de uma banda Raman pode ser mais elucidativa do que sua presença. Dessa forma, apesar da complexidade dos mais de 500 componentes químicos distintos que podem estar presentes em combustíveis derivados de petróleo, pode-se ter uma visão geral da química de sua constituição pela identificação de algumas bandas Raman características de certos grupos presentes nos mesmos.

Na TABELA 6.1, apresentamos as posições, a respectiva classificação tentativa das bandas Raman observadas nos espectros das duas Gasolinas A estudadas e uma relação das diferentes classes de hidrocarbonetos com bandas Raman características^{40,79} nestas posições, que podem estar presentes nas Gasolinas.

TABELA 6.1 – Posição e classificação dos modos Raman observados nos espectros das Gasolinas tipo A estudadas, entre 40-1800cm⁻¹ e entre 2500-3500cm⁻¹.

GASOLINA A dos Grupos 1A e 2A Número de Onda (cm ⁻¹)	GASOLINA A dos Grupos 1B-6B Número de Onda (cm ⁻¹)	CLASSIFICAÇÃO	COMPOSTO
90,0	90,0	Torsão do CH ₃	n-Parafínicos
150,5 201,0 225,0 256,5 276,0 315,0 335,0 344,5 357,0 368,5 379,5 400,5 445,0 458,5 469,5 487,0 505,0 515,5 526,5 535,5 554,0 578,5 595,5	210,5 222,5 237,5 247,5 260,0 274,5 287,5 307,5 322,5 344,5 358,5 371,5 381,0 390,5 402,0 413,0 423,0 444,5 458,5 469,5 485,0 512,0 521,5 536,0 554,0 575,0 593,5 600,5 608,0	Estiramento do esqueleto CC	n-Parafínicos
620,5	623,0	Dobramento do anel	Aromáticos Monocíclicos
700,0 733,5 800,0	704,0 734,5 797,5	Vibração do anel	Naftênicos
644,0 656,5 667,5 678,5 718,0 744,5	639,5 655,5 667,5 685,5 718,0 745,0	Estiramento simétrico do esqueleto	Iso-Parafínicos
725,0 767,5	725,0 766,0 785,5	Vibração do anel	Aromáticos Monocíclicos
809,5 826,5	814,6 826,5	Estiramento do esqueleto	Iso-Parafínicos
839,5 855,0 866,0 888,0 906,5 920,6 939,0	839,5 857,0 870,5 891,0 909,0 922,5 940,5	Estiramento do esqueleto CC	n-Parafínicos
1001,5	992,5 1001,5	Respiração triangular do anel	Aromáticos Monocíclicos
1030,0	1030,5	Dobramento do CH no plano	Aromáticos Monocíclicos
1053,0	1051,5	Vibração do anel	Aromáticos Monocíclicos
955,5 965,0 1064,0 1077,0 1093,5 1123,0 1143,0 1170,5	952,5 965,0 1066,5 1081,5 1096,0 1107,0 1114,5 1124,5 1135,5 1145,0 1168,0	Estiramentos do CC	n-Parafínicos
1156,0 1181,5 1203,0	1156,0 1181,5 1209,0	Vibração do C ₆ H ₅ -C	Aromáticos Monocíclicos
1265,0	1267,5	Estiramento do anel	Naftênicos
1222,0 1248,0 1288,0 1300,0 1315,0	1199,5 1220,5 1234,0 1248,8 1302,5	Dobramento tipo <i>twist</i> e <i>rock</i> do CH ₂	n-Parafínicos
1331,0 1339,0 1351,0	1337,0 1351,0	Dobramento do CH	Iso-Parafínicos
1379,5	1379,5	Dobramento simétrico do CH ₃	n-Parafínicos
		Estiramento do anel	Aromáticos Bicíclicos
1447,5	1447,5 1457,0	Dobramentos do CH ₂ e/ou do CH ₃	n-Parafínicos
1587,0 1610,0 1618,0	1580,5 1593,0 1612,5	Estiramento do anel	Aromáticos
		Estiramento C=C	Olefínicos
-	1642,0 1655,0 1673,0	Estiramento C=C	Olefínicos
2730,5	2731,0	Não Identificado	Não Identificado
2854,0 2871,5 2921,5 2933,5 2959,5	2854,0 2872,0 2917,0 2934,5 2959,5	Estiramento simétrico do CH ₂ e/ou CH ₃	Parafínicos
		Estiramento anti-simétrico do CH ₂ e/ou CH ₃	
3007,0 3054,0	3007,5 3055,0	Estiramento do CH	Aromáticos
			Olefínicos

Nas FIGURAS 6.2.1 e 6.2.2, apresentamos a comparação entre os espectros FT-Raman das Gasolinas A estudadas, nos intervalos espectrais entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2500-3500 cm^{-1} , respectivamente. Cada espectro foi normalizado por sua intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} (NAtotal). Algumas bandas Raman características da Gasolina A, que podem ser importantes para a identificação da presença dos adulterantes nas misturas, são indicadas por setas.

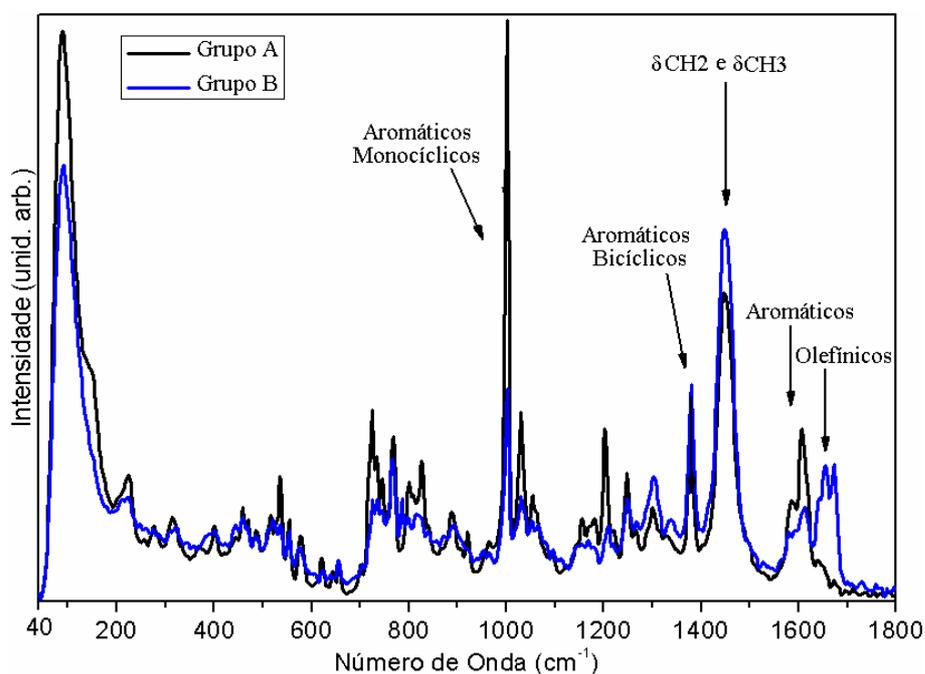


FIGURA 6.2.1 – Espectros FT-Raman das Gasolinas A estudadas, entre 40-1800 cm^{-1} .

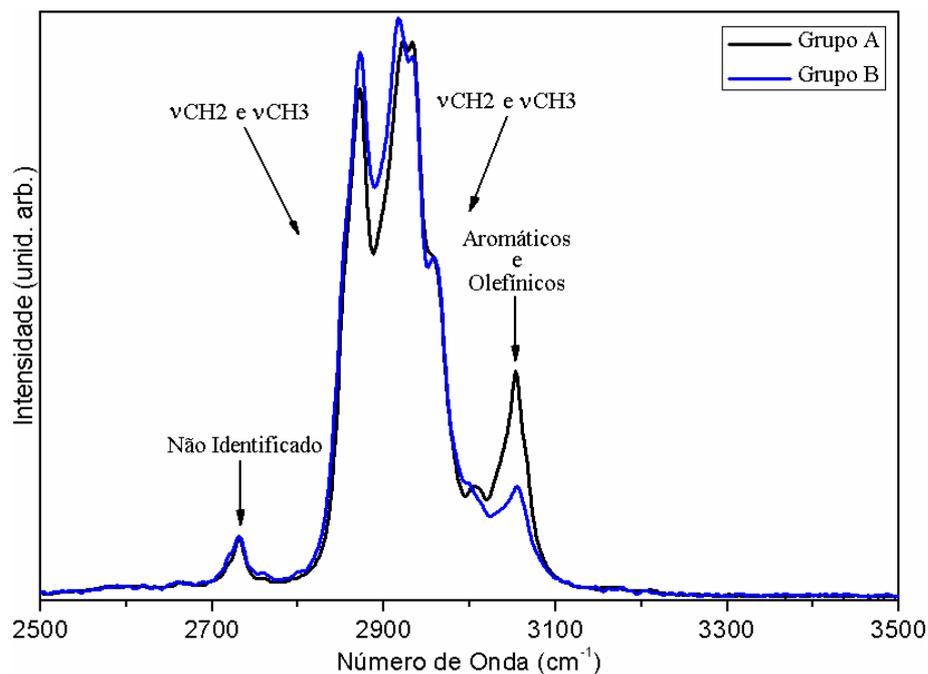


FIGURA 6.2.2 – Espectros FT-Raman das Gasolinas A estudadas, entre 2500-3500 cm^{-1} .

De acordo com esses espectros Raman, a Gasolina A utilizada como matriz nas misturas dos Grupos 1A e 2A, em comparação à Gasolina A utilizada como matriz nas misturas dos Grupos 1B-6B, apresenta maiores teores de aromáticos e de iso-parafínicos e menores teores de n-parafínicos e de olefínicos

A espectroscopia FT-Raman é muito útil na identificação de compostos aromáticos, cuja presença deve ser controlada devido às suas características tóxicas. Podem ser identificados por bandas Raman relativamente intensas e estreitas encontradas em diferentes posições no espectro. As bandas Raman entre 1550-1630 cm^{-1} e entre 3000-3100 cm^{-1} identificam a presença de anéis aromáticos, que podem ser sobrepostos por bandas Raman de compostos olefínicos. Compostos aromáticos monocíclicos apresentam bandas Raman entre 990-1010, o Benzeno (composto aromático de maior toxicidade) pode ser caracterizado por uma banda Raman em 992 cm^{-1} . Compostos aromáticos bicíclicos (naftalênicos) apresentam banda Raman em 1380 cm^{-1} .

A espectroscopia FT-Raman também é muito útil na identificação de compostos olefínicos, cuja presença não é desejada por serem responsáveis pela formação de gomas que causam danos ao motor dos automóveis, através da simples identificação de bandas Raman entre 1630-1690 cm^{-1} .

Compostos Parafínicos podem ser identificados por bandas Raman que indicam a presença de Carbonos primários e secundários entre 1446-1473 cm^{-1} e entre 2849-2969 cm^{-1} e

de Carbonos terciários e secundários entre $650-905\text{cm}^{-1}$. Carbonos primários estão relacionados com o tamanho da cadeia carbônica e Carbonos secundários, terciários e quaternários estão relacionados à quantidade de ramificações dos compostos parafínicos.

Para mostrar que a espectroscopia FT-Raman (vide Capítulo 3) pode ser utilizada para identificar adulterações na gasolina comercial diretamente em postos de combustíveis (ver Capítulo 2), apresentamos um estudo de Espectroscopia Vibracional FT-Raman de misturas de Gasolina tipo A com adulterantes em diferentes proporções. Investigamos o comportamento da intensidade integrada das bandas Raman características do Etanol, do Metanol, do Tiner e do Aguarrás, quando adicionados à Gasolina A em diferentes teores (% v/v). Ao contrário do que costuma ser feito, não controlamos artificialmente a constituição química dos compostos utilizados. Ou seja, as Gasolinas tipo A foram obtidas junto a seus fornecedores, apenas considerando que suas características estejam em conformidade com as especificações⁵ legalmente estabelecidas, o que não garante o conhecimento exato de sua formulação. E, ainda usamos Gasolinas de duas procedências distintas, uma de petroquímica¹⁶ e outra de refinaria¹⁷. Os solventes Tiner e Aguarrás utilizados foram comprados em uma loja de tintas. Somente o Etanol e o Metanol utilizados são do tipo padrão de análise, garantindo a elevada pureza dos mesmos, considerados como substâncias simples.

Aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada⁴⁸ a todos os grupos de amostras com a finalidade de estudar a dinâmica da correlação entre as bandas Raman da Gasolina A e dos adulterantes. A partir da análise das características dos espectros Raman (da Gasolina A e dos adulterantes) e dos espectros dinâmico, síncrono e assíncrono das diferentes misturas, podemos determinar quais intervalos espectrais são mais interessantes de serem estudados quanto à variação das intensidades integradas em função do teor de adulterante na mistura. Basicamente, o espectro dinâmico mostra os intervalos espectrais nos quais ocorrem as diferenças mais significativas entre os espectros Raman analisados, devido ao aumento na intensidade dos modos do adulterante ou diminuição na intensidade dos modos da Gasolina A. O espectro síncrono mostra a correlação entre estas variações de intensidade. E, o espectro assíncrono indica a que taxa relativa ocorrem as mudanças. Quando os espectros assíncronos revelam que a variação de intensidade num dado intervalo espectral é devida há diferentes modos que variam a taxas diferentes, este é um indicativo de que a variação de intensidade neste intervalo não deve ser linear, como indicado na literatura⁶⁸. Por isso, testamos uma função quadrática e uma função linear para o ajuste das curvas de calibração das intensidades integradas das bandas Raman estudadas em função do teor de adulterante na mistura. Concluimos que ambos os ajustes descrevem muito bem o comportamento da variação das

intensidades integradas, embora consideremos a função linear mais fácil de ser implementada.

Para obter as curvas de calibração, testamos dois tipos de procedimentos de pré-tratamento (ver secção 6.1) dos espectros FT-Raman: a correção de linha de base dos espectros Raman e a normalização como padrão interno de referência. Na escolha do melhor pré-tratamento^{69,80} levamos em consideração a praticidade de execução, a precisão obtida e a facilidade de interpretação dos resultados. Nesta secção, apresentamos os resultados obtidos sem correção da linha de base dos espectros Raman e com a normalização dos mesmos por sua respectiva intensidade integrada total (A_{total}) de 40-3500 cm^{-1} . A obtenção de curvas de calibração de excelente precisão mesmo sem necessidade de correção da linha de base dos espectros Raman, mostra a qualidade dos espectros medidos pelos equipamentos atuais. Também demonstra que o procedimento de normalização pode ser usado de forma eficaz como padrão interno de referência. A facilidade de implementação destes tipos de pré-tratamentos garante a simplicidade da aplicação da espectroscopia FT-Raman como ferramenta no combate à adulteração da Gasolina automotiva diretamente nos postos de combustíveis.

6.2.1 Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas com Etanol.

A adição de Álcool Etílico Anidro Combustível-AEAC (Etanol) em teor diferente (maior ou menor) ao determinado legalmente⁷ é considerada adulteração. Para mostrar que a espectroscopia FT-Raman pode ser usada como método alternativo de identificação de adulteração da Gasolina Automotiva por Etanol, apresentamos a seguir a análise do comportamento das bandas Raman de Etanol quando adicionado à Gasolina A em diferentes teores.

As amostras do Grupo 1A são formadas por misturas de Gasolina A e Etanol, variando as concentrações de Etanol entre 0-25%, em intervalos de 5%. As amostras do Grupo 1B são semelhantes às do Grupo 1A, porém, foram utilizados Gasolina A e Etanol diferentes e as concentrações de Etanol variam entre 0-45% (ver secção 5.1).

Na TABELA 6.2, apresentamos as posições e as respectivas classificações tentativas das bandas Raman no espectro do Etanol estudado^{79,81}. Embora tenhamos usado duas marcas diferentes de Etanol (uma para cada grupo), não observamos diferenças significativas nas formas ou posições das bandas Raman.

TABELA 6.2 – Posição e classificação dos modos Raman observados no espectro do Etanol, entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2500-3500 cm^{-1} .

ETANOL Número de Onda (cm^{-1})	CLASSIFICAÇÃO
99,0	Torsão (δ) do CH_3
432,5	Dobramento (δ) do CCO
882,0 1051,5 1096,0 1124,5	Estiramentos (ν) do CCO
1275,5	Dobramento (δ) do CH_2
1453,0 1481,0	Dobramentos (δ) do CH_2 e do CH_3
2717,5 2750,5	Não identificados
2877,0 2927,5 2972,5	Estiramentos (ν) do CH_2 e do CH_3
3285,5	Estiramento (ν) do OH

Nas FIGURAS 6.2.3 a 6.2.6, apresentamos a comparação entre os espectros FT-Raman da Gasolina A e do Etanol, para as amostras dos Grupos 1A e 1B, nos intervalos espectrais entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2500-3500 cm^{-1} , respectivamente. Cada espectro foi normalizado por sua intensidade integrada total, entre 40-3500 cm^{-1} (NA_{total}). Algumas bandas Raman características da Gasolina A e do Etanol, que podem ser importantes para identificar a adulteração por Etanol, são indicadas por setas.

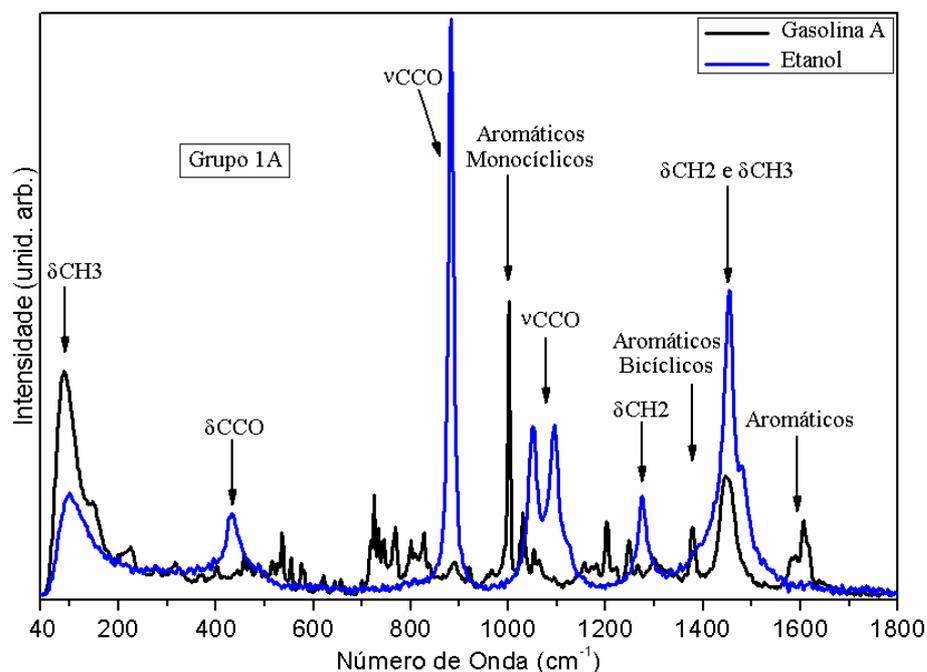


FIGURA 6.2.3 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1A), entre 40-1800 cm^{-1} .

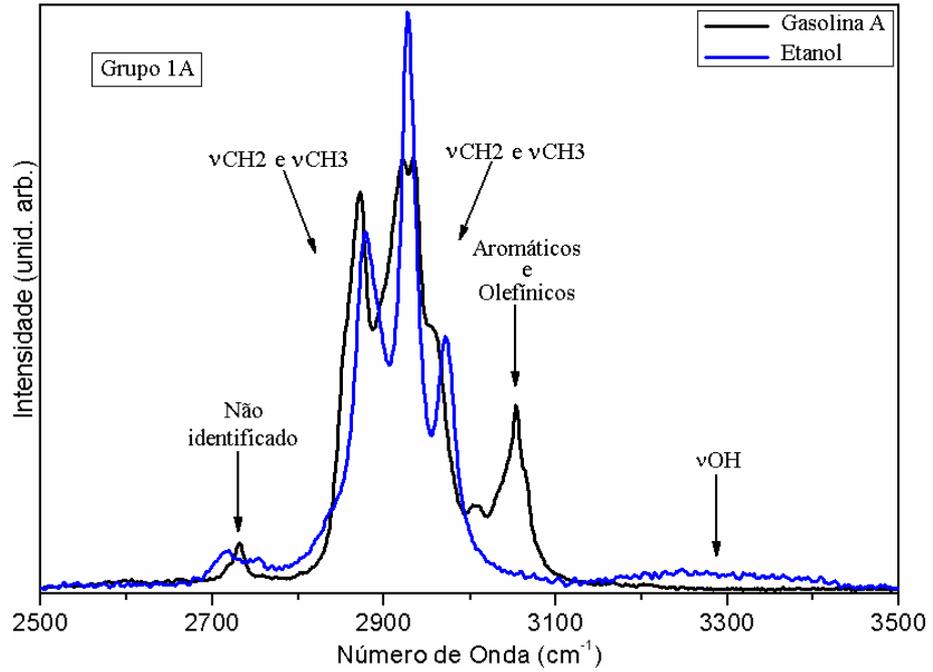


FIGURA 6.2.4 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1A), entre 2500-3500cm⁻¹.

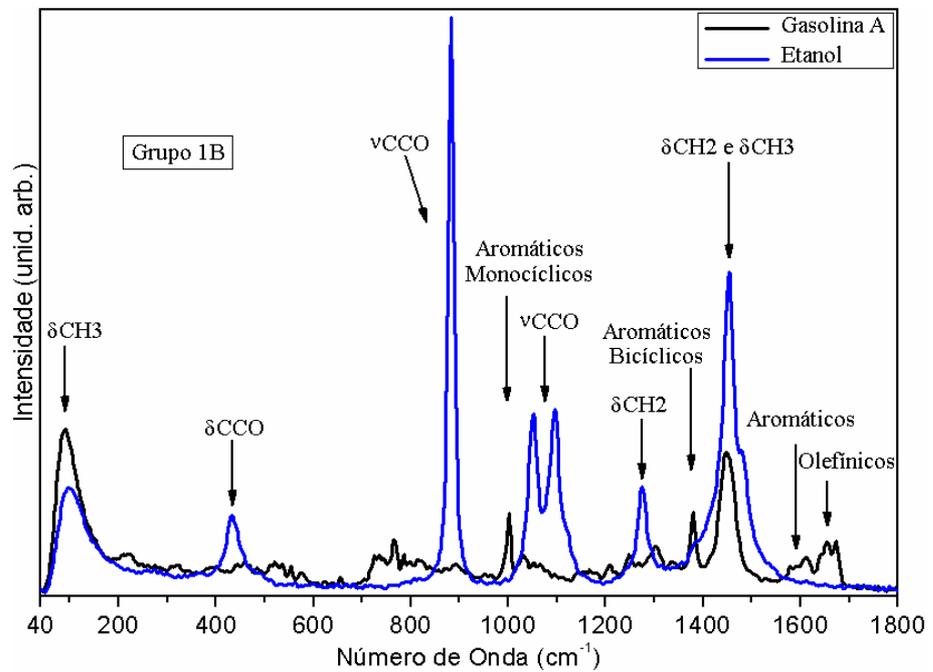


FIGURA 6.2.5 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm⁻¹.

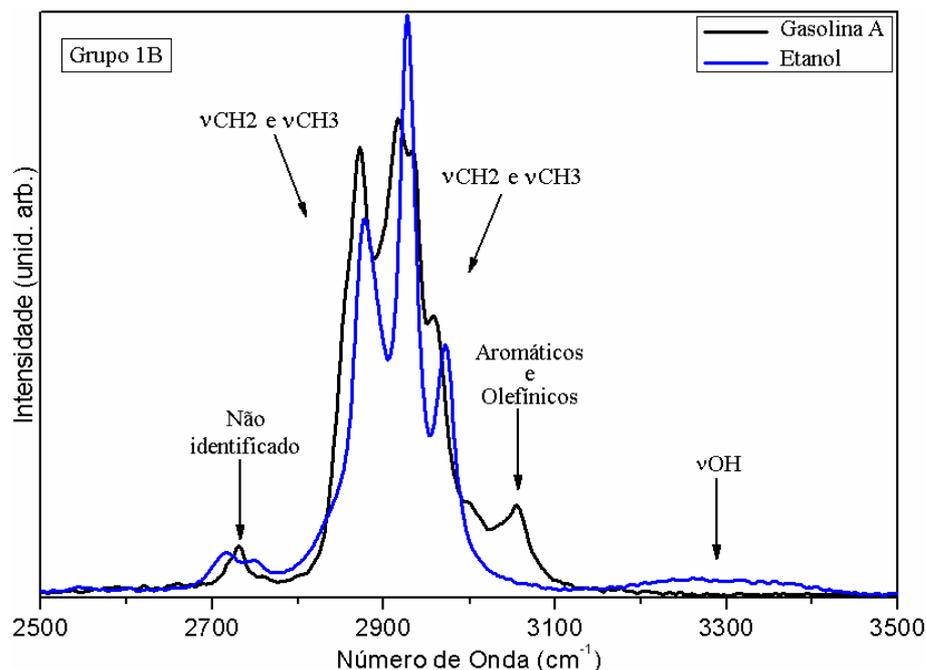


FIGURA 6.2.6 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500 cm^{-1} .

Estas figuras mostram que as diferenças observadas entre os espectros Raman das duas Gasolinas tipo A usadas (vide FIGURAS 6.2.1 e 6.2.2) ficam mais evidentes quando comparadas separadamente ao espectro do Etanol.

Os espectros da Gasolina A e do Etanol apresentam bandas Raman que possibilitam distinguir um composto do outro. As bandas Raman devido à presença de aromáticos na Gasolina A são relativamente estreitas e intensas, facilitando a sua distinção dentro da matriz Gasolina. As bandas devido a presença de Olefínicos (acima de 1630,0 cm^{-1}) não são influenciadas pela presença das bandas do Etanol. O espectro do Etanol apresenta uma intensa banda em 882,0 cm^{-1} devido ao estiramento do esqueleto da molécula de álcool (vCCO). A variação da intensidade integrada desta banda pode ser usada para identificar qualitativa e quantitativamente o teor de Etanol na mistura. A variação das bandas Raman da Gasolina A pode ser usada para identificar qualitativa e quantitativamente a substituição de um dado constituinte da Gasolina por outro.

Como para esses dois grupos de amostras (1A e 1B), as variações das intensidades integradas das bandas Raman devem-se à substituição de Gasolina A por Etanol, quando o teor de Etanol aumenta na amostra, a diferença em relação ao espectro da Gasolina A, tomado como referência, aumenta nas regiões onde há modos do Etanol e diminui nas regiões nas quais não há modos do Etanol. A princípio, as variações das intensidades integradas das

bandas Raman do adulterante são diretamente proporcionais ao seu teor na mistura, porém, quando há sobreposição de modos é preciso levar em consideração seu efeito. A correlação entre os modos da Gasolina A e do Etanol pode ser revelada aplicando-se o método de Correlação 2D Generalizada.

Aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada ao espectro dinâmico destes grupos de amostras, organizados no sentido do aumento do teor de Etanol (diminuição de Gasolina A) na mistura.

Nas FIGURAS 6.2.7 a 6.2.10, apresentamos os espectros dinâmicos obtidos para os espectros Raman das amostras nos Grupos 1A e 1B, nos intervalos espectrais entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2500-3500 cm^{-1} , sem correção de linha de base. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} (NAtotal) e utilizamos o espectro da Gasolina A como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de bandas Raman observadas no espectro do Etanol.

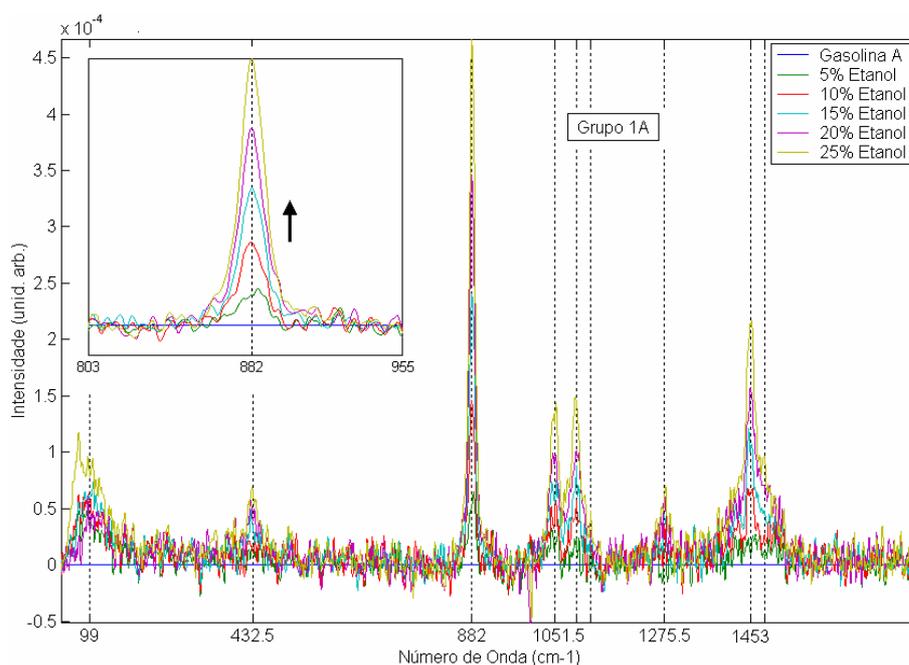


FIGURA 6.2.7 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1A), entre 40-1800 cm^{-1} . Detalhe: intervalo espectral entre 803-955 cm^{-1} .

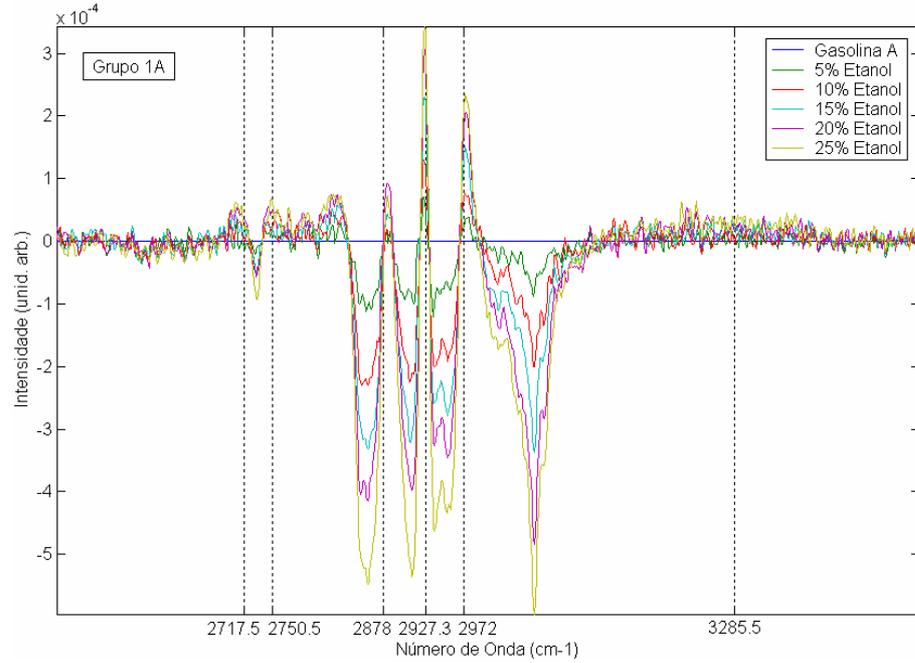


FIGURA 6.2.8 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1A), entre 2500-3500 cm^{-1} .

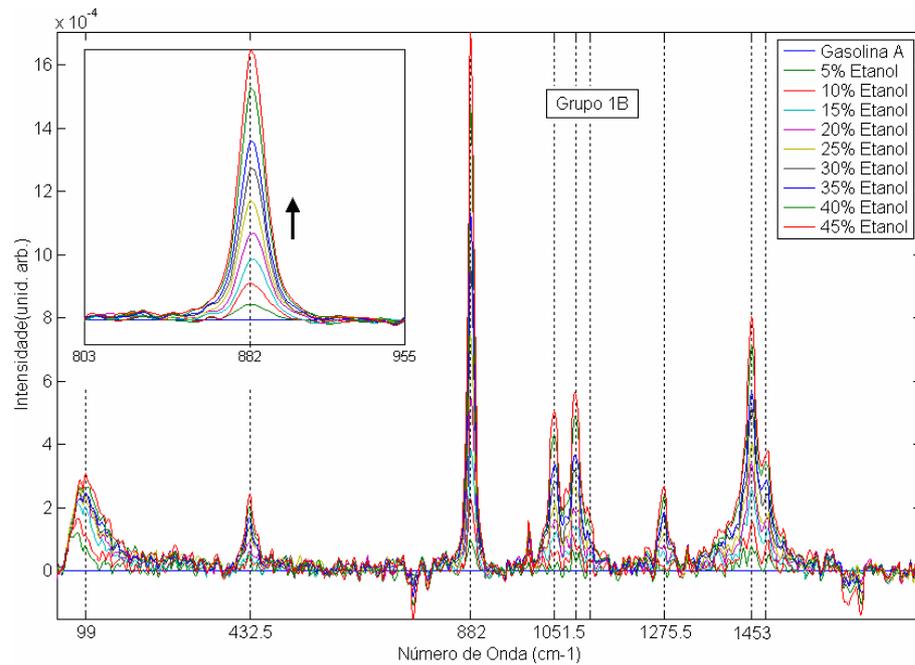


FIGURA 6.2.9 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800 cm^{-1} . Detalhe: intervalo espectral entre 803-955 cm^{-1} .

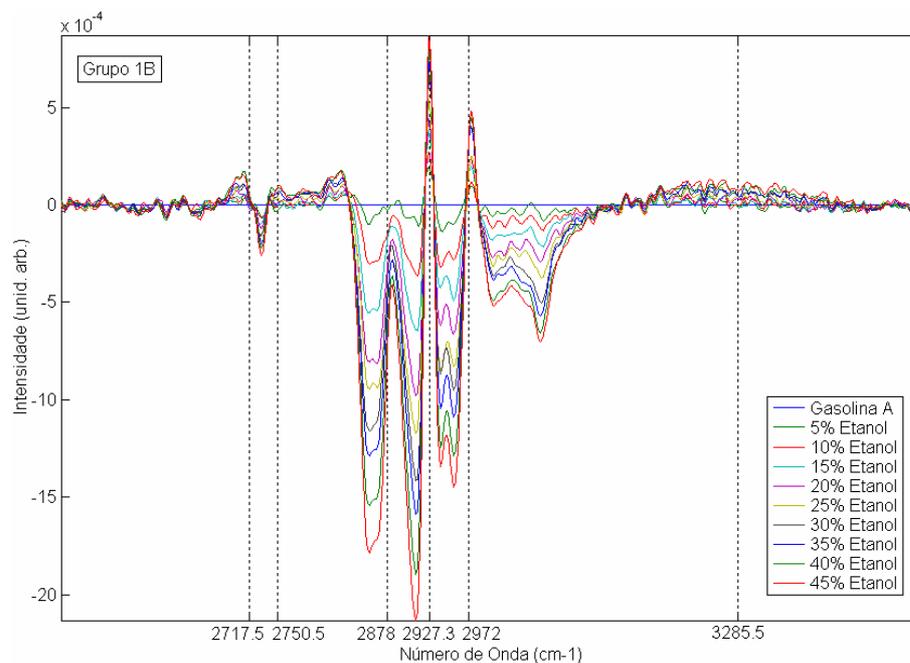


FIGURA 6.2.10 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500 cm^{-1} .

A observação dos espectros dinâmicos permite identificar qualitativamente as mudanças no espectro da Gasolina A, mesmo para um acréscimo de apenas 5% de Etanol. O espectro dinâmico obtido através da comparação dos espectros de amostras de Gasolinas Comerciais com o espectro da Gasolina padrão tomado como referência, possibilita identificar se uma dada amostra de Gasolina apresenta os limites de Etanol, de aromáticos e de olefínicos especificados legalmente. Também podemos quantificar esta mudança, ao medir o quanto ela faz variar as intensidades integradas das bandas. Em geral, esta quantificação é tirada do espectro Raman, mas, usando o espectro dinâmico tem-se a vantagem de obter uma comparação relativa a um referencial, cuja intensidade integrada é tomada como sendo zero.

Como para estes grupos de amostras, as variações das intensidades integradas das bandas Raman se devem à substituição de Gasolina A por Etanol, quando o teor de Etanol aumenta na amostra, a diferença em relação ao espectro da Gasolina A, tomado com referência, aumenta nas regiões onde há modos do Etanol e diminui nas regiões nas quais não há modos do Etanol. Quando há modos sobrepostos, o comportamento da banda dependerá de um contrabalanço entre as influências dos diferentes modos. A banda em 1001,5 cm^{-1} na Gasolina A, em relação à referência, é vista no espectro dinâmico como sendo menor para as amostras do Grupo 1A e maior para as amostras do Grupo 1B, isto se deve à relação entre as intensidades relativas dos modos sobrepostos. Um maior teor de aromáticos nas amostras do Grupo 1A, torna esta banda mais intensa e menos influenciada pelos modos do Etanol na

região e vice-versa.

No intervalo espectral entre 40-1800 cm^{-1} , destacamos a região espectral entre 803-955 cm^{-1} que corresponde à extensão do modo ν_{CCO} do Etanol centrado em 882,0 cm^{-1} . Podemos visualizar claramente a variação de intensidade deste modo com o aumento do teor de Etanol na mistura. No intervalo espectral entre 2500-3500 cm^{-1} , há grande sobreposição de modos da Gasolina A e Etanol cujas variações podem ser distinguidas claramente no espectro dinâmico.

O espectro dinâmico obtido para as amostras do Grupo 1B apresenta uma aparência mais “limpa” das variações das intensidades espectrais com relação ao espectro dinâmico obtido para as amostras do Grupo 1A. Os espectros FT-Raman para as amostras destes grupos foram obtidos com resoluções espectrais diferentes: 2 cm^{-1} para o Grupo 1A e 4 cm^{-1} para o Grupo 1B. Das diferentes resoluções espectrais testadas, a que forneceu a melhor relação sinal ruído para os espectros Raman foi a de 4 cm^{-1} . Esta diferença de resolução espectral implica que os espectros FT-Raman entre 40-3500 cm^{-1} apresentam 3590 pontos para as amostras do Grupo 1A e apenas 1796 pontos para as amostras do Grupo 1B. Este é um resultado excelente para a implementação prática do método, pois, diminui o tempo de aquisição dos espectros FT-Raman e reduz as dimensões da matriz experimental, diminuindo as configurações de memória e processador requeridos (o que diminui os custos do equipamento) e/ou o tempo para obter os resultados.

Nas FIGURAS 6.2.11 a 6.2.18, apresentamos os espectros síncronos e assíncronos 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos para os espectros dinâmicos das amostras nos Grupos 1A e 1B, nos intervalos espectrais entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2500-3500 cm^{-1} , sem correção de linha de base. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} (N_{Atotal}) e utilizamos o espectro da Gasolina A como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de bandas Raman observadas no espectro do Etanol.

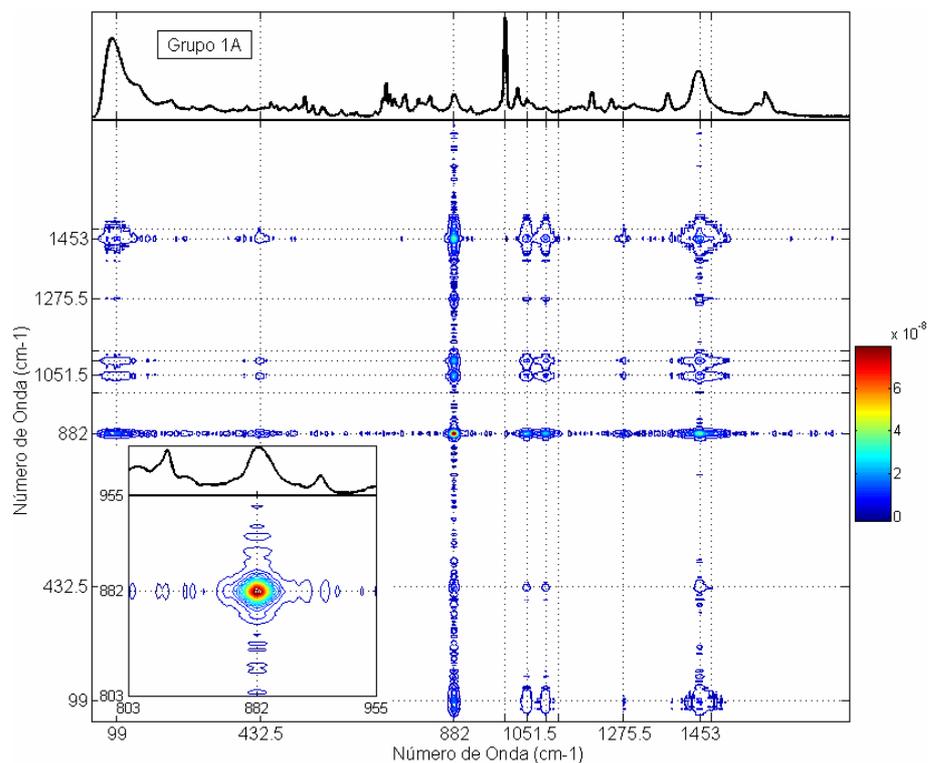


FIGURA 6.2.11 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1A), entre 40-1800cm⁻¹.
 Detalhe: intervalo espectral entre 803-955cm⁻¹.

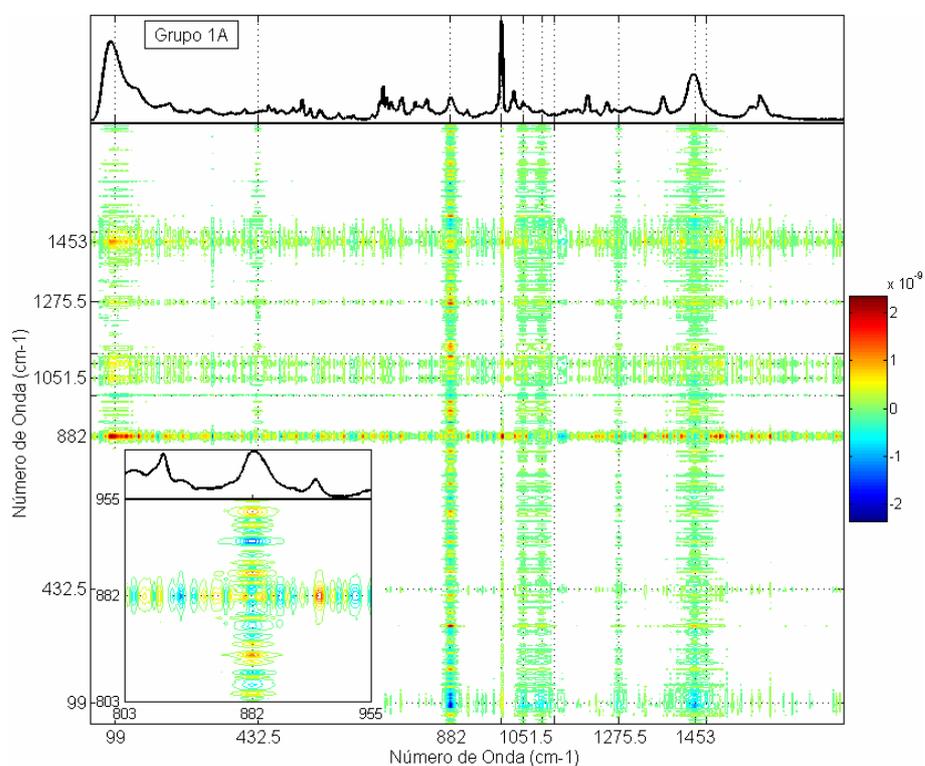


FIGURA 6.2.12 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm⁻¹.
 Detalhe: intervalo espectral entre 803-955cm⁻¹.

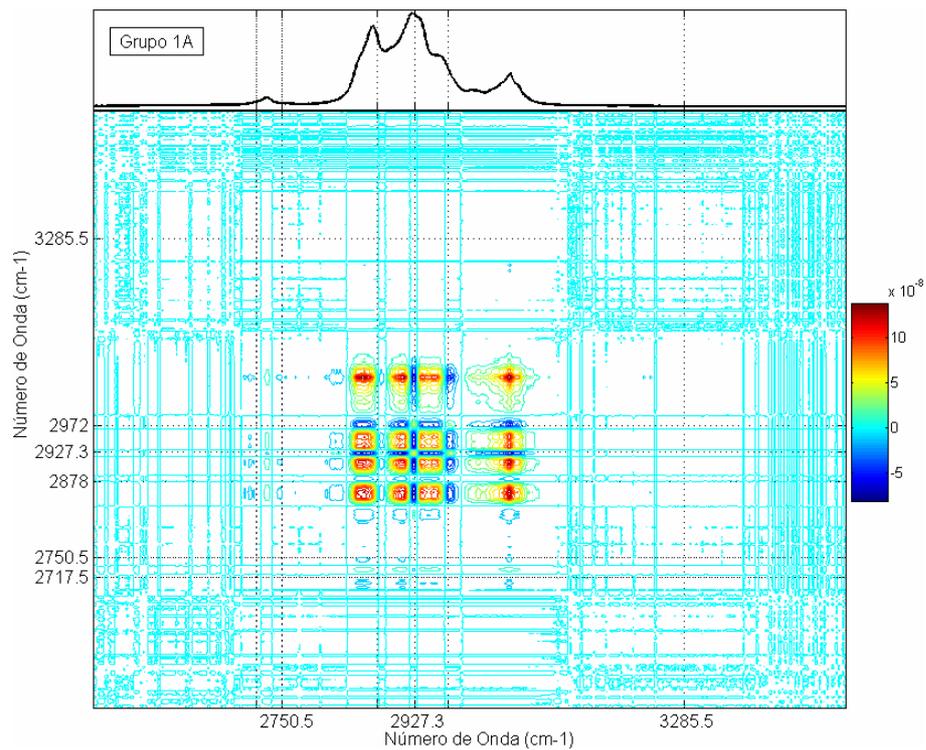


FIGURA 6.2.13 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1A), entre 2500-3500cm⁻¹.

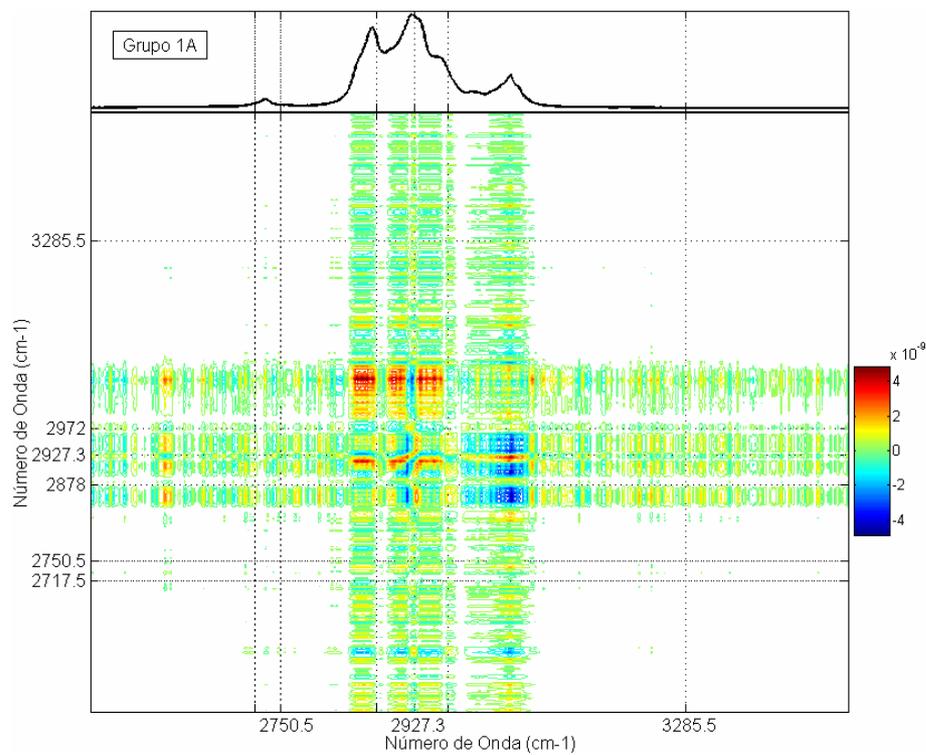


FIGURA 6.2.14 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1A), entre 2500-3500cm⁻¹.

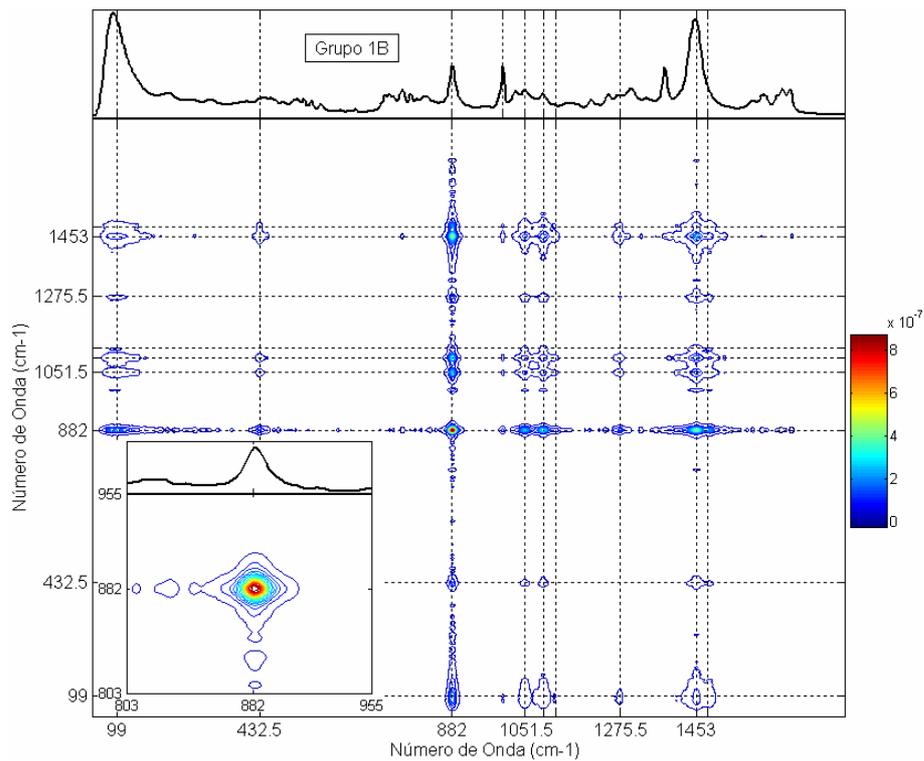


FIGURA 6.2.15 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm⁻¹.
 Detalhe: intervalo espectral entre 803-955cm⁻¹.

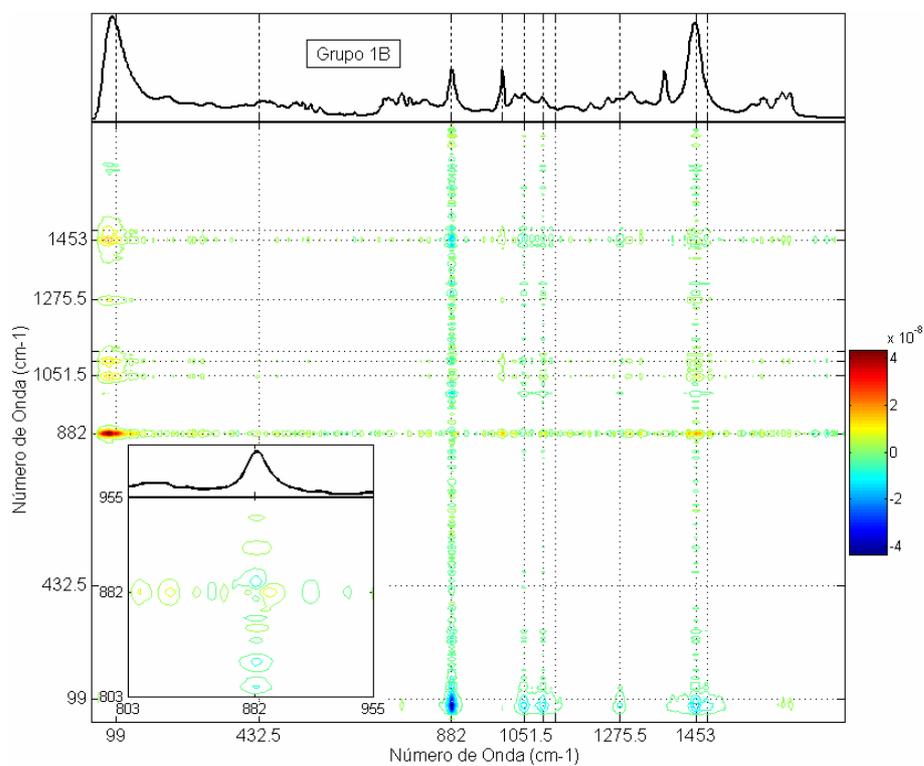


FIGURA 6.2.16 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 40-1800cm⁻¹.
 Detalhe: intervalo espectral entre 803-955cm⁻¹.

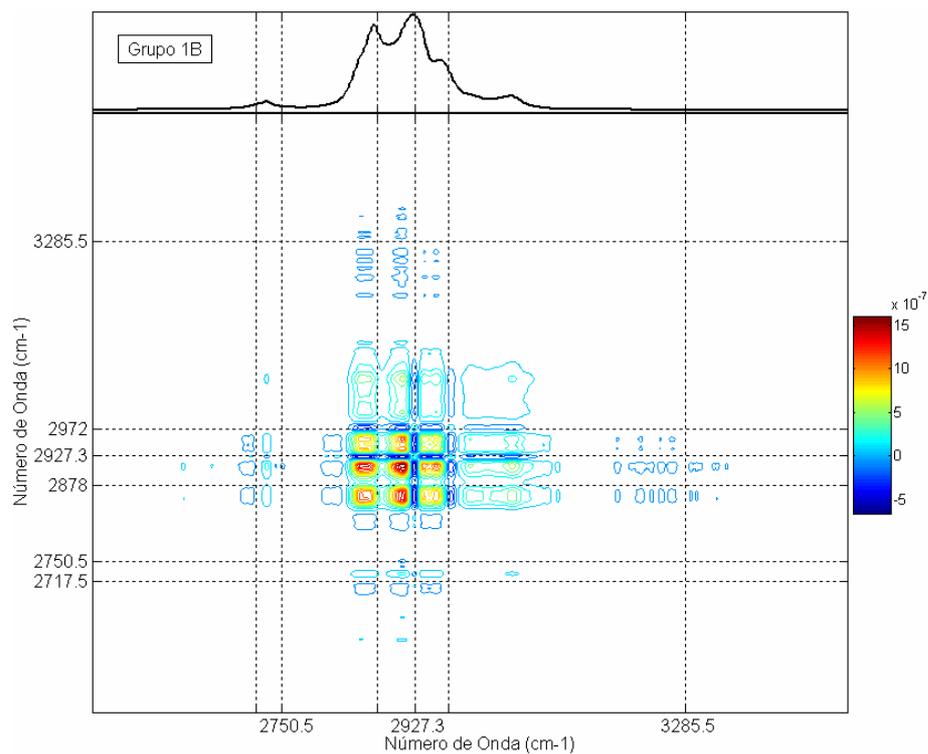


FIGURA 6.2.17 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500cm⁻¹.

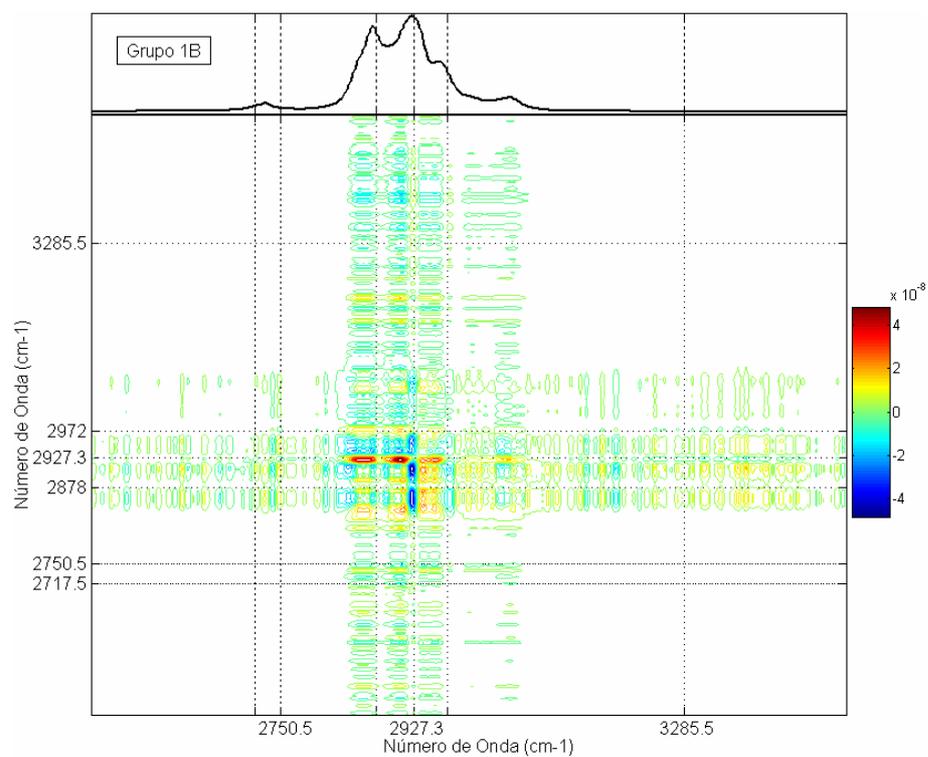


FIGURA 6.2.18 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Etanol (Grupo 1B), entre 2500-3500cm⁻¹.

Os espectros síncronos revelam a correlação positiva entre os modos do Etanol. Para um intervalo tão extenso não é possível visualizar a correlação negativa entre o aumento dos modos do Etanol e a conseqüente diminuição dos modos da Gasolina A e as correlações positivas entre modos da Gasolina A (que diminuem). Os espectros assíncronos resolvem as regiões dos picos síncronos, revelando a sobreposição de modos. No intervalo espectral entre 40-1800 cm^{-1} , em destaque, no espectro síncrono, visualizamos um intenso autopico em 882,0 cm^{-1} , que é resolvido em 3 modos no espectro assíncrono. No intervalo espectral entre 2500-3500 cm^{-1} , os modos do Etanol são resolvidos nos espectros síncronos e assíncronos. Estas figuras também revelam a influência da resolução espectral sobre o método de Correlação 2D Generalizada, principalmente sobre os espectros assíncronos. Embora as características do sistema devam ser mantidas, o espectro assíncrono resultante para os espectros das amostras do Grupo 1A obscurece os resultados, dificultando sua interpretação.

Na FIGURA 6.2.19, apresentamos a variação das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de Etanol nas misturas dos Grupos 1A e 1B, no intervalo espectral entre 803-955 cm^{-1} , no qual se encontra o modo νCCO do Etanol em 882,0 cm^{-1} , a partir dos espectros dinâmicos (ver FIGURAS 6.2.7 e 6.2.9). A curva de calibração linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,98847$ e de correlação $R=0,99422$, ou seja, cerca de 99% dos pontos experimentais são explicados pela reta.

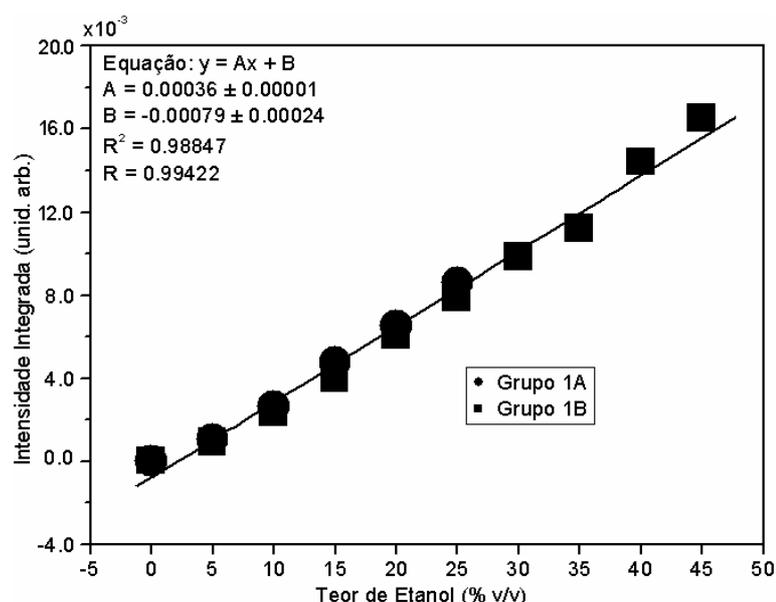


FIGURA 6.2.19 – Curva de Calibração Linear: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Etanol nas misturas dos Grupos 1A e 1B, entre 803-955 cm^{-1} .

Essa figura nos possibilita mostrar a coerência da aplicação da espectroscopia FT-Raman em amostras de diferentes origens. Nos espectros dinâmicos, síncrono e assíncrono, observamos que a influência dos modos da Gasolina A neste intervalo espectral é muito pequena e diminui rapidamente com o aumento do teor de Etanol na amostra. A partir da comparação entre os espectros FT-Raman das Gasolinas utilizadas, apresentados anteriormente na FIGURA 6.2.1, observamos que ambos apresentam bandas Raman no intervalo espectral entre $803-955\text{cm}^{-1}$, sendo mais intensas nos espectros da Gasolina A usada na formulação das amostras do Grupo 1A. Portanto, a princípio, a intensidade integrada de um dado espectro Raman das amostras do Grupo 1A seria maior que a correspondente no Grupo 1B, por um fator que dependeria da diferença entre as intensidades integradas dos espectros das Gasolinas entre $803-955\text{cm}^{-1}$, mas este problema é contornado usando as intensidades integradas calculadas a partir dos espectros dinâmicos usando o respectivo espectro da Gasolina A como referência. As pequenas diferenças que permanecem podem ser influências pelas condições de aquisição dos espectros e/ou pelas procedências das amostras.

6.2.2 Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas com Metanol.

O Metanol é o único dos adulterantes estudados que não faz parte da composição da Gasolina automotiva. É muito usado como solvente na indústria de tintas⁹. Apresenta densidade (massa/volume) muito inferior à da maioria dos outros solventes, o que é economicamente muito importante, pois, a compra de solventes pelas indústrias de tinta é feita em unidades de massa e a venda dos produtos é normalmente em volume. Ou seja, como os combustíveis são negociados em volume, o Metanol adquirido “no peso” sai mais barato que a Gasolina e o Etanol.

Por serem compostos miscíveis entre si e com respeito à água, o teste padrão¹⁵ para a determinação do teor de álcool na Gasolina automotiva, não consegue distinguir a presença de Metanol misturado ao Etanol. Porém, para a espectroscopia Raman, a pequena diferença estrutural existente (um grupo CH_2) é suficiente para produzir características nos espectros que possibilitam a diferenciação entre os compostos mesmo em uma matriz complexa como a Gasolina.

As amostras do Grupo 2B são formadas por misturas de Gasolina A e Metanol, variando as concentrações de Metanol entre 0-20%, em intervalos de 5% (ver secção 5.1).

Na TABELA 6.3, apresentamos as posições e respectivas classificações tentativas das bandas Raman no espectro do Metanol^{79,82}. Embora tenhamos usado duas marcas

diferentes de Metanol (uma para cada grupo), não observamos diferenças significativas nas formas ou posições das bandas Raman.

TABELA 6.3 – Posição e classificação dos modos Raman observados no espectro do Metanol, entre $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ e entre $2500\text{-}3500\text{cm}^{-1}$.

METANOL Número de Onda (cm^{-1})	CLASSIFICAÇÃO
107,0	Torsão (δ) do CH_3
1034,5	Estiramento (ν) do CO
1112,0 1158,0	Dobramento (δ) do COH
1452,0 1468,0	Dobramento (δ) do CH_3
2834,0 2912,0 2943,0 2990,0	Estiramentos (ν) do CH_3
3277,5	Estiramento (ν) do OH

Nas FIGURAS 6.2.20 e 6.2.21, apresentamos a comparação dos espectros FT-Raman da Gasolina A e do Metanol, para as amostras no Grupo 2B, nos intervalos espectrais entre $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ e entre $2500\text{-}3500\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Cada espectro foi normalizado por sua intensidade integrada total entre $40\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ (NAtotal). Algumas bandas Raman características da Gasolina A e do Metanol, que podem ser importantes para identificar a adulteração por Metanol, são indicadas por setas.

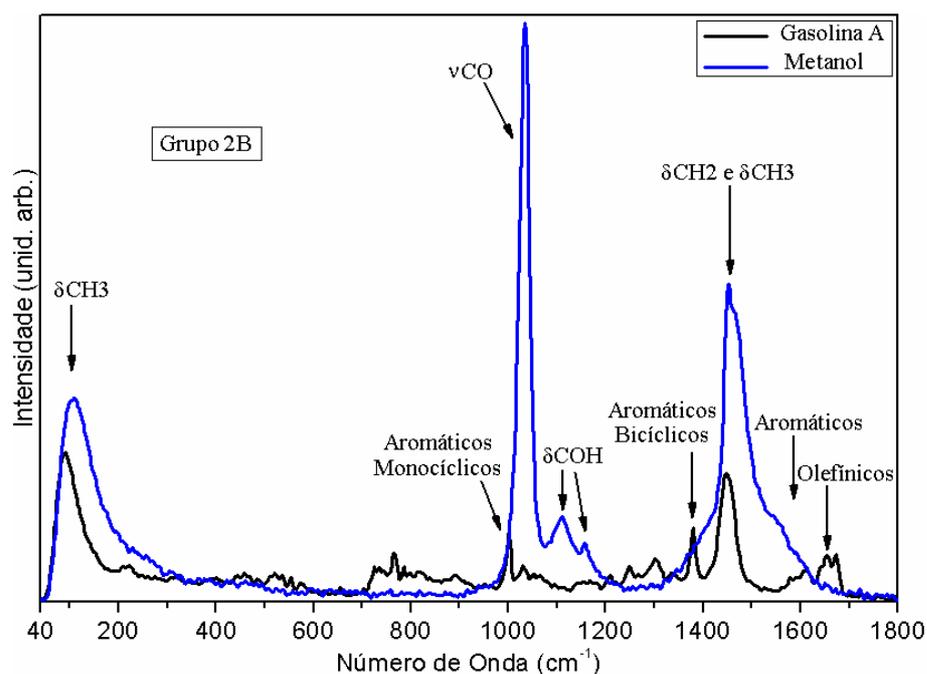


FIGURA 6.2.20 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Metanol (Grupo 2B), entre $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$.

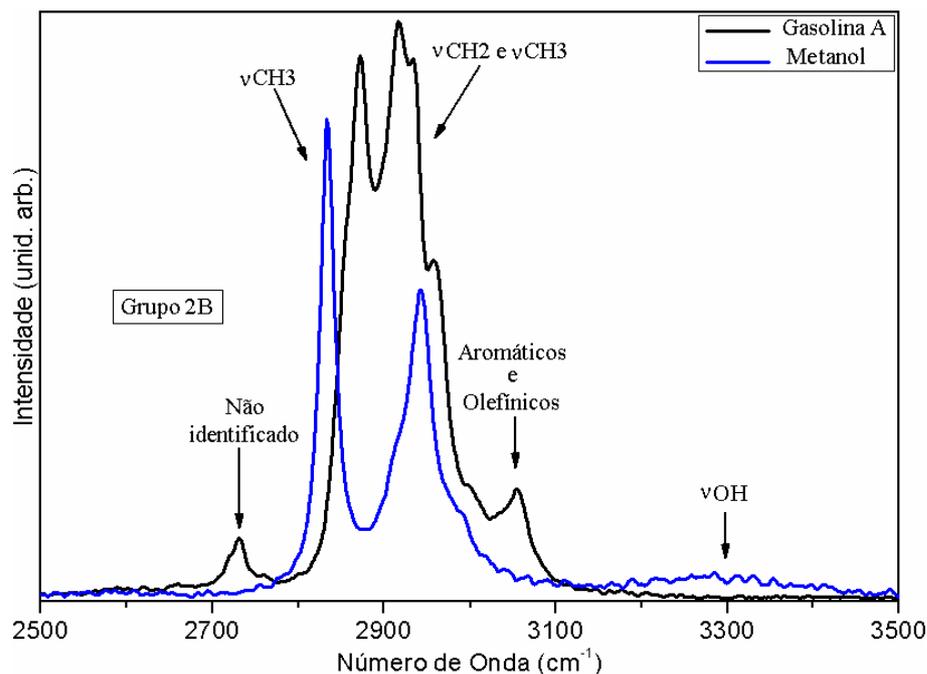


FIGURA 6.2.21 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Metanol (Grupo 2B), entre 2500-3500 cm^{-1} .

Os espectros da Gasolina A e do Metanol apresentam bandas Raman que possibilitam distinguir um composto do outro. No intervalo espectral entre 40-1800 cm^{-1} , o intenso modo νCO do Metanol em 1034,5 cm^{-1} permite distinguir a presença de Metanol na mistura, mesmo sobreposto por modos devido à presença de aromáticos monocíclicos, em menor ou maior grau, devido ao teor de aromáticos na Gasolina. O modo δCH_3 é sobreposto por modos δCH_2 e δCH_3 na Gasolina A. De acordo com a literatura⁸², essa banda do Metanol em ~1450 cm^{-1} também é formada por um modo δOH em 1418,0 cm^{-1} . No intervalo espectral entre 2500-3500 cm^{-1} , encontramos em 2834,0 cm^{-1} , no Metanol, um modo νCH_3 deslocado para baixos números de onda relativamente às bandas Raman devido a sobreposição de modos νCH_2 e νCH_3 na Gasolina A, a presença deste modo pode ser observada mesmo nas amostras com somente 5% de Metanol. A princípio, o modo νOH , característico da presença de álcoois, em 3277,5 cm^{-1} no espectro do Metanol, também pode ser usado para distinguir entre os espectros do Metanol e da Gasolina A, embora, seja um modo muito largo e pouco intenso.

Aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada ao espectro dinâmico das amostras no Grupo 2B, organizados no sentido do aumento do teor de Metanol (diminuição de Gasolina A) na mistura.

Nas FIGURAS 6.2.22 e 6.2.23, apresentamos os espectros dinâmicos obtidos para as amostras no Grupo 2B, nos intervalos espectrais entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2800-3100 cm^{-1} , sem correção de linha de base. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva

intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} (N_{total}) e utilizamos o espectro da Gasolina A como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de bandas Raman observadas no espectro do Metanol.

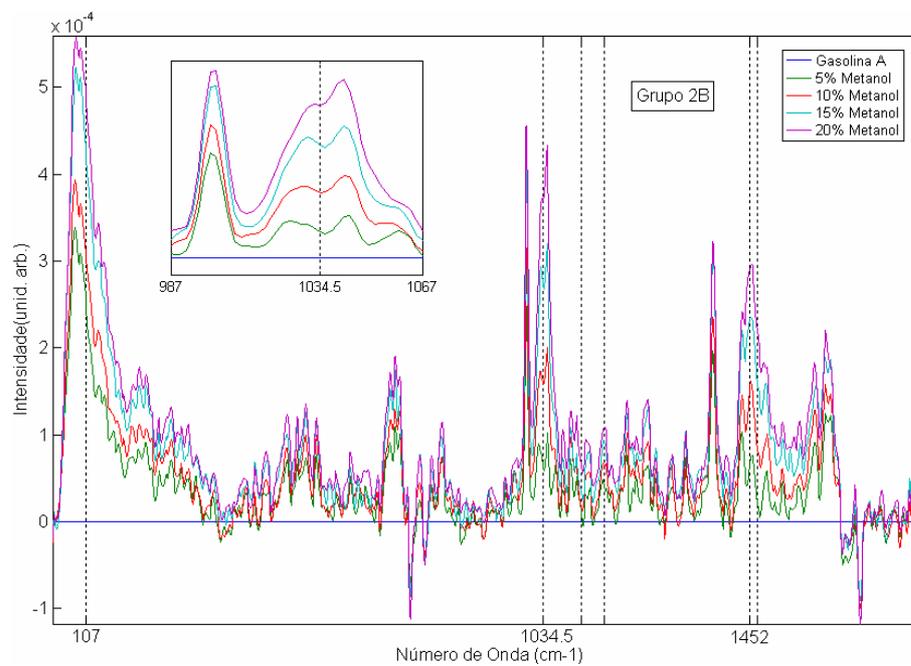


FIGURA 6.2.22 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 40-1800 cm^{-1} . Detalhe: intervalo espectral entre 955-1210 cm^{-1} .

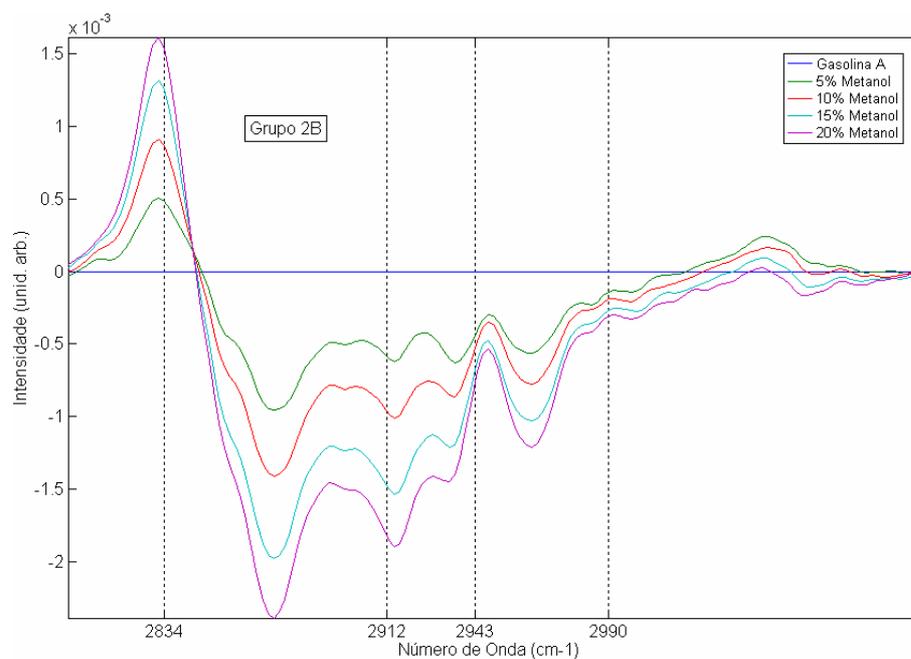


FIGURA 6.2.23 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 2800-3100 cm^{-1} .

A observação dos espectros dinâmicos permite identificar qualitativamente as mudanças no espectro da Gasolina A, mesmo para um acréscimo de apenas 5% de Metanol.

No intervalo espectral entre $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$, destacamos a região espectral entre $987\text{-}1067\text{cm}^{-1}$, no qual se encontra o modo do Metanol centrado em $1034,5\text{cm}^{-1}$. Embora o teor de aromáticos diminua com o aumento do teor de Metanol, as variações das bandas nesta região apresentam forte influência do aumento nas intensidades dos modos do Metanol. O aumento nas bandas referentes a modos do Metanol identifica um aumento no teor do mesmo na mistura. Embora, no intervalo espectral entre $2800\text{-}3100\text{cm}^{-1}$, haja grande sobreposição entre os modos do Metanol e os modos da Gasolina A, podemos visualizar claramente as variações de intensidade produzidas pelo aumento do teor de Metanol na mistura.

Nas FIGURAS 6.2.24 a 6.2.27, apresentamos os espectros síncronos e assíncronos 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos para os espectros dinâmicos das amostras no Grupo 2B, nos intervalos espectrais entre $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ e entre $2800\text{-}3100\text{cm}^{-1}$, sem correção de linha de base. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre $40\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ (N_{Atotal}) e utilizamos o espectro da Gasolina A como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de bandas Raman observadas no espectro do Metanol.

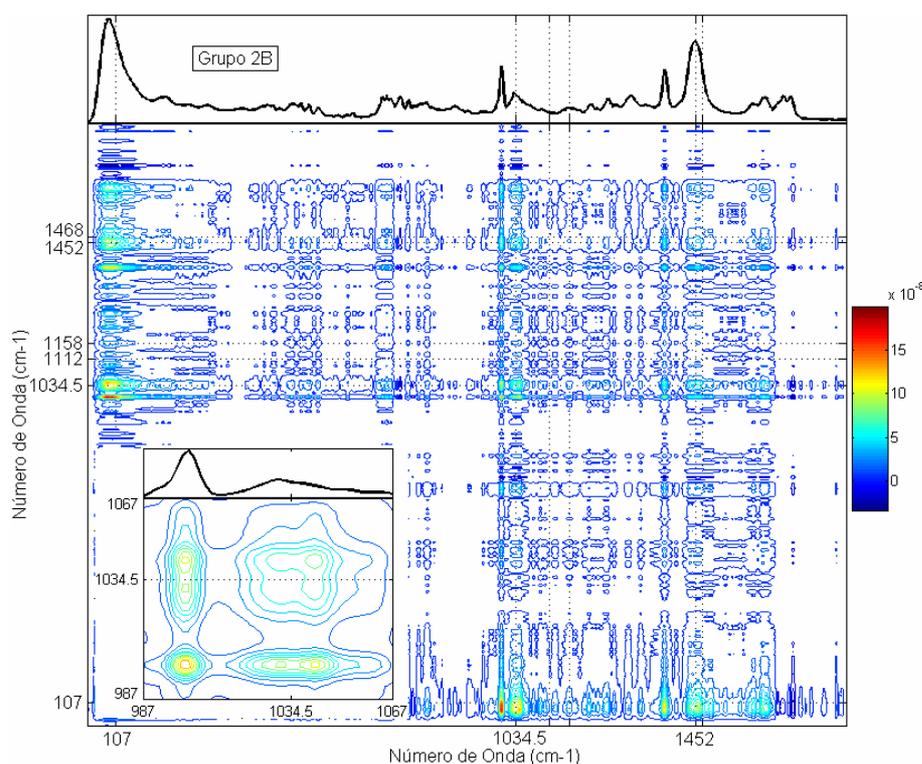


FIGURA 6.2.24 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$. Detalhe: intervalo espectral entre $987\text{-}1067\text{cm}^{-1}$.

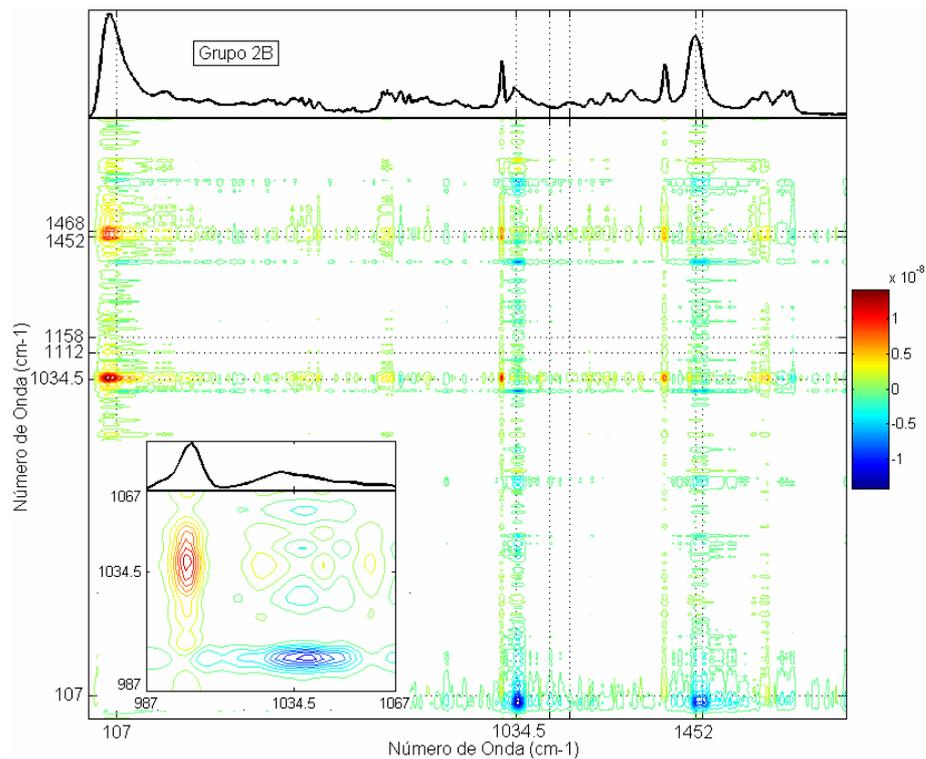


FIGURA 6.2.25 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 40-1800 cm^{-1} . Detalhe: intervalo espectral entre 987-1067 cm^{-1} .

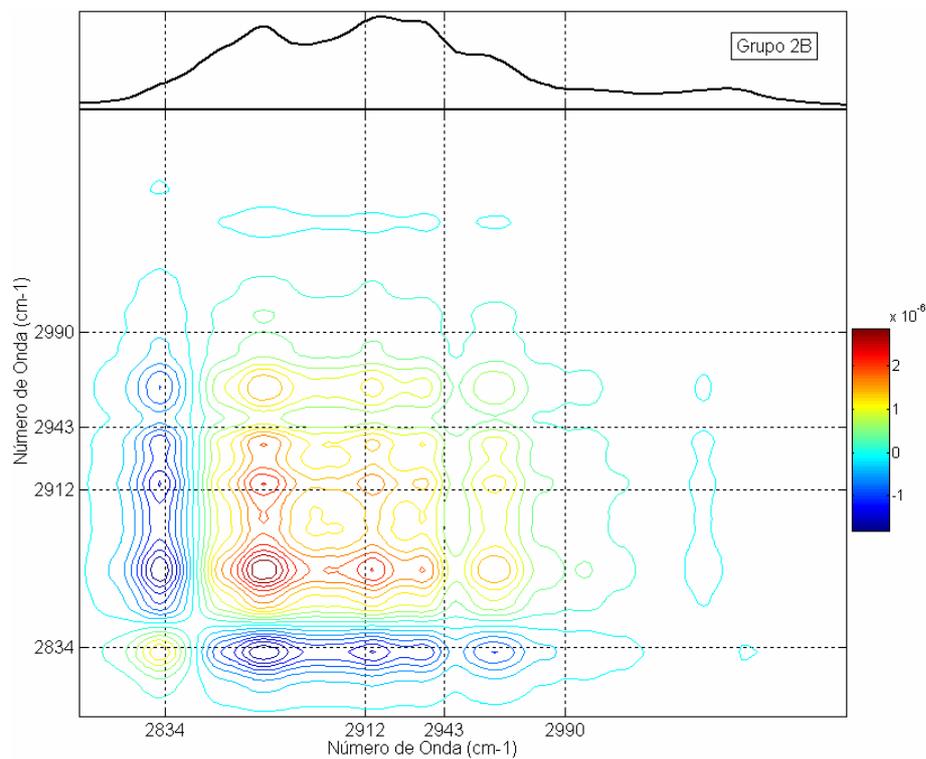


FIGURA 6.2.26 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 2800-3100 cm^{-1} .

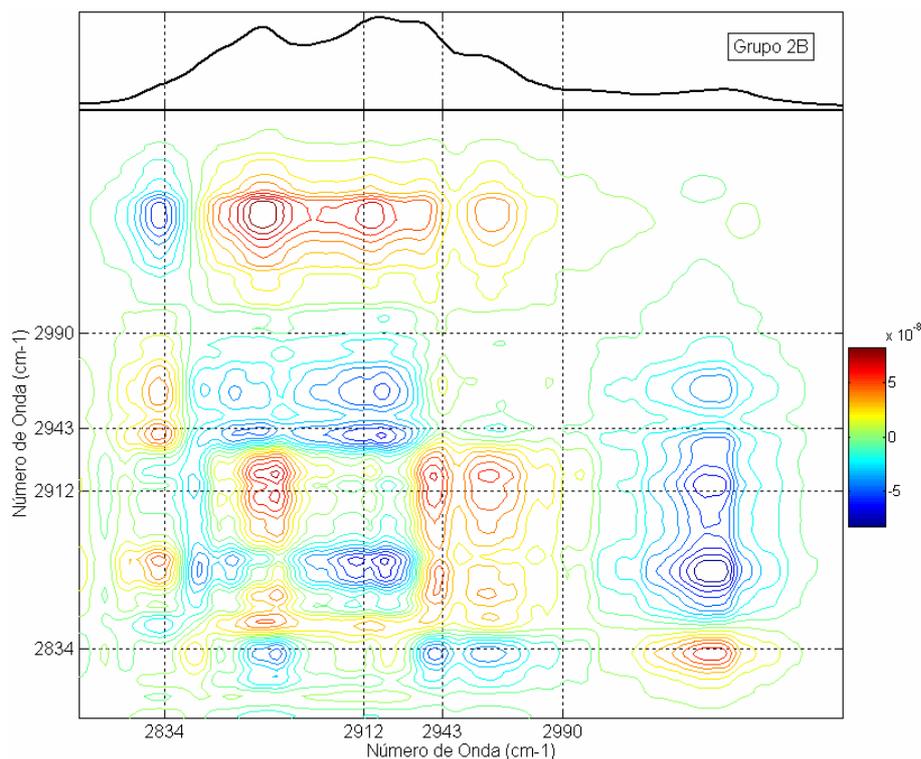


FIGURA 6.2.27– Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Metanol (Grupo 2B), entre 2800-3100 cm^{-1} .

Somente nas regiões nas quais não há modos do Metanol, foi possível resolver as correlações síncronas negativas entre os modos da Gasolina A e do Metanol. Na região entre 987-1067 cm^{-1} , na qual se encontra o intenso modo do Metanol em 1034,5 cm^{-1} , a correlação síncrona entre os modos é positiva, indicando que o espectro síncrono não consegue resolver ao mesmo tempo a influência do aumento do modo do Metanol em 1034,5 cm^{-1} e a diminuição dos modos da Gasolina A em [992,5 1001,5 1017,0 1030,5 1039,0 1051,5 1066,5] cm^{-1} . O espectro assíncrono é capaz de resolver esta correlação, em menor ou maior grau, dependendo do pré-tratamento aplicado nos espectros Raman. No espectro assíncrono, o aumento na separação entre os modos possibilitou que o largo e disforme autopicco localizado entre 1012-1067 cm^{-1} fosse resolvido em 14 picos que fornecem a correlação entre todos os modos nesta região, os modos Raman em [1017,0 1030,5 1039,0 1034,5 (Metanol) 1051,5 1066,5] cm^{-1} são resolvidos, no espectro assíncrono, nas posições deslocadas [1016,5 1024,0 1037,0 1044,0 1050,0 1059,0] cm^{-1} , respectivamente. No intervalo espectral entre 2800-3100 cm^{-1} , o espectro síncrono resolve a correlação somente para o modo do Metanol em 2834 cm^{-1} . A correlação assíncrona resolve a correlação também para outros modos.

Na FIGURA 6.2.28, apresentamos a variação das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de Metanol nas misturas do Grupo 2B, no intervalo

espectral entre $1018\text{-}1050\text{cm}^{-1}$, influenciada apenas pela modo do Metanol em $1034,5\text{cm}^{-1}$, a partir dos espectros dinâmicos (apresentados na FIGURA 6.2.22). A curva de calibração linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99842$ e de correlação $R=0,99921$.

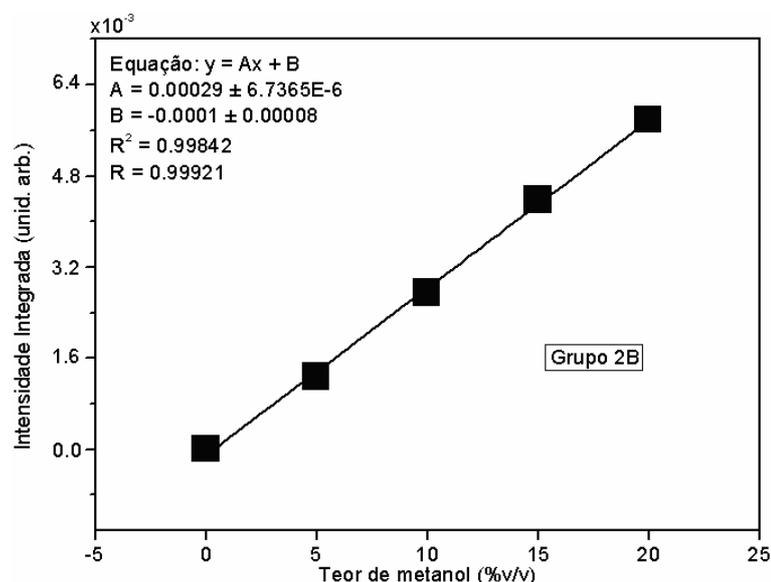


FIGURA 6.2.28 – Curva de Calibração Linear: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Metanol nas misturas do Grupo 2B, entre $1018\text{-}1050\text{cm}^{-1}$.

Na FIGURA 6.2.29, apresentamos a variação das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de Metanol nas misturas do Grupo 2B, no intervalo espectral entre $2777\text{-}2844\text{cm}^{-1}$, influenciado pela variação do modo do Metanol centrado em 2834cm^{-1} , a partir dos espectros dinâmicos (apresentados na FIGURA 6.2.23). A curva de calibração linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99195$ e de correlação $R=0,99597$.

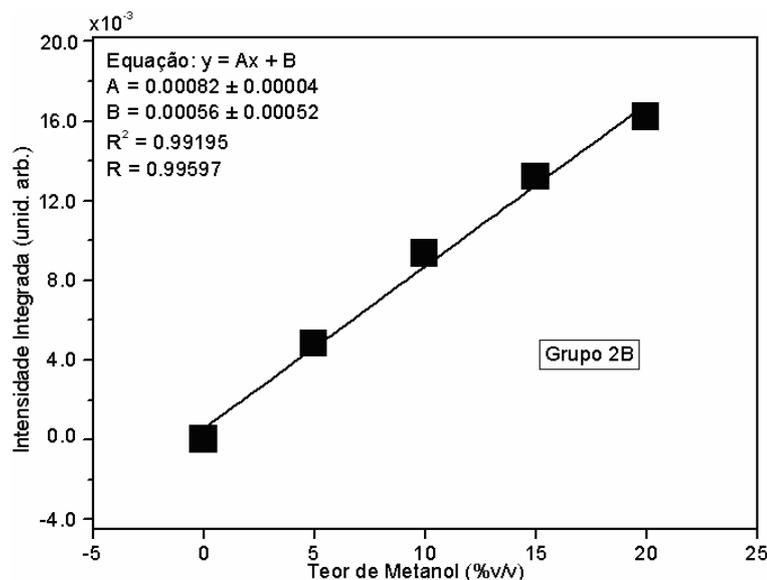


FIGURA 6.2.29 – Curva de Calibração Linear: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Metanol nas misturas do Grupo 2B, entre 2777-2844cm⁻¹.

As amostras do Grupo 2A são formadas por misturas de Gasolina A, Etanol e Metanol, variando as concentrações de Etanol entre 20-0% e de Metanol entre 0-20%, em intervalos de 5%, de tal forma que o teor alcoólico (Metanol + Etanol) permanece em 20% em todas as amostras deste grupo.

Nas FIGURAS 6.2.30 e 6.2.31, apresentamos a comparação entre os espectros FT-Raman do Etanol e do Metanol, nos intervalos espectrais entre 40-1800cm⁻¹ e entre 2500-3500cm⁻¹, respectivamente. Cada espectro foi normalizado por sua intensidade integrada total entre 40-3500cm⁻¹ (NAtotal). Algumas bandas Raman características do Etanol e do Metanol, que podem ser importantes para diferenciá-los em uma mistura, são indicadas por setas.

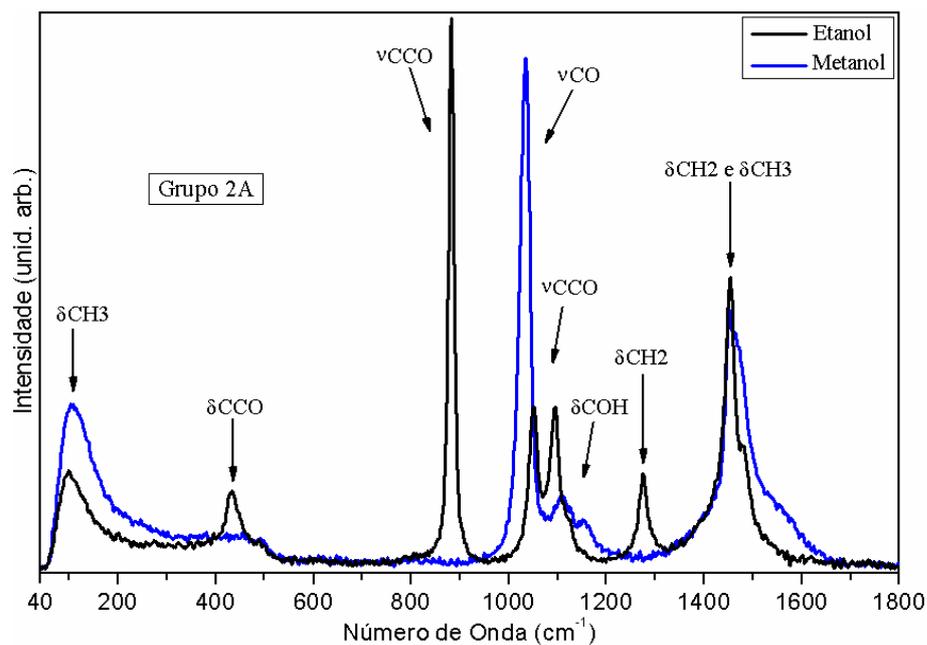


FIGURA 6.2.30 – Espectros FT-Raman do Etanol e do Metanol (Grupo 2A), entre 40-1800 cm^{-1} .

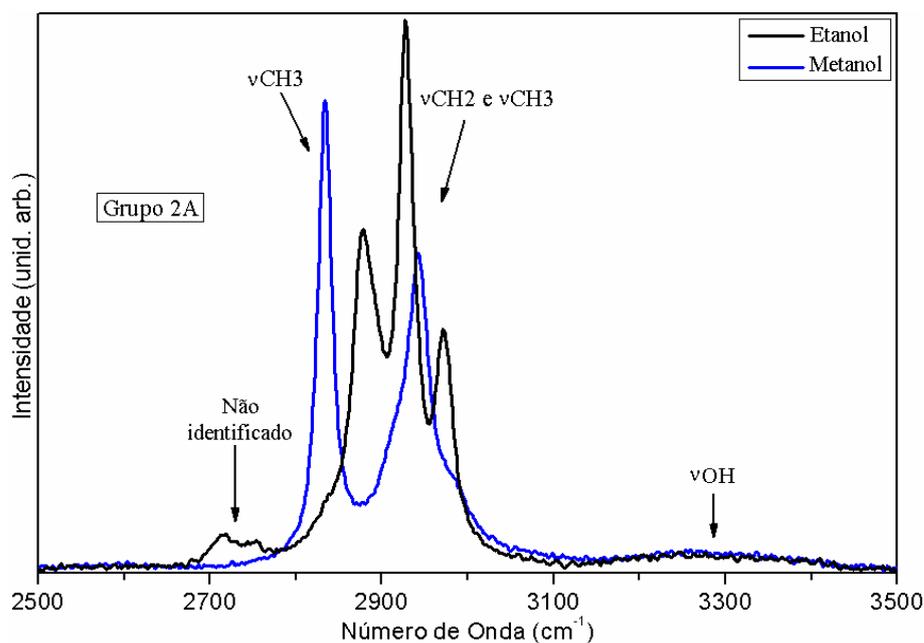


FIGURA 6.2.31 – Espectros FT-Raman do Etanol e do Metanol (Grupo 2A), entre 2500-3500 cm^{-1} .

No intervalo espectral entre 40-1800 cm^{-1} , as bandas Raman em 882,0 cm^{-1} e 1275,5 cm^{-1} podem ser usadas para distinguir o Etanol na presença de Metanol. A presença de Metanol pode ser caracterizada pela banda Raman νCO em 1034,5 cm^{-1} . No intervalo espectral entre 2500-3500 cm^{-1} , a principal banda Raman característica da presença de álcoois

é o νOH . Encontramos esta banda Raman em $3285,5\text{cm}^{-1}$ para o Etanol e em $3277,6\text{cm}^{-1}$ para o Metanol; sua variação pode ser usada para distinguir o teor de álcool na mistura, embora não permita diferenciar entre Etanol e Metanol. As variações de intensidade das bandas Raman do Metanol em $2834,0\text{cm}^{-1}$ pode ser usada para identificar o teor de Metanol na mistura.

Aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada ao espectro dinâmico para as amostras no Grupo 2A, organizados no sentido do aumento do teor de Metanol (diminuição do teor de Etanol) na mistura.

Nas FIGURAS 6.2.32 e 6.2.33, apresentamos os espectros dinâmicos obtidos para as amostras no Grupo 2A, nos intervalos espectrais entre $803\text{-}1210\text{cm}^{-1}$ e entre $2800\text{-}2990\text{cm}^{-1}$. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre $40\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ (N_{Atotal}) e utilizamos o espectro da amostra com 20% de Etanol e 0% de Metanol como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de bandas Raman observadas nos espectros do Etanol e do Metanol.

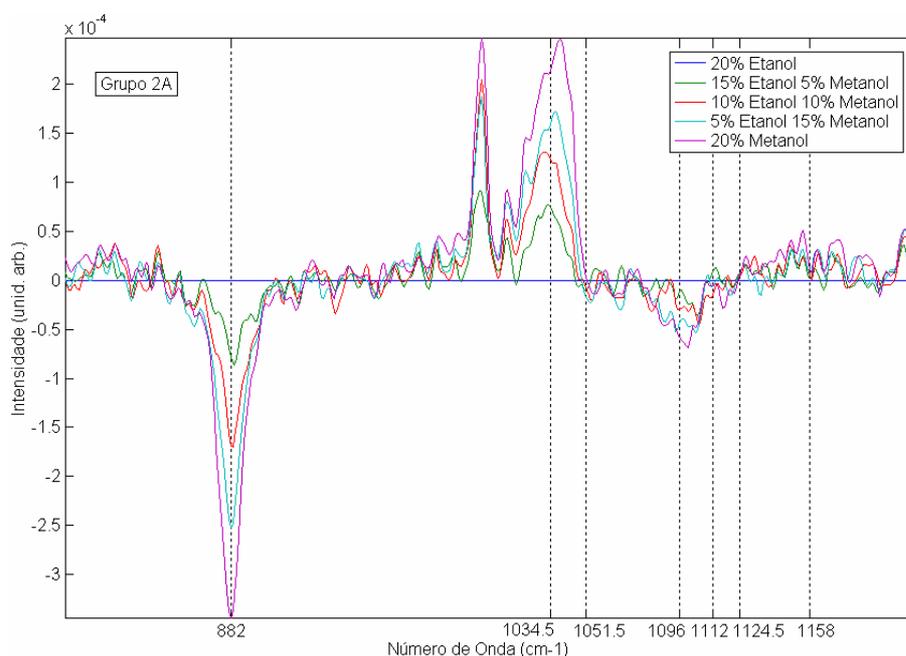


FIGURA 6.2.32 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol (Grupo 2A), entre $803\text{-}1210\text{cm}^{-1}$.

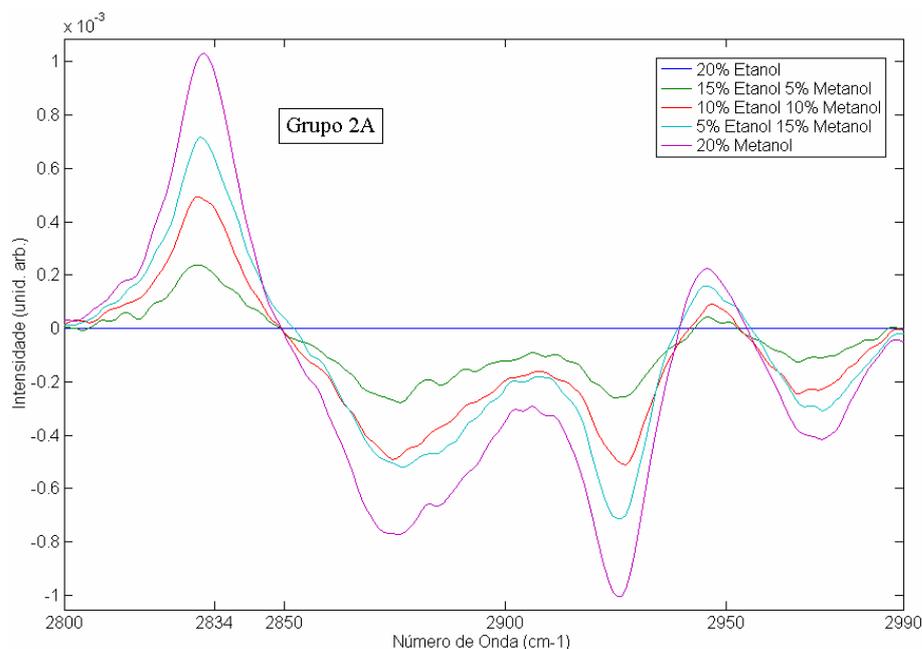


FIGURA 6.2.33 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol (Grupo 2A), entre 2800-2990 cm^{-1} .

A observação dos espectros dinâmicos possibilita identificar qualitativamente as mudanças no espectro da mistura, mesmo para uma substituição de apenas 5% de Etanol por Metanol. O espectro dinâmico nos indica os intervalos espectrais nos quais as influências dos modos do Etanol sobre os do Metanol (e vice-versa) são mínimas.

Nas FIGURAS 6.2.34 a 6.2.37, apresentamos os espectros síncronos e assíncronos 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos para os espectros Raman das amostras no Grupo 2A, nos intervalos espectrais entre 803-1210 cm^{-1} e entre 2800-2990 cm^{-1} , sem correção de linha de base. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} (N_{Atotal}) e utilizamos o espectro da amostra com 20% de Etanol como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de bandas Raman observadas nos espectros do Etanol e do Metanol.

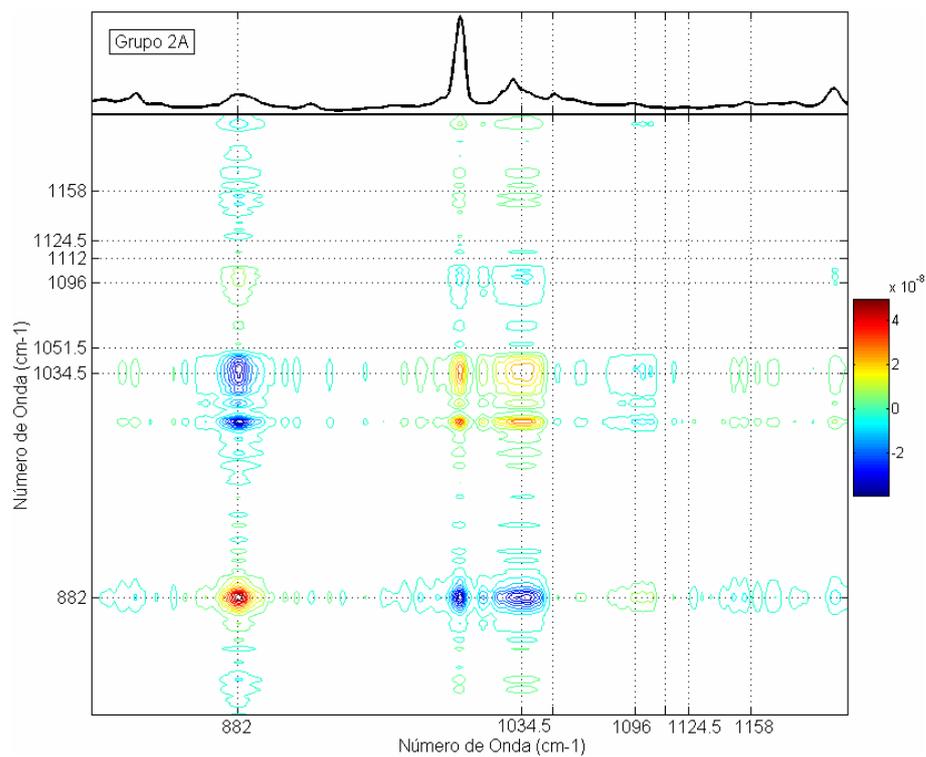


FIGURA 6.2.34 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol para as amostras do Grupo 2A, entre 803-1210 cm^{-1} .

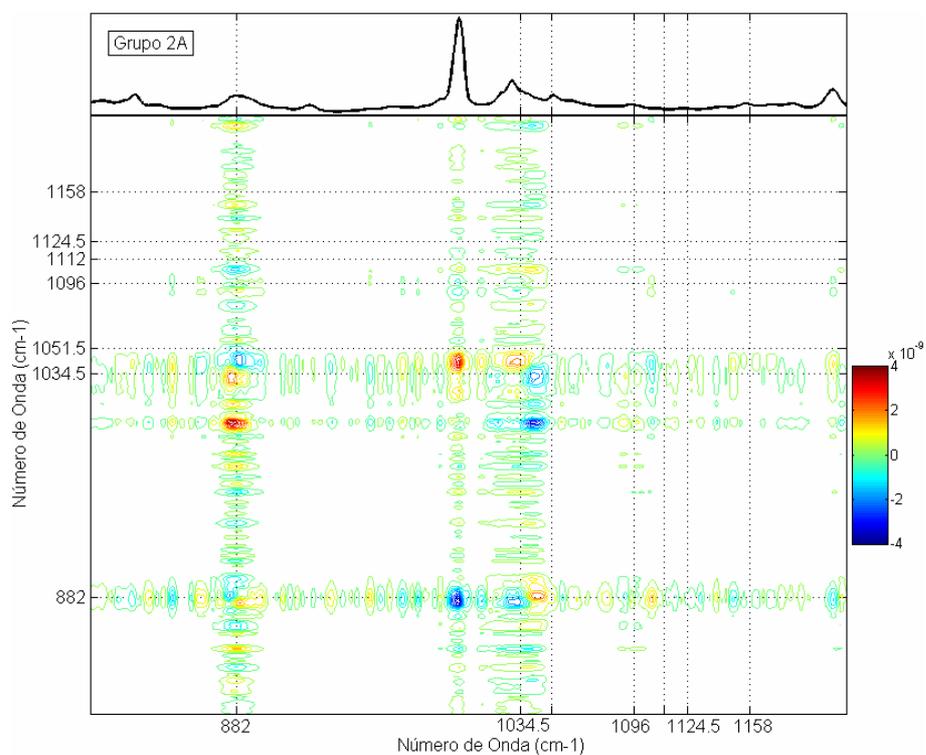


FIGURA 6.2.35 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol para as amostras do Grupo 2A, entre 803-1210 cm^{-1} .

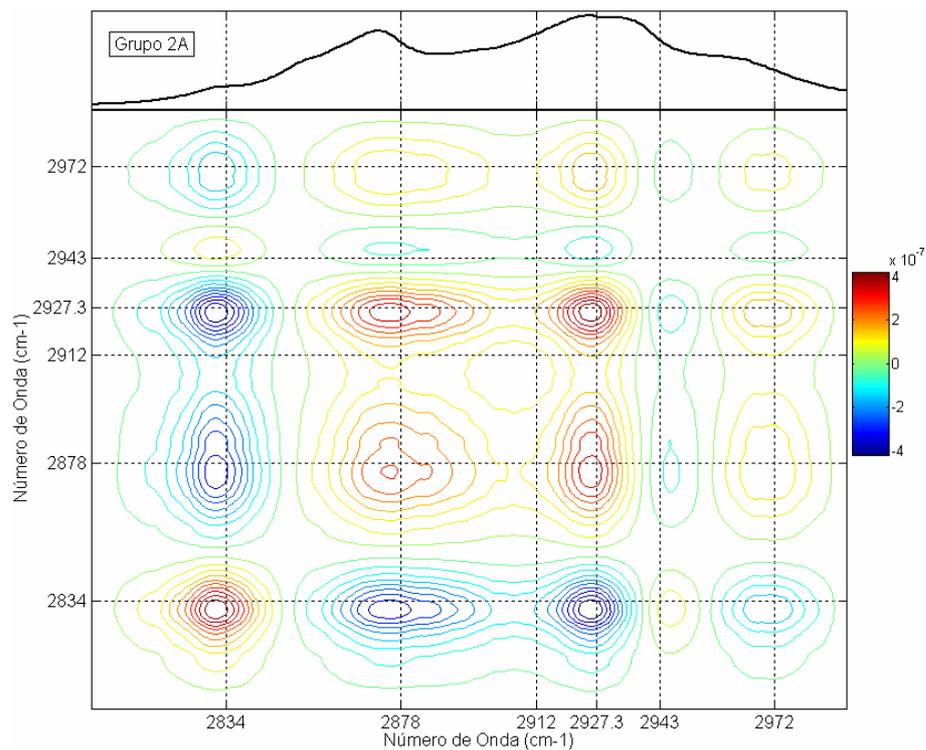


FIGURA 6.2.36 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol para as amostras do Grupo 2A, entre 2800-2990 cm^{-1} .

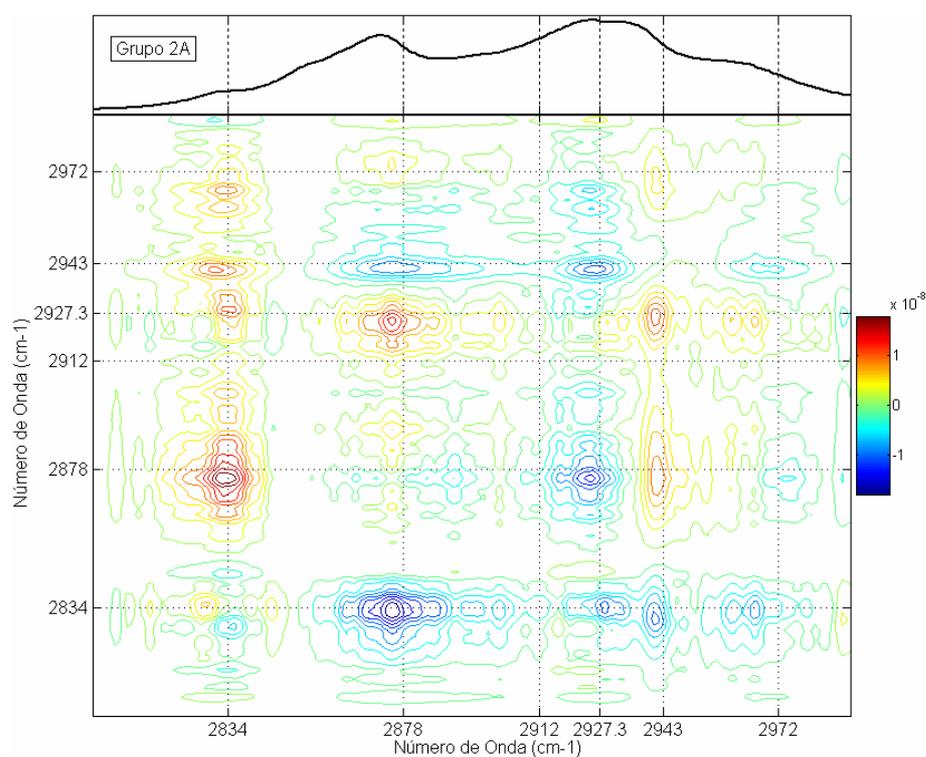


FIGURA 6.2.37 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A (80%), Etanol e Metanol para as amostras do Grupo 2A, entre 2800-2990 cm^{-1} .

Nos espectros síncronos podemos visualizar a correlação entre o aumento do teor de Metanol e a redução do teor de Etanol na mistura através do pico cruzado negativo em $[1034,0 \text{ } 882,0]\text{cm}^{-1}$. No intervalo entre $2800\text{-}2990\text{cm}^{-1}$, os espectros síncrono e assíncrono resolvem a correlação para os modos do Metanol e Etanol, exceto para o modo do Metanol em $2912,0\text{cm}^{-1}$.

Na FIGURA 6.2.38, apresentamos a variação das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de Metanol (teor de Etanol) nas misturas do Grupo 2A, no intervalo espectral entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$, no qual se encontra o modo νCCO do Etanol em $882,0\text{cm}^{-1}$, com mínima influência de modos da Gasolina A e do Metanol, conforme os espectros dinâmicos e síncronos. A curva linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99645$ e de correlação $R=0,99822$.

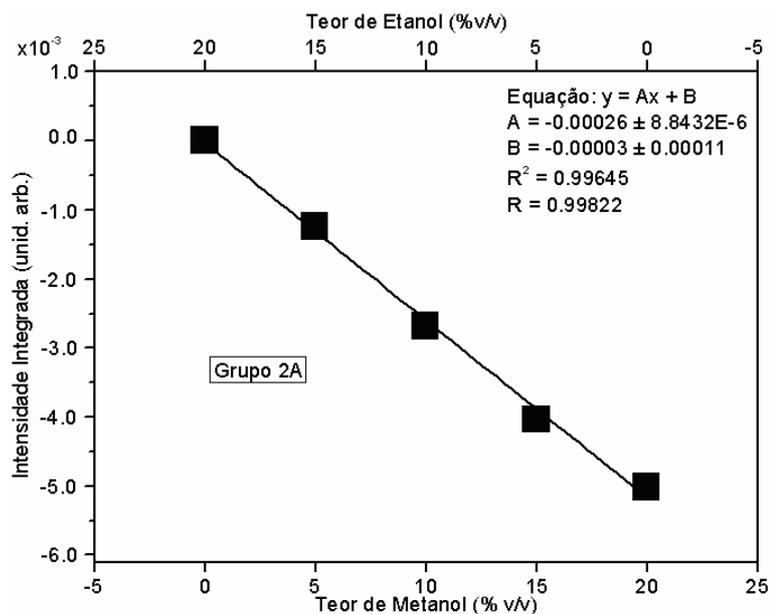


FIGURA 6.2.38 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Metanol (teor de Etanol) nas misturas do Grupo 2A, entre $803\text{-}955\text{cm}^{-1}$.

Na FIGURA 6.2.39, apresentamos a curva de calibração das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de Metanol nas misturas do Grupo 2A, no intervalo espectral entre $1018\text{-}1050\text{cm}^{-1}$, no qual se encontra o modo νCO do Metanol em $1034,5\text{cm}^{-1}$, com mínima influência de modos da Gasolina A e do Etanol, conforme os espectros dinâmicos e síncronos. A curva linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99125$ e de correlação $R=0,99562$.

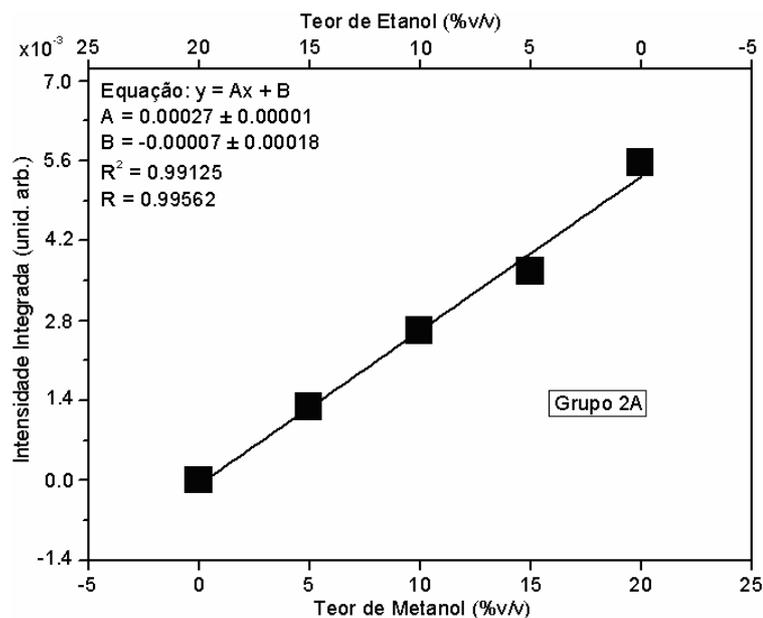


FIGURA 6.2.39 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Metanol (teor de Etanol) nas misturas do Grupo 2A, entre 1018-1050 cm^{-1} .

Na FIGURA 6.2.40, apresentamos a curva de calibração das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de Metanol (Etanol) nas misturas do Grupo 2A, no intervalo espectral entre 2800-2850 cm^{-1} , com mínima influência de modos da Gasolina A e do Etanol, conforme os espectros dinâmicos e síncronos. A curva linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99869$ e de correlação $R=0,99934$.

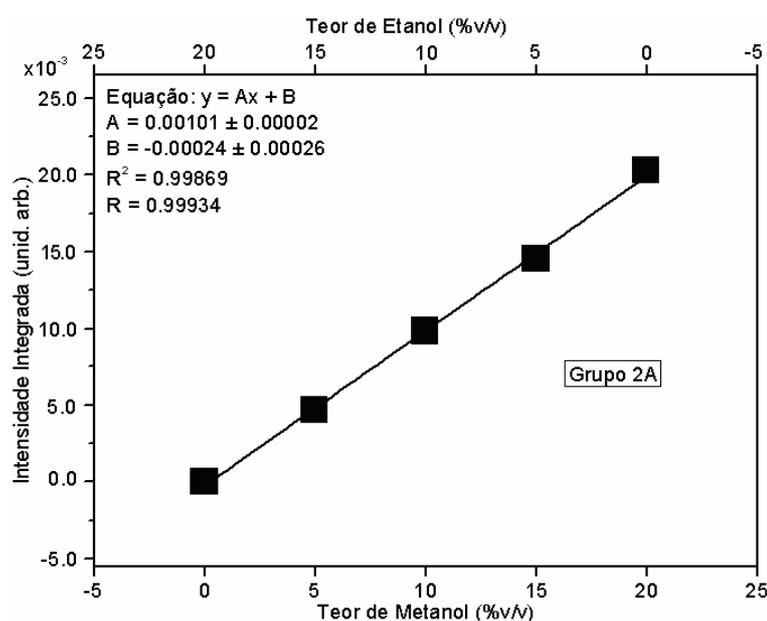


FIGURA 6.2.40 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Metanol (teor de Etanol) nas misturas do Grupo 2A, entre 2800-2850 cm^{-1} .

6.2.3 Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas com Tiner.

Utilizamos o solvente comercial Tiner para simular a adulteração da Gasolina automotiva por compostos aromáticos, pois, o mesmo é produzido para ser um solvente com alto teor de aromáticos e álcoois. A análise de Cromatografia¹⁰ realizada no Tiner indicou que ele contém 72% de Tolueno e 21,2% de Etanol. Devido sua composição, o Tiner pode ser usado na adulteração da Gasolina automotiva, substituindo ao mesmo tempo porcentagens de Gasolina A e de Etanol. As técnicas clássicas¹¹ de análise conseguem distinguir esta substituição apenas quando o teor de Tiner ultrapassa 19,5%.

As amostras do Grupo 3B são formadas por misturas de Gasolina A e Tiner, variando as concentrações de Tiner entre 0-30%, em intervalos de 5% (ver secção 4.1).

Nas amostras deste grupo, considerando os dados de Cromatografia, a cada 5% de Tiner, 3,6% correspondem a aromáticos e 1,06% a Etanol. Nas misturas de Gasolina A e Tiner (Grupo 3B), conseguimos identificar a presença de Etanol, mesmo para amostras de Gasolina A com 5% de Tiner (1,06% de Etanol).

Quando misturamos Gasolina A e Tiner, substituímos parte de seu conteúdo por aromáticos e por Etanol. Considerando uma Gasolina A que contenha 57% de aromáticos totais (limite legal), de cada 5% de Gasolina A, cerca de 2,8% correspondem a aromáticos, por isso, quando preparamos uma mistura na proporção de 95% de Gasolina A e 5% de Tiner, acrescentamos 3,6% menos 2,8% de aromáticos, ou seja, as bandas pertencentes a aromáticos devem aumentar com o aumento do teor de Tiner na mistura de acordo com esta relação.

Na TABELA 6.4, apresentamos as posições, as respectivas classificações tentativas das bandas Raman observadas no espectro do Tiner estudado⁷⁹ e uma relação das diferentes classes de hidrocarbonetos com bandas Raman características nestas posições.

TABELA 6.4 – Posição e classificação dos modos Raman observados no espectro do Tiner estudado, entre 40-1800cm⁻¹ e entre 2500-3500cm⁻¹.

TINER Número de Onda (cm ⁻¹)	CLASSIFICAÇÃO	COMPOSTO
90,0	Torsão do CH ₃	n-Parafínicos
216,5 346,0	Estiramento do esqueleto CC	n-Parafínicos
432,5	Dobramento do CCO	Etanol
465,0 521,0 621,5	Dobramento do anel	Aromáticos Monocíclicos
730,0	Vibração do anel	Aromáticos Monocíclicos
785,5 810,0	Estiramento do anel	Aromáticos Monocíclicos
844,5	Estiramento do esqueleto CC	n-Parafínicos
882,0	Estiramentos do CCO	Etanol
990,0 1003,0	Respiração triangular do anel	Aromáticos Monocíclicos
1030,0	Dobramento do CH no plano	Aromáticos Monocíclicos
1050,0 1096,0	Estiramentos do CCO	Etanol
	Vibração do anel	Aromáticos Monocíclicos
1156,0 1179,0 1210,0	Vibração do C ₆ H ₅ -C	Aromáticos Monocíclicos
1275,5	Dobramento do CH ₂	Etanol
1379,5	Dobramento simétrico do CH ₃	n-Parafínicos
	Estiramento do anel	Aromáticos Bicíclicos
1452,0 1490,0	Dobramentos do CH ₂ e/ou do CH ₃	n-Parafínicos
1585,5 1604,5 1625,0	Estiramento do anel	Aromáticos
2710,0 2735,5	Não Identificado	Não Identificado
2875,0 2923,5 2970,0 2980,0	Estiramento simétrico do CH ₂ e/ou CH ₃	Parafínicos
	Estiramento anti-simétrico do CH ₂ e/ou CH ₃	
3002,0 3035,5 3055,0	Estiramento do CH	Aromáticos

Nas FIGURAS 6.2.41 e 6.2.42, apresentamos a comparação entre os espectros FT-Raman da Gasolina A e Tiner estudados, nos intervalos espectrais entre 40-1800cm⁻¹ e entre 2500-3500cm⁻¹, respectivamente. Cada espectro foi normalizado por sua intensidade integrada total entre 40-3500cm⁻¹ (NA_{total}). Algumas bandas Raman características da

Gasolina A e do Tiner, importantes para diferenciá-los em um mistura, são indicadas por setas.

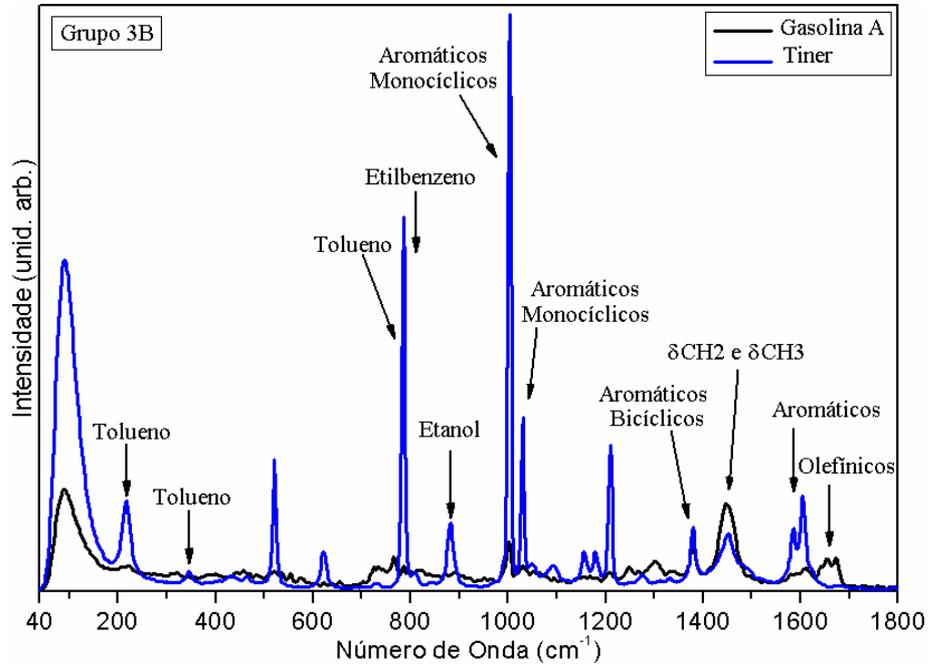


FIGURA 6.2.41 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Tiner (Grupos 3B e 4B), entre 40-1800cm⁻¹.

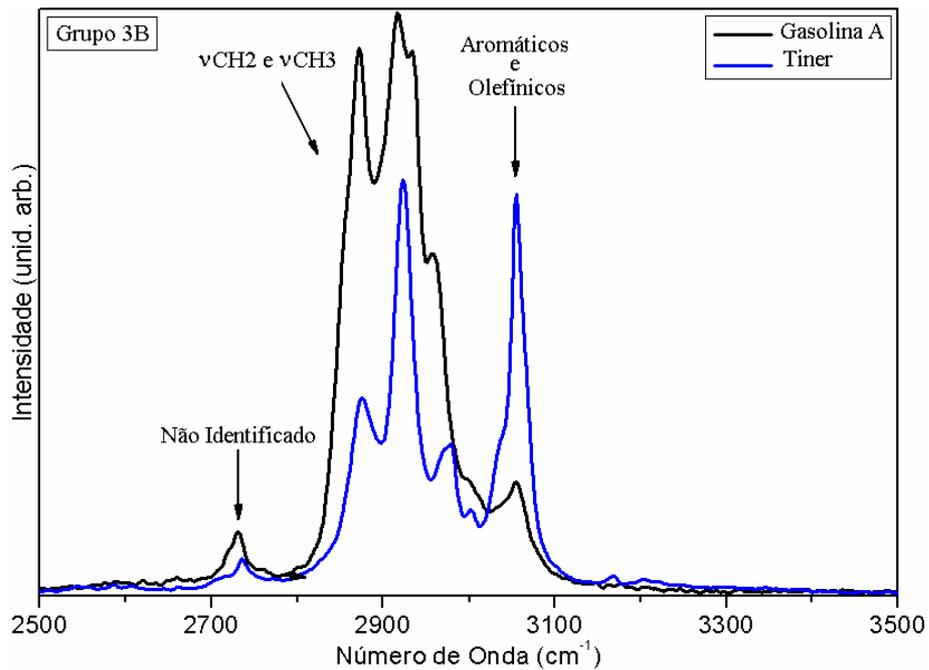


FIGURA 6.2.42 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Tiner (Grupos 3B e 4B), entre 2500-3500cm⁻¹.

Como já havíamos comentado anteriormente, as bandas Raman devido à presença de aromáticos podem ser distinguidas na matriz de Gasolina A por apresentarem uma forma relativamente mais estreita e intensidade elevada, o que possibilita sua identificação mesmo em pequenos teores. Embora não tenham sido identificados nas medidas de Cromatografia, os espectros Raman do Tiner indicam a presença de aromáticos bicíclicos em $1379,5\text{cm}^{-1}$. Um “ombro” localizado em $992,5\text{cm}^{-1}$ no espectro da Gasolina A (Grupo 1B) e em $990,0\text{cm}^{-1}$ no Tiner é identificado na literatura⁷⁹ como pertencente ao Benzeno ($992,0\text{cm}^{-1}$). Devido ao fato de compostos aromáticos serem altamente tóxicos, a presença dos mesmos, na Gasolina, é controlada legalmente.

Aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada ao espectro dinâmico para as amostras no Grupo 3B, organizados no sentido do aumento do teor de Tiner (diminuição do teor de Gasolina A) na mistura.

Nas FIGURAS 6.2.43 e 6.2.44, apresentamos os espectros dinâmicos obtidos para as amostras do Grupo 3B, nos intervalos espectrais entre $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ e entre $2500\text{-}3500\text{cm}^{-1}$. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre $40\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ (NAtotal) e utilizamos o espectro da Gasolina A como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de bandas Raman observadas no espectro do Tiner.

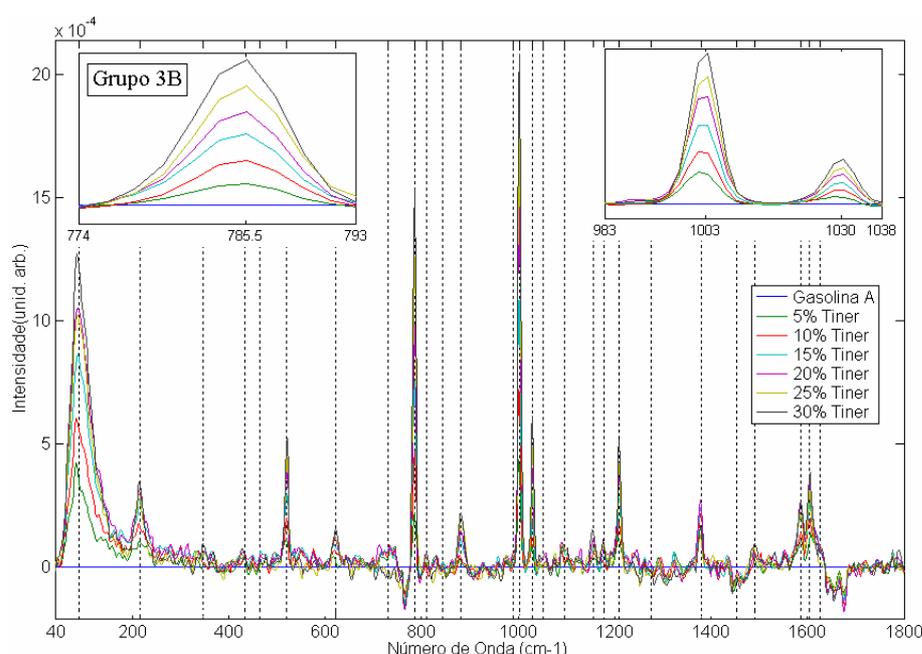


FIGURA 6.2.43 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Tiner (Grupo 3B), entre $40\text{-}1800\text{cm}^{-1}$. Detalhe: intervalos espectrais entre $774\text{-}793\text{cm}^{-1}$ e $983\text{-}1038\text{cm}^{-1}$.

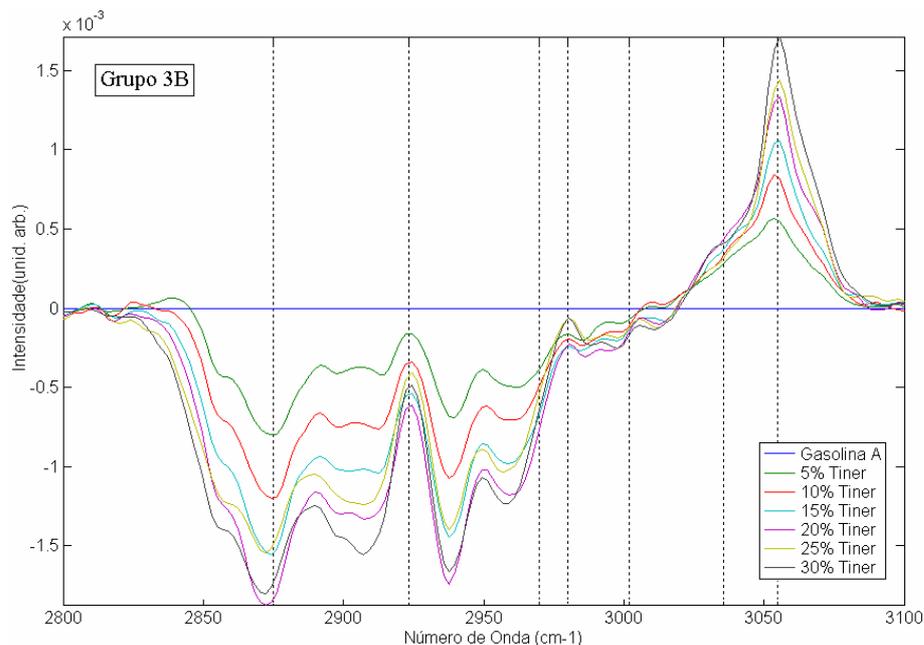


FIGURA 6.2.44 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Tiner (Grupo 3B), entre 2800-3100 cm^{-1} .

Entre 40-1800 cm^{-1} , podemos observar a variação de inúmeras bandas Raman características da presença de compostos aromáticos. Destacamos os intervalos espectrais 774-793 cm^{-1} e 983-1038 cm^{-1} . Pela observação dos espectros dinâmicos podemos identificar qualitativamente as mudanças no espectro da Gasolina A, mesmo para um acréscimo de apenas 5% de Tiner.

Nas FIGURAS 6.2.45 a 6.2.48, apresentamos os espectros síncronos e assíncronos 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos para os espectros dinâmicos das amostras do Grupo 3B, nos intervalos espectrais entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2800-3100 cm^{-1} , sem correção de linha de base. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} (NAtotal) e utilizamos o espectro da Gasolina A como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de bandas Raman observadas no espectro do Tiner.

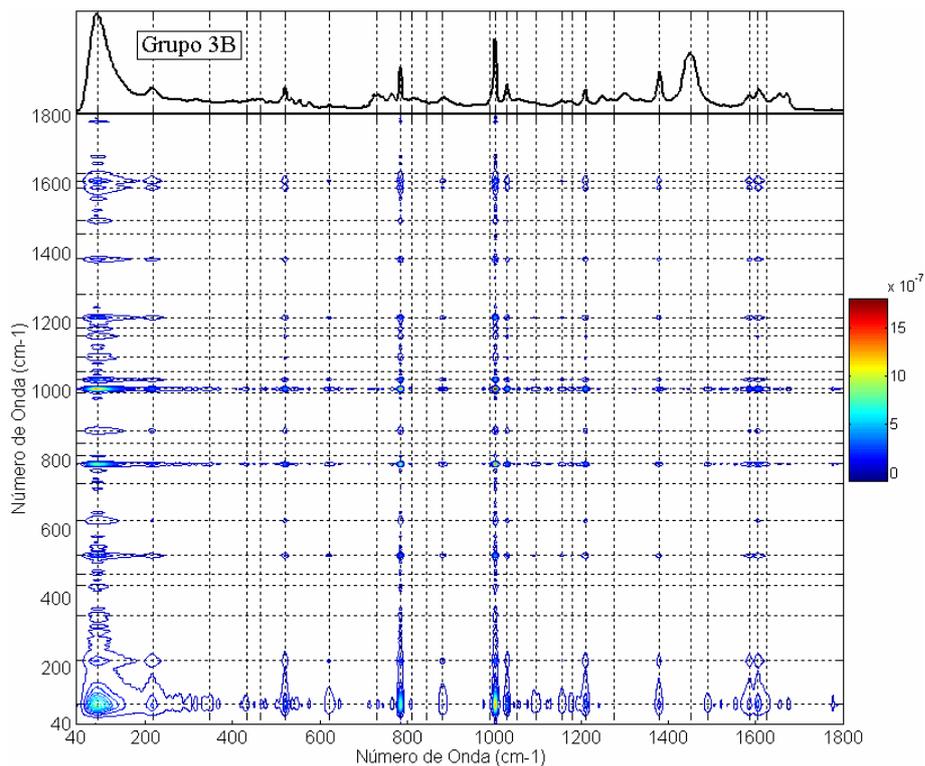


FIGURA 6.2.45 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Tiner para as amostras do Grupo 3B, entre 40-1800cm⁻¹.

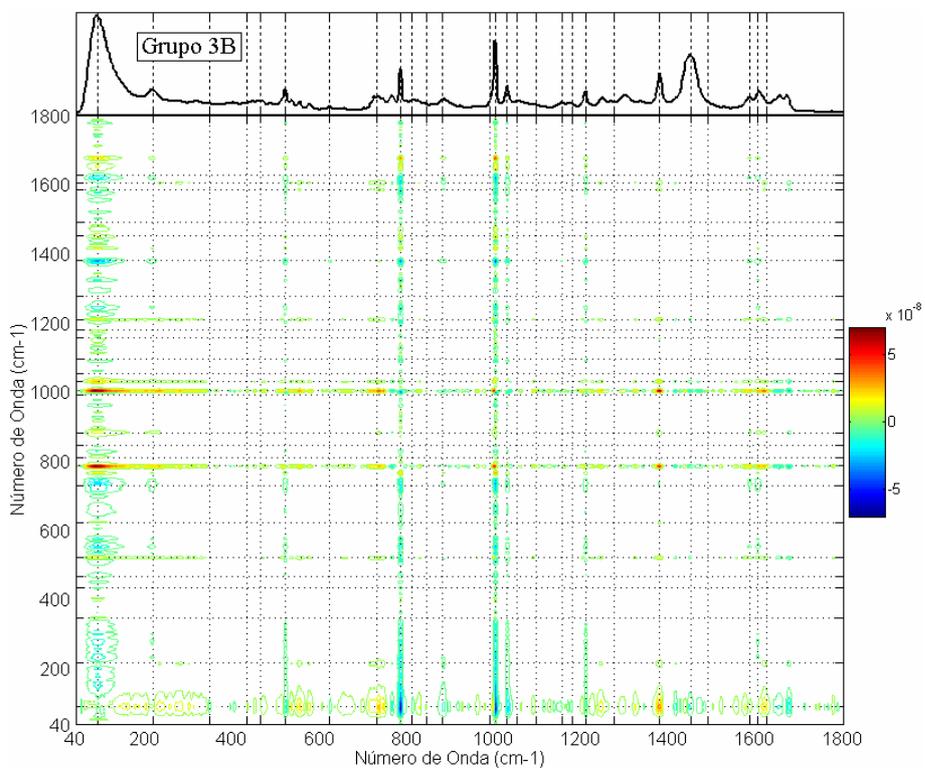


FIGURA 6.2.46 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Tiner para as amostras do Grupo 3B, entre 40-1800cm⁻¹.

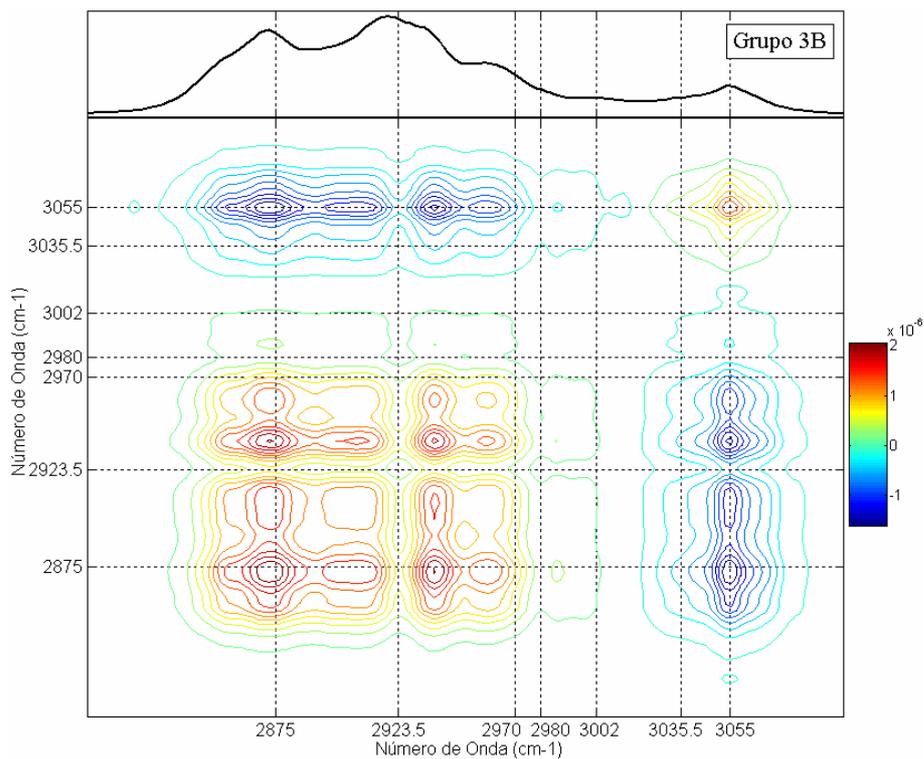


FIGURA 6.2.47 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Tiner para as amostras do Grupo 3B, entre 2800-3100cm⁻¹.

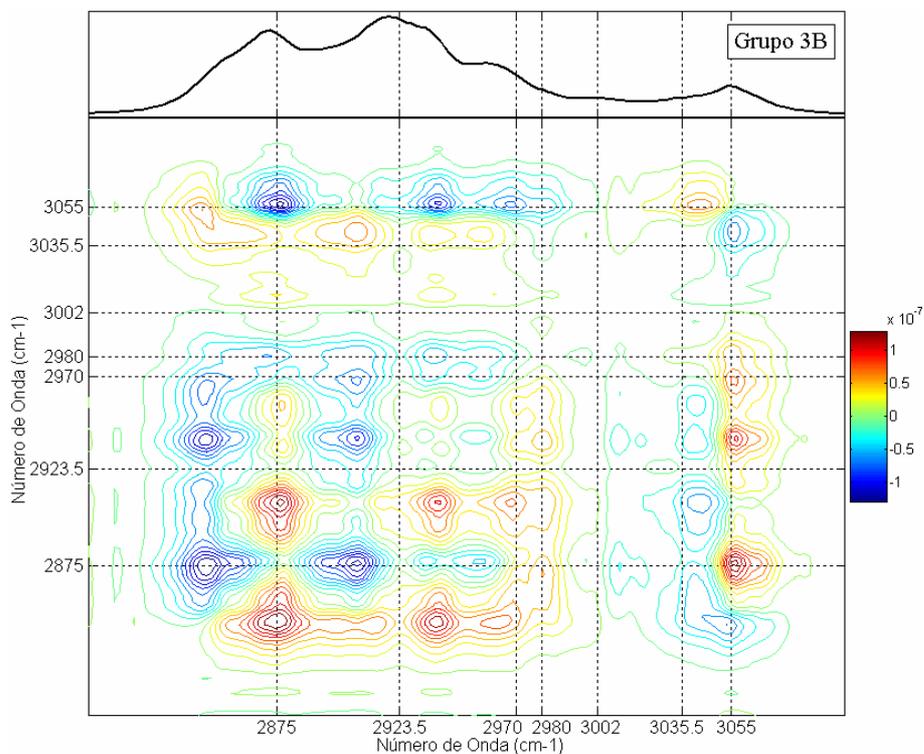


FIGURA 6.2.48 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Tiner para as amostras do Grupo 3B, entre 2800-3100cm⁻¹.

Um sinal positivo da correlação síncrona entre modos conhecidos devido à presença de aromáticos no Tiner e modos desconhecidos na Gasolina A pode ser usado para indicar a presença destes compostos na Gasolina A, pois, o aumento de Tiner deve produzir um aumento dos modos de aromáticos no Tiner e na Gasolina A presentes na mistura. Entre $2800-3100\text{cm}^{-1}$, no espectro síncrono, a banda Raman do Tiner em $3055,0\text{cm}^{-1}$, apresenta correlação negativa com outras bandas na região, e o espectro assíncrono, resolve este autopicco em dois, correspondentes aos modos da Gasolina A e Tiner que variam a taxas diferentes. A banda Raman correspondente apresenta influência da presença de compostos aromáticos e olefínicos no espectro na Gasolina A.

Na FIGURA 6.2.49, apresentamos a curva de calibração das intensidades integradas da banda Raman do Tolueno centrada em $785,5\text{cm}^{-1}$ em função do teor de Tiner nas misturas do Grupo 3B, no intervalo espectral entre $774-793\text{cm}^{-1}$. A curva linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99764$ e de correlação $R=0,99882$.

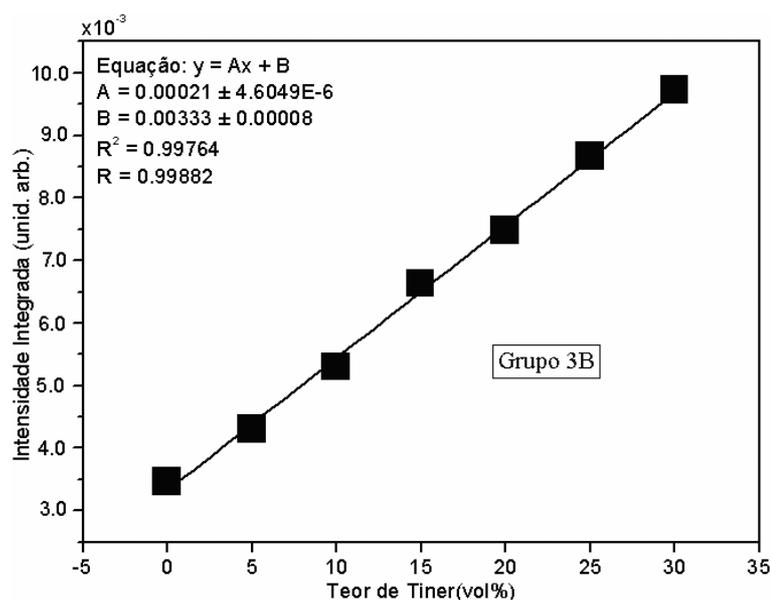


FIGURA 6.2.49 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Tiner nas misturas do Grupo 3B, entre $774-793\text{cm}^{-1}$.

Na FIGURA 6.2.50, apresentamos a curva de calibração das intensidades integradas das bandas Raman dos aromáticos monocíclicos em função do teor de Tiner nas misturas do Grupo 3B, no intervalo espectral entre $983-1038\text{cm}^{-1}$. As bandas Raman do Tiner, neste intervalo, são centradas em $[990,0\ 1003,0\ 1030,0]\text{cm}^{-1}$. A curva linear obtida tem coeficiente de determinação $R^2=0,99519$.

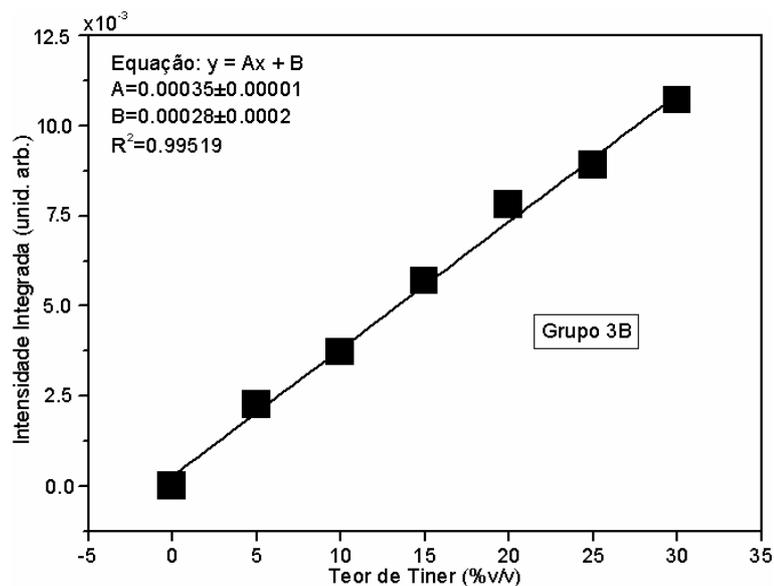


FIGURA 6.2.50 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Tiner nas misturas do Grupo 3B, entre 983-1038cm⁻¹.

As amostras do Grupo 4B são formadas por misturas de Gasolina A, Tiner e Etanol, variando as concentrações de Tiner entre 0-20% e de Etanol entre 0-25%, em intervalos de 5%.

Nas FIGURAS 6.2.51 e 6.2.52, apresentamos a comparação entre os espectros FT-Raman do Tiner e Etanol estudados, nos intervalos espectrais entre 40-1800cm⁻¹ e entre 2500-3500cm⁻¹, respectivamente. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500cm⁻¹ (NAtotal). Algumas bandas Raman características do Tiner e do Etanol, importantes para diferenciá-los em um mistura, são indicadas por setas.

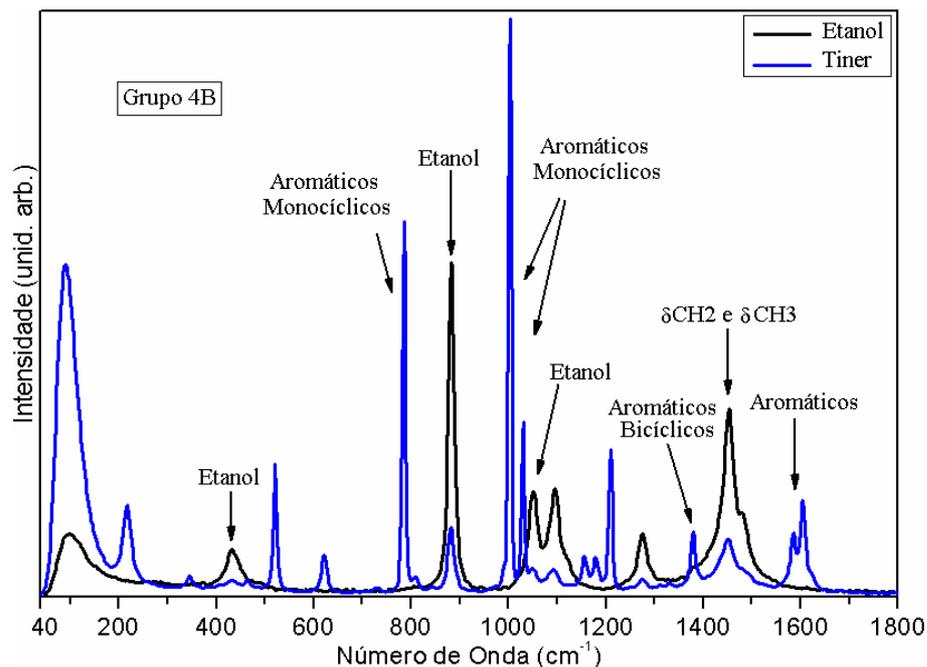


FIGURA 6.2.51 – Espectros FT-Raman do Etanol e do Tiner (Grupos 3B e 4B), entre 40-1800 cm^{-1} .

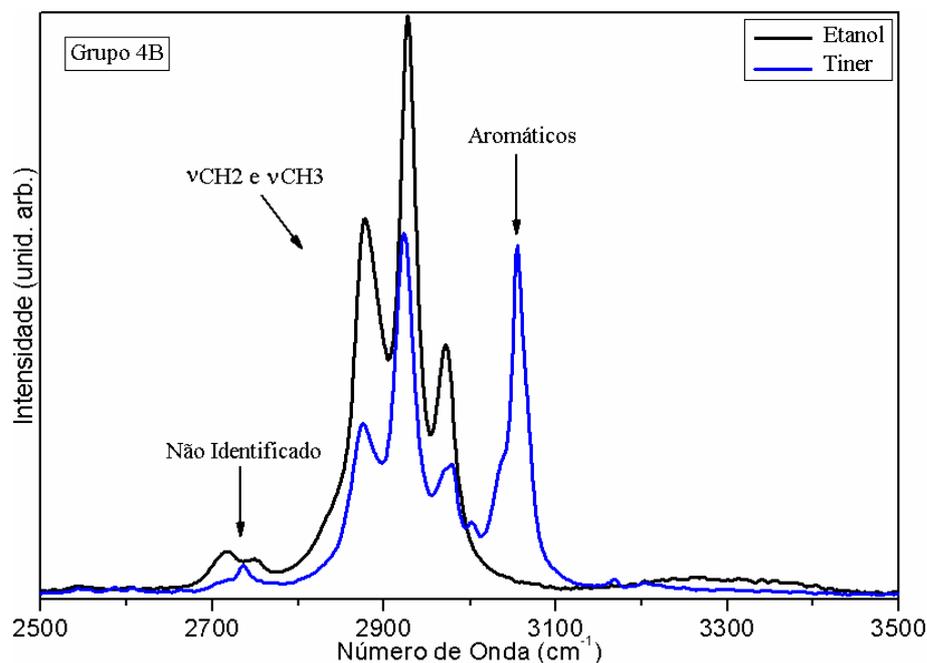


FIGURA 6.2.52 – Espectros FT-Raman do Etanol e Tiner (Grupos 3B e 4B), entre 2500-3500 cm^{-1} .

Algumas das bandas mais intensas (e/ou que estão em regiões de pouca sobreposição com outras bandas) no espectro do Etanol podem ser distinguidas na matriz Tiner.

Aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada ao espectro dinâmico para as

amostras do Grupo 4B, organizados no sentido do aumento do teor de Tiner (diminuição de Etanol) na mistura, variando os teores de Tiner entre 0-25%, de Etanol entre 25-0% e mantendo o teor de 75% de Gasolina A na mistura, simulando uma Gasolina tipo C adulterada por Tiner.

Nas FIGURAS 6.2.53 e 6.2.54, apresentamos os espectros dinâmicos para estas amostras, nos intervalos espectrais entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2800-3100 cm^{-1} . Normalizamos cada espectro FT-Raman por sua respectiva intensidade integrada total (A_{total}) entre 40-3500 cm^{-1} e utilizamos como referência o espectro da amostra com 75% de Gasolina A, 25% de Etanol e 0% de Tiner.

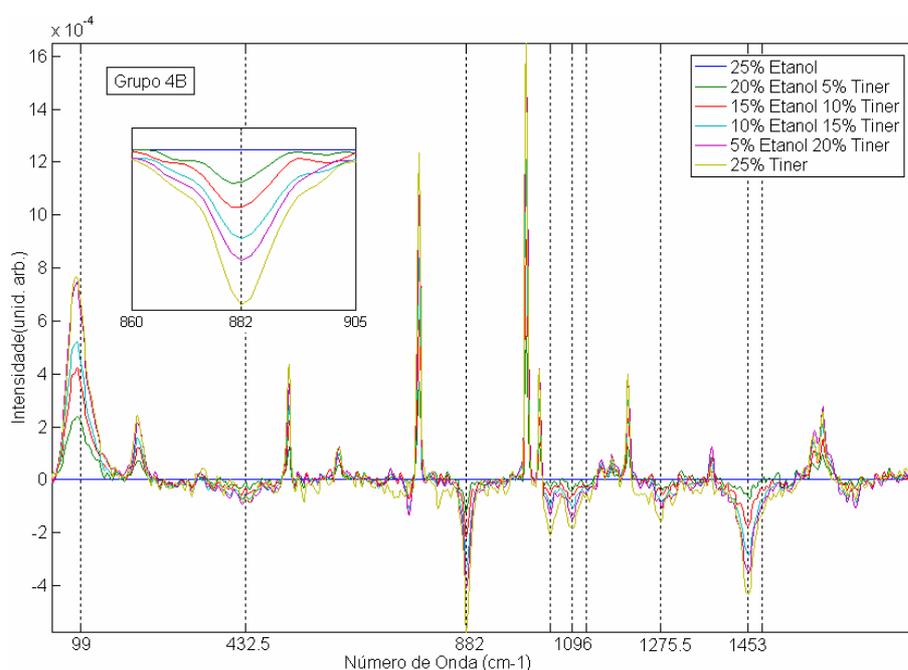


FIGURA 6.2.53 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 40-1800 cm^{-1} .
Detalhe: intervalo espectral entre 860-905 cm^{-1}

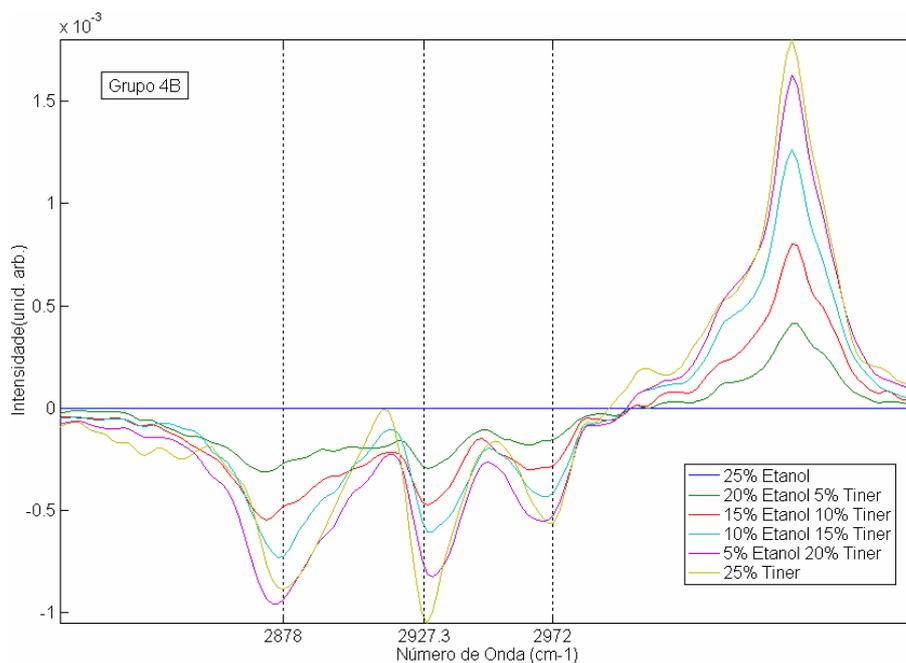


FIGURA 6.2.54—Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 2800-3100 cm^{-1} .

Quando adicionamos 5% de Tiner à mistura, aumentamos o teor de aromáticos em 3,6% (considerando um teor constante de Gasolina A) e diminuimos o teor de Etanol em 5% menos 1,06%.

A identificação da adulteração da Gasolina por Tiner pode ser feita observando o comportamento das bandas Raman correspondentes à presença de Etanol e de aromáticos, respectivamente. No intervalo espectral entre 40-1800 cm^{-1} , podemos observar o comportamento da intensidade de diversos modos do Etanol e de aromáticos na mistura. No intervalo espectral entre 2800-3100 cm^{-1} , podemos observar a variação do modo em 3055 cm^{-1} devido a presença de aromáticos no Tiner. O comportamento do espectro da amostra do Grupo 3B, com 25% de Tiner, quando comparado ao espectro da amostra do Grupo 1B, com 25% de Etanol, revela que a diferença na influência das bandas Raman dos compostos Etanol e Tiner sobre os modos da matriz Gasolina A, deve ser levada em consideração ao comparar amostras do Grupo 1B com amostras do Grupo 3B.

Nas FIGURAS 6.2.55 a 6.2.58, apresentamos os espectros síncronos e assíncronos 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos para os espectros dinâmicos das FIGURAS 6.2.53 e 6.2.54, nos intervalos espectrais entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2800-3100 cm^{-1} , sem correção de linha de base. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} (N_{Atotal}) e utilizamos como referência o espectro da amostra com 75% de Gasolina, 25% de Etanol e 0% de Tiner. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de bandas Raman observadas no espectro do Tiner.

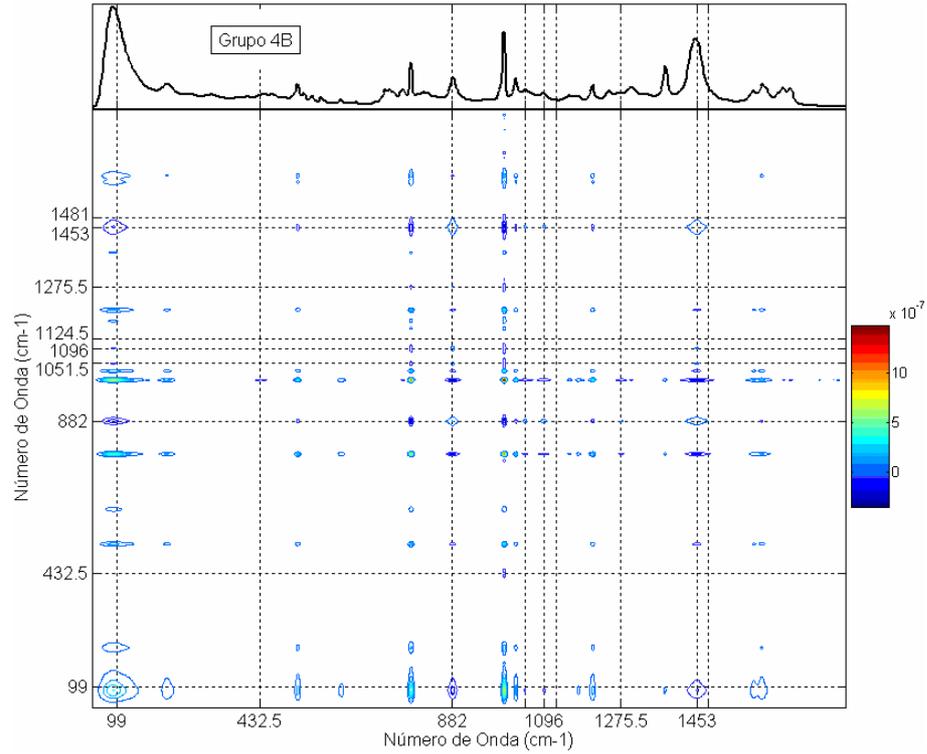


FIGURA 6.2.55– Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 40-1800cm⁻¹.

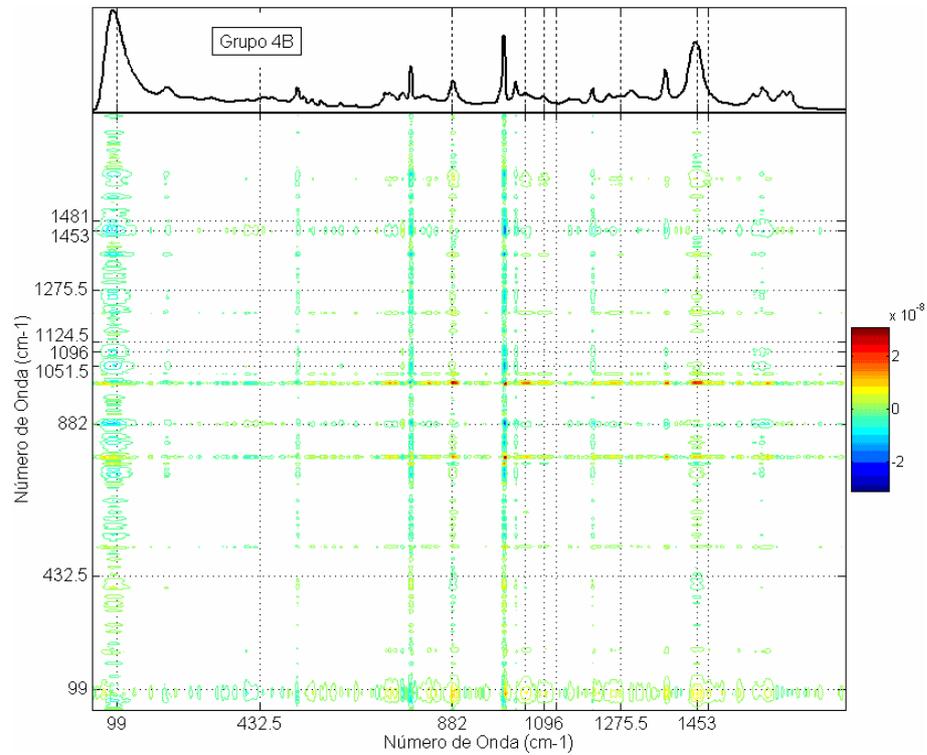


FIGURA 6.2.56 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 40-1800cm⁻¹.

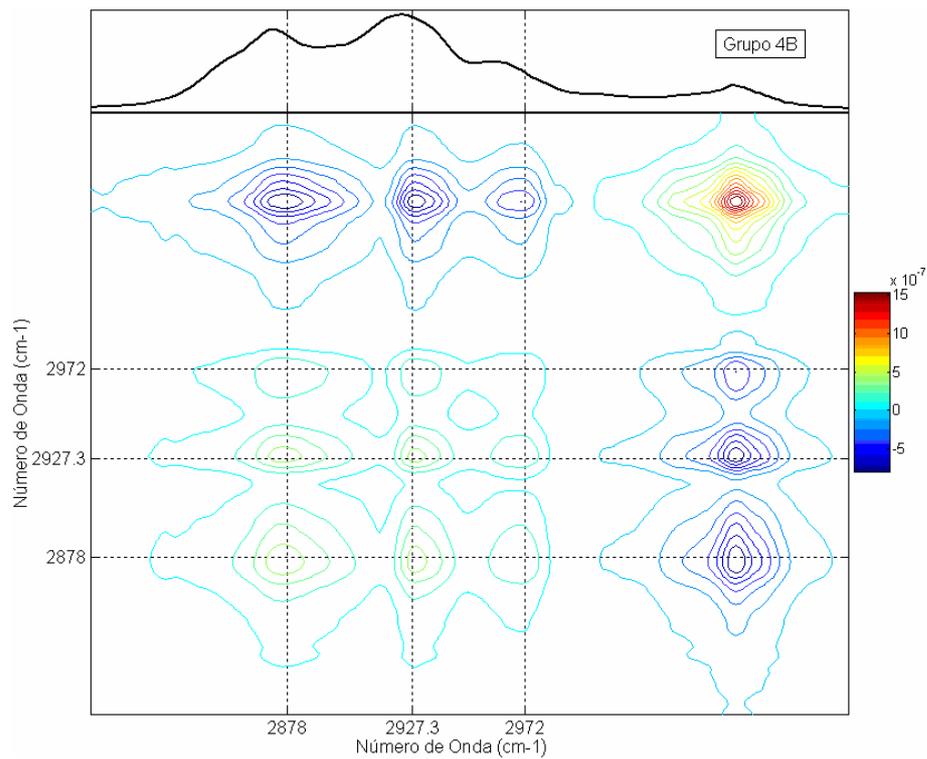


FIGURA 6.2.57 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 2800-3100 cm^{-1} .

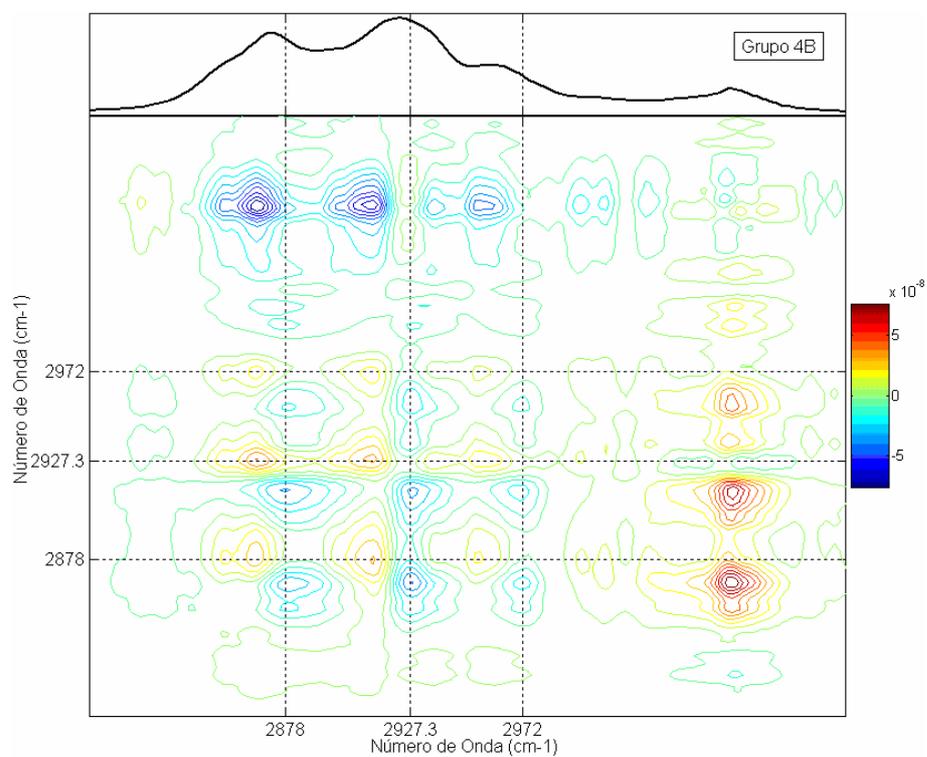


FIGURA 6.2.58 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner (Grupo 4B), entre 2800-3100 cm^{-1} .

A correlação síncrona negativa entre diferentes modos do Etanol e de aromáticos pode ser claramente observada nestas figuras.

Na FIGURA 6.2.59, apresentamos a curva de calibração das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de Tiner (teor de Etanol), no intervalo espectral entre $860-905\text{cm}^{-1}$, com 75% de Gasolina A, para as amostras dos Grupo 4B. A curva linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99468$ e de correlação $R=0,99734$.

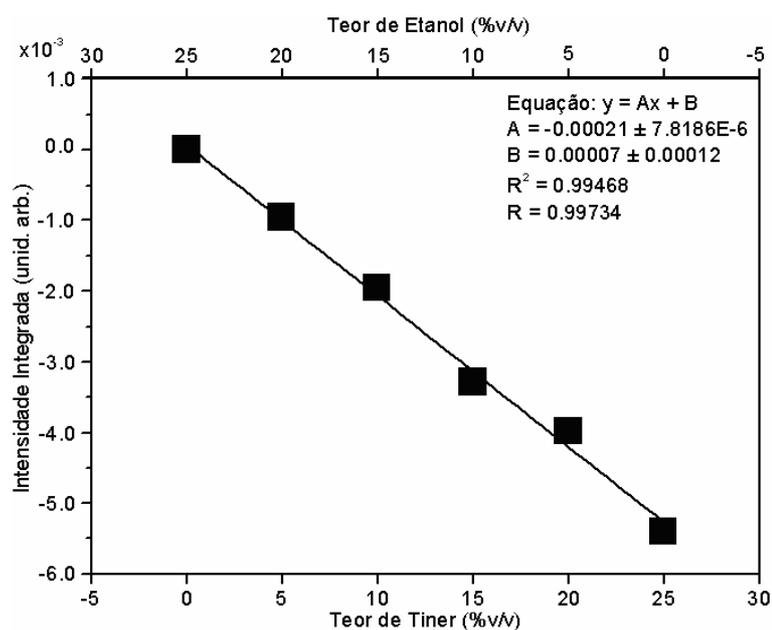


FIGURA 6.2.59 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Tiner (teor de Etanol) nas misturas do Grupo 4B, com 75% de Gasolina A, entre $860-905\text{cm}^{-1}$.

Na FIGURA 6.2.60, apresentamos a curva de calibração das intensidades integradas das bandas Raman no intervalo espectral entre $860-905\text{cm}^{-1}$ em função do teor total de Etanol, considerando a presença de 21,2% de Etanol no Tiner, para as amostras dos Grupo 1B, 3B e 4B. A curva linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99015$ e de correlação $R=0,99506$.

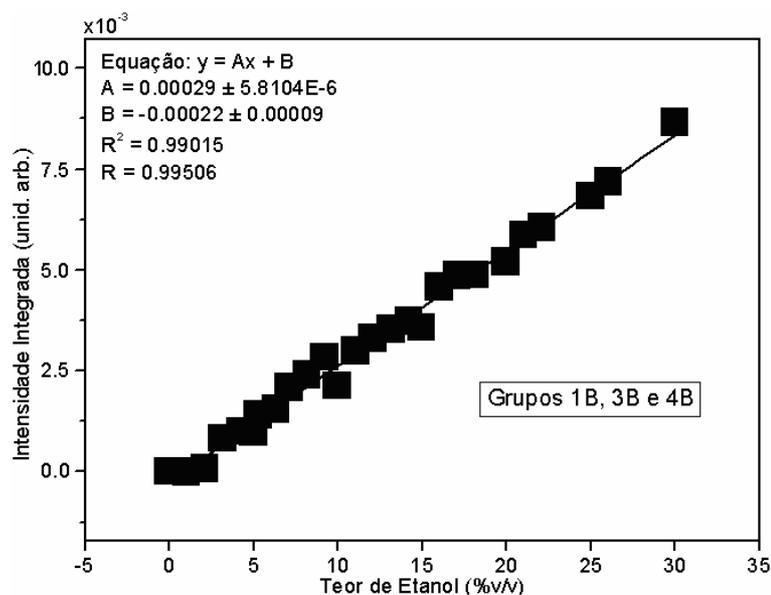


FIGURA 6.2.60 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman do Etanol em função do teor total de Etanol nas misturas dos Grupos 1B, 3B e 4B, entre 860-905 cm^{-1} .

6.2.4 Espectros FT-Raman de Gasolinas Automotivas Adulteradas com Aguarrrás.

Utilizamos o solvente comercial Aguarrrás para simular a adulteração da Gasolina por compostos alifáticos, pois, trata-se de um solvente alifático caracterizado pelo baixo teor de aromáticos. A análise de Cromatografia¹⁰ realizada no Aguarrrás indicou que ele contém somente 1,2% de aromáticos. Devido à semelhança de sua composição química com a da Gasolina A, pode ser usado em sua adulteração, substituindo diretamente o teor de Gasolina A. As técnicas clássicas¹² não são conclusivas quanto à identificação deste tipo de adulteração.

As amostras do Grupo 5B são formadas por misturas de Gasolina A e Aguarrrás, variando as concentrações de Aguarrrás entre 0-50%, em intervalos de 5% (ver secção 5.1).

Na TABELA 6.5, apresentamos as posições, as respectivas classificações tentativas das bandas Raman observadas no espectro do Aguarrrás estudado⁷⁹ e uma relação das diferentes classes de hidrocarbonetos com bandas Raman características nestas posições.

TABELA 6.5 – Posição e classificação dos modos Raman observados no espectro do Agurrás estudado, entre 40-1800cm⁻¹ e entre 2500-3500cm⁻¹.

AGUARRÁS Número de Onda (cm ⁻¹)	VIBRAÇÃO	COMPOSTOS
90,0	Torsão do CH ₃	n-Parafínicos
212,5 228,0 250,0 268,5 282,0 299,0 310,5 319,0 342,5 353,0 363,0 376,5 386,0 406,0 413,0 421,5 444,5 468,5 493,0 513,0 526,0 537,5 554,0 575,0 588,0 604,0	Estiramento do esqueleto CC	n-Parafínicos
620,5	Dobramento do anel	Aromáticos Monocíclicos
639,5 656,5 684,0 717,0 746,0	Estiramento simétrico do esqueleto	Iso-Parafínicos
725,5 736,0 767,0 794,0	Vibração do anel	Aromáticos Monocíclicos
805,0 821,0	Estiramento do esqueleto	Iso-Parafínicos
843,5 871,0 892,5 922,5 935,5	Estiramento do esqueleto CC	n- Parafínicos
1001,5	Respiração triangular do anel	Aromáticos Monocíclicos
1032,0	Dobramento do CH no plano	Aromáticos Monocíclicos
957,0 972,5 987,0 1043,0 1060,0 1078,0 1095,0 1109,0 1123,5 1135,5 1145,0 1161,0	Estiramentos do CC	n- Parafínicos
1183,5 1205,0	Vibração do C ₆ H ₅ -C	Aromáticos Monocíclicos
1271,5	Estiramento do anel	Naftênicos
1271,5 1301,5	Dobramento tipo <i>twist</i> e <i>rock</i> do CH ₂	n- Parafínicos
1325,0 1351,0	Dobramento do CH	Iso-Parafínicos
1379,5	Dobramento simétrica do CH ₃	n-Parafínicos
	Estiramento do anel	Aromáticos Bicíclicos
1446,0 1457,0	Dobramentos do CH ₂ e/ou do CH ₃	n- Parafínicos
1583,0 1610,0 1619,0	Estiramento do anel	Aromáticos
	Estiramento C=C	Olefínicos
2725,0 2761,5	Não identificado	Não Identificado
2853,0 2870,5 2928,0 2956,0	Estiramento simétrico do CH ₂ e/ou CH ₃	Parafínicos
	Estiramento anti-simétrico do CH ₂ e/ou CH ₃	
3043,0 3056,0	Estiramento do CH	Aromáticos
		Olefínicos

Nas FIGURAS 6.2.61 e 6.2.62, apresentamos a comparação entre os espectros FT-Raman da Gasolina A e do Aguarrás estudados, nos intervalos espectrais entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2500-3500 cm^{-1} , respectivamente. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} (N_{Atotal}). Algumas bandas Raman características da Gasolina A e do Aguarrás, importantes para diferenciá-los em um mistura, são indicadas por setas.

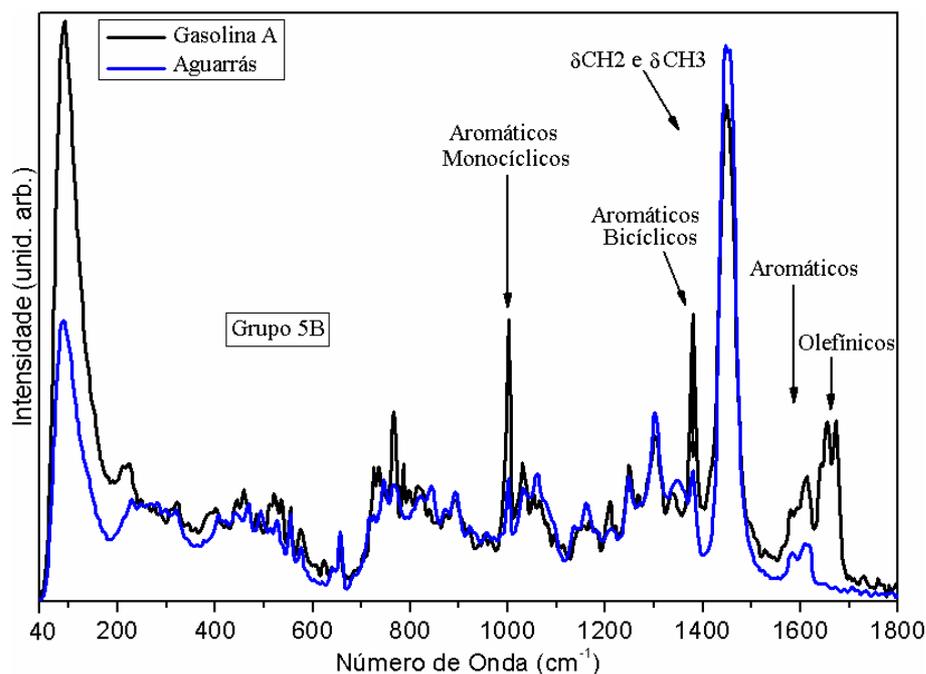


FIGURA 6.2.61 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Aguarrás (Grupo 5B), entre 40-1800 cm^{-1} .

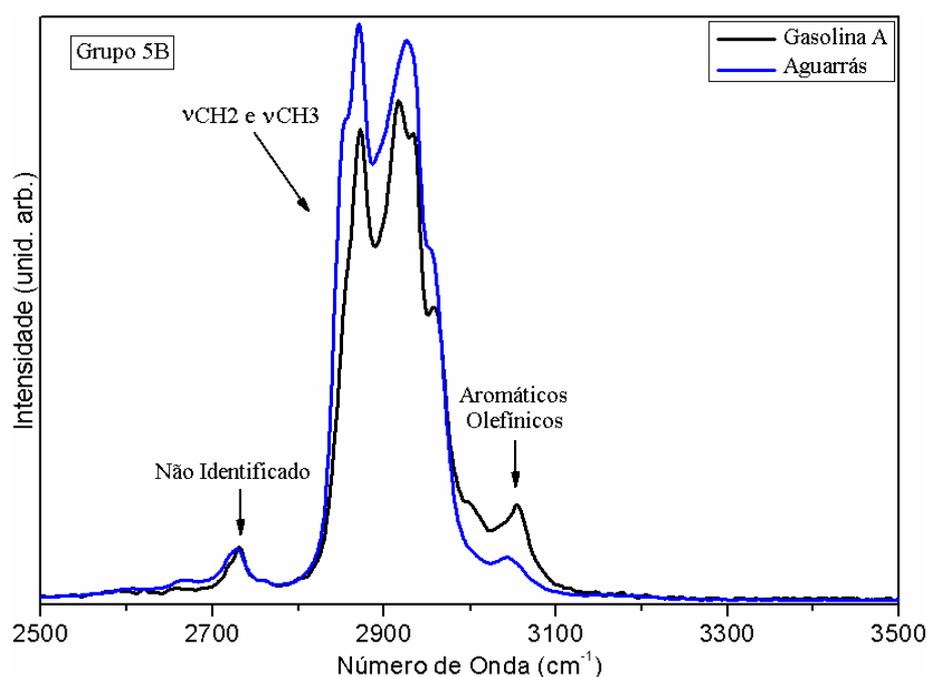


FIGURA 6.2.62 – Espectros FT-Raman da Gasolina A e do Aguarrás (Grupo 5B), entre 2500-3500 cm^{-1} .

A diferenciação entre modos da Gasolina A e modos do Aguarrás ocorrem nas regiões características da presença de compostos aromáticos e parafínicos (os Hidrocarbonetos presentes no Aguarrás apresentam número de Carbonos entre C_8-C_{12}). Ao substituir Aguarrás por Gasolina A, diminuimos o teor de aromáticos e trocamos um tipo de composto Parafínico por outro.

Aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada ao espectro dinâmico das amostras do Grupo 5B, organizadas no sentido do aumento do teor de Aguarrás (diminuição de Gasolina A) na mistura.

Nas FIGURAS 6.2.63 e 6.2.64, apresentamos os espectros dinâmicos para as amostras no Grupo 5B, nos intervalos espectrais entre $40-1800\text{cm}^{-1}$ e entre $2800-3150\text{cm}^{-1}$. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre $40-3500\text{cm}^{-1}$ (N_{Atotal}) e utilizamos o espectro da Gasolina como referência. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de algumas bandas Raman observadas no espectro do Aguarrás.

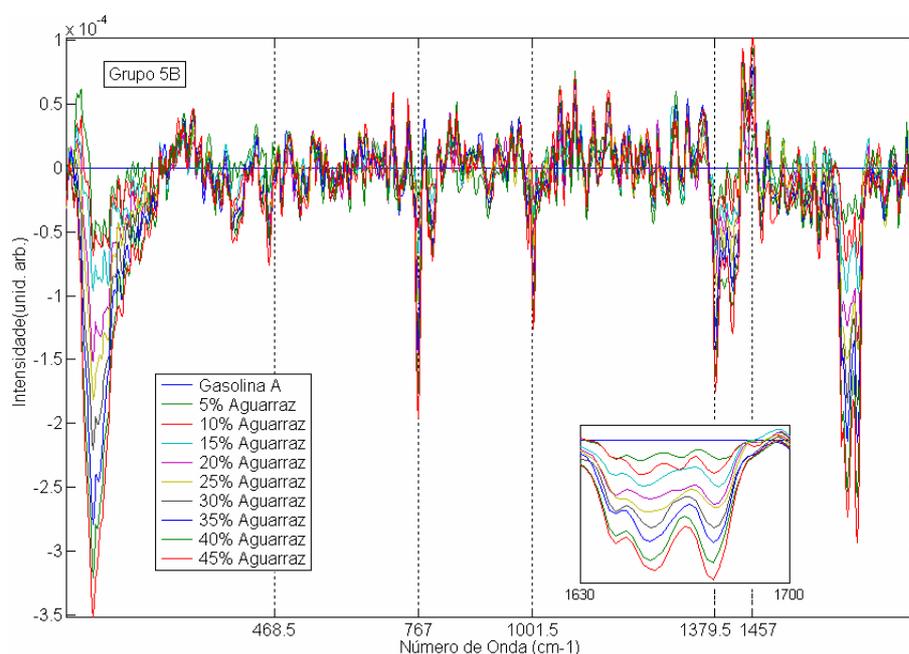


FIGURA 6.2.63 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Aguarrás (Grupo 5B), entre $40-1800\text{cm}^{-1}$.
Detalhe: intervalo espectral entre $1630-1700\text{cm}^{-1}$.

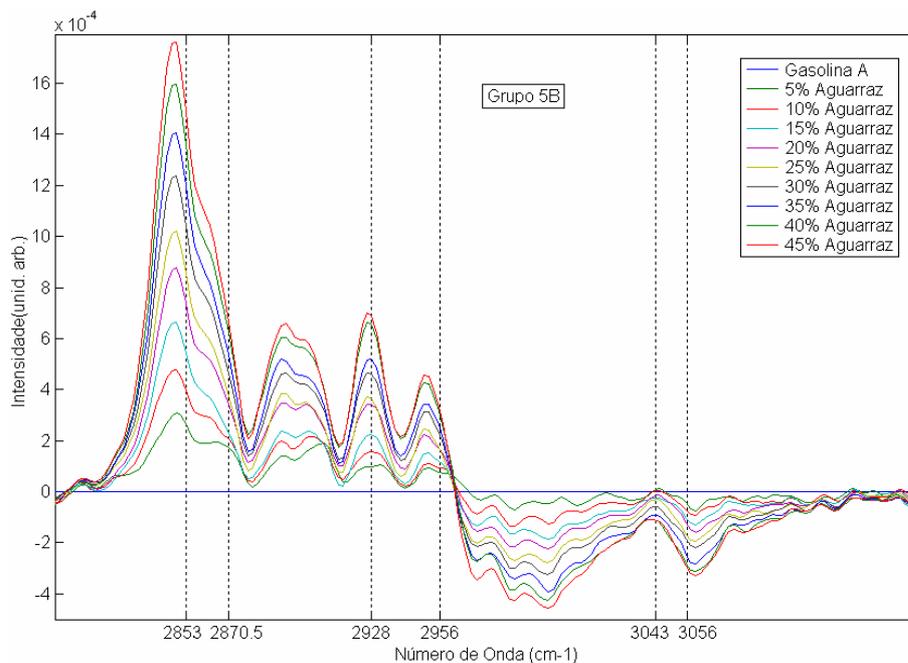


FIGURA 6.2.64 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A e Aguarraz (Grupo 5B), entre 2800-3150 cm^{-1} .

A observação dos espectros dinâmicos nos permite identificar qualitativamente as mudanças nos espectros, mesmo para um acréscimo de apenas 5% de Aguarraz na Gasolina A, apesar da semelhança entre os espectros da Gasolina A e do Aguarraz.

Nas FIGURAS 6.2.65 a 6.2.70, apresentamos os espectros síncronos e assíncronos 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos para os espectros dinâmicos das amostras no Grupo 5B, nos intervalos espectrais entre 700-1200 cm^{-1} ; 1365-1500 cm^{-1} e 2800-3150 cm^{-1} , sem correção de linha de base. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} (N_{Atotal}) e utilizamos o espectro da Gasolina A como referência.

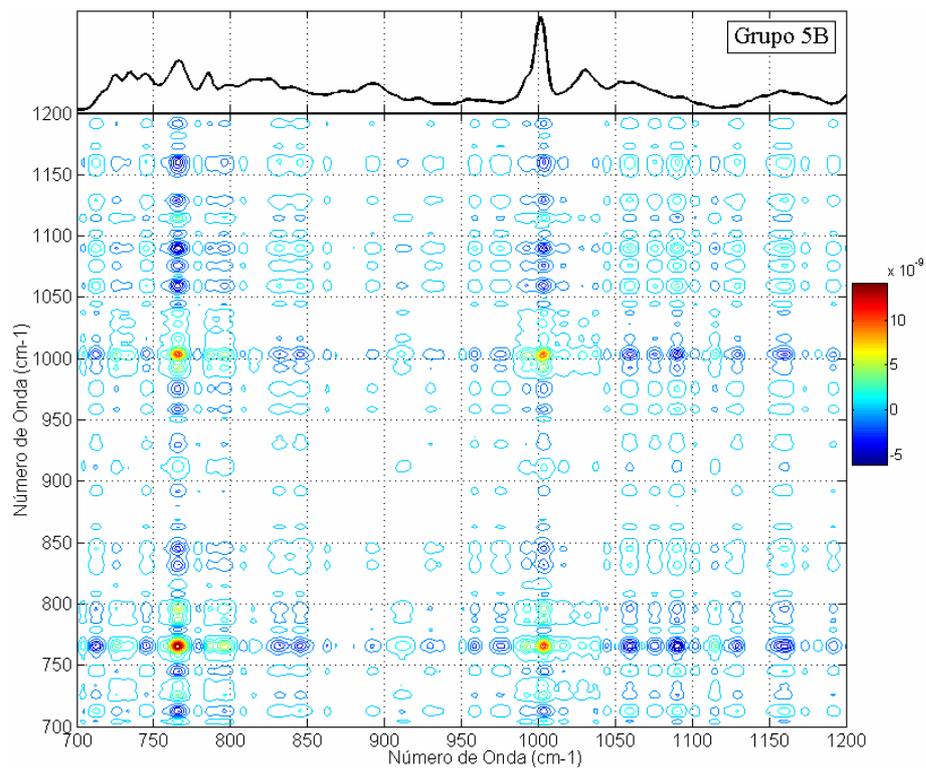


FIGURA 6.2.65 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguardiente para as amostras do Grupo 5B, entre 700-1200 cm^{-1} .

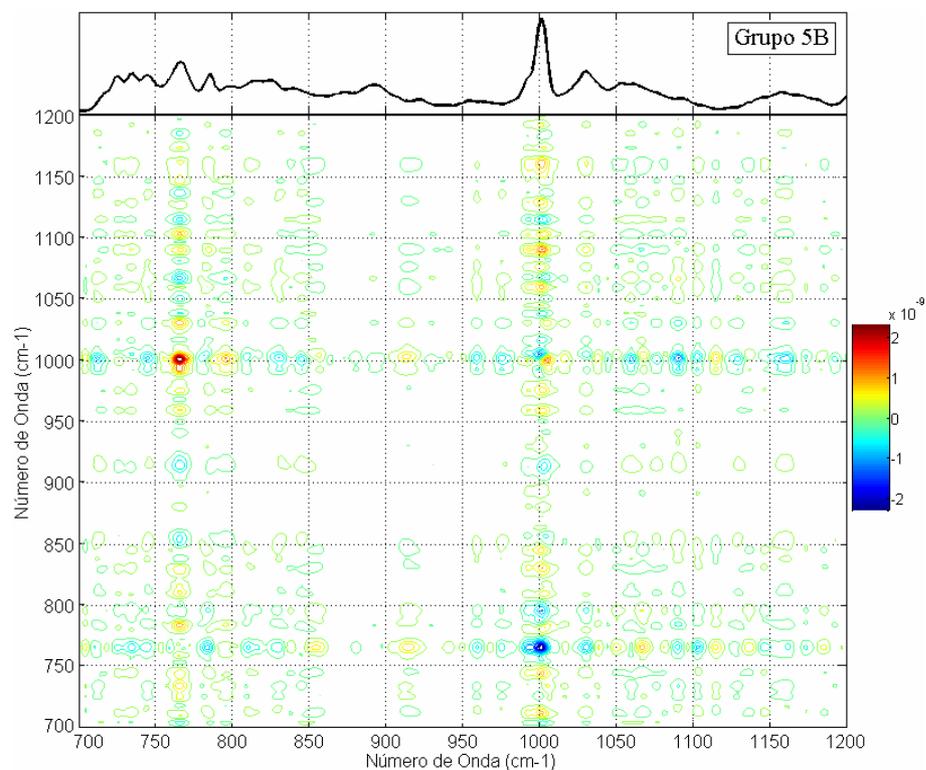


FIGURA 6.2.66 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguardiente para as amostras do Grupo 5B, entre 700-1200 cm^{-1} .

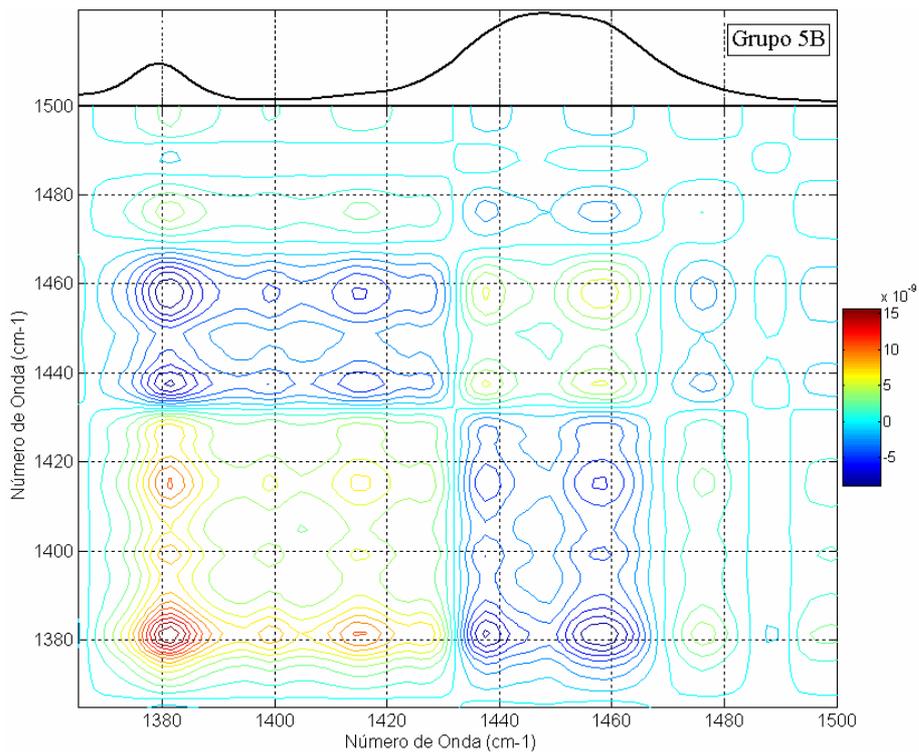


FIGURA 6.2.67 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguardi s para as amostras do Grupo 5B, entre 1365-1500cm⁻¹.

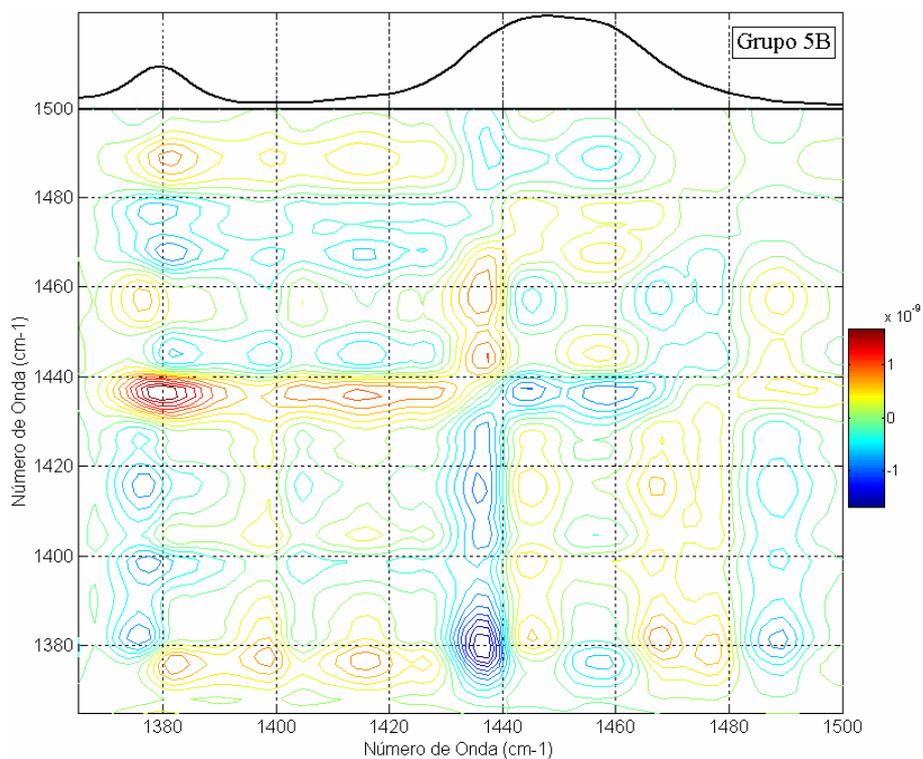


FIGURA 6.2.68 – Espectro Ass ncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguardi s para as amostras do Grupo 5B, entre 1365-1500cm⁻¹.

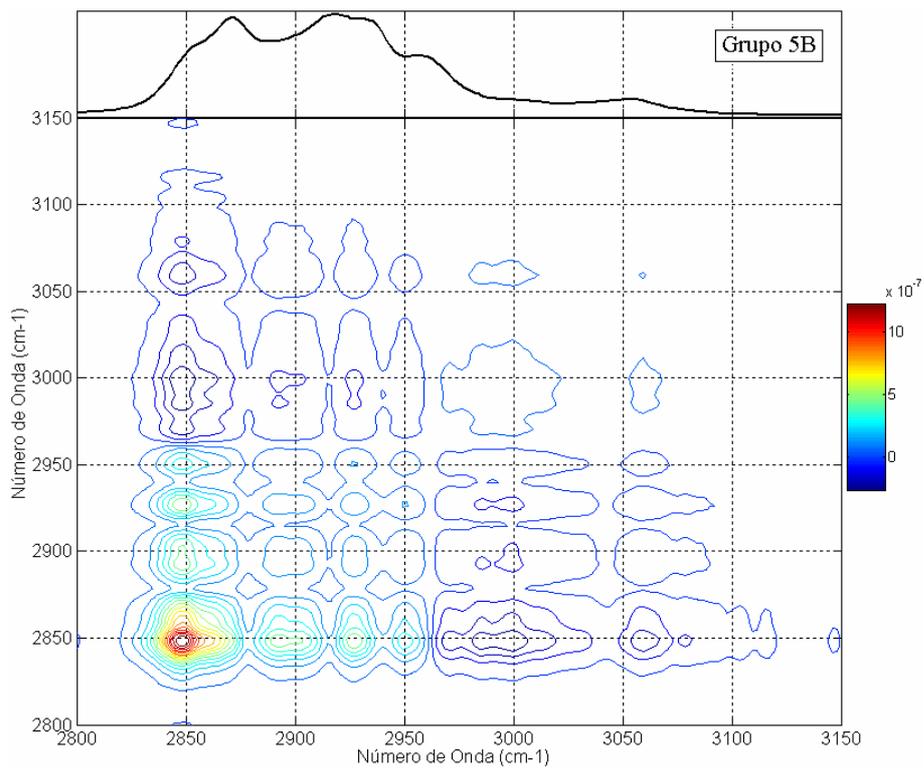


FIGURA 6.2.69 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguarrás para as amostras do Grupo 5B, entre 2800-3150 cm^{-1} .

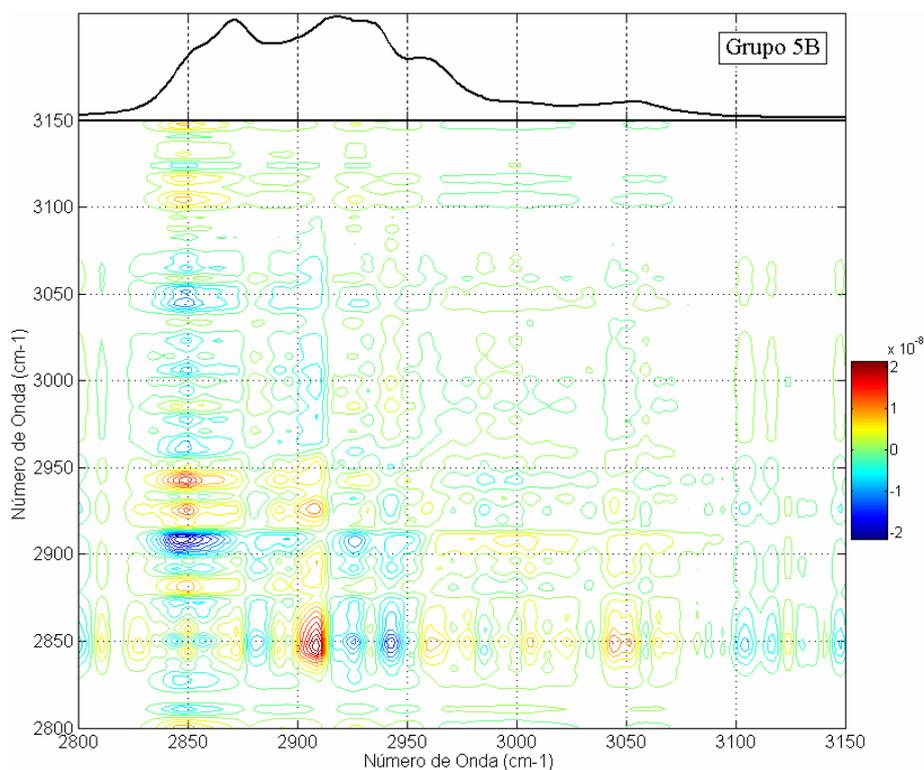


FIGURA 6.2.70 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A e Aguarrás para as amostras do Grupo 5B, entre 2800-3150 cm^{-1} .

A aplicação do método de Correlação 2D Generalizada se apresentou como uma ferramenta poderosa no estudo da mistura de Gasolina A e Aguarrás, pois, possibilita identificar a correlação entre modos devido a aromáticos e a parafínicos. Para isto, deve-se realizar os cálculos entre intervalos espectrais nos quais se conhece a natureza de pelo menos um dos modos e pelo sinal da correlação identifica-se a possível natureza de um modo desconhecido. Entre $700\text{-}1200\text{cm}^{-1}$, os autopicos mais intensos correspondem aos modos em 767cm^{-1} e 1001.5cm^{-1} no espectro do Aguarrás. Os modos que apresentam correlação síncrona positiva com estes e que estejam presentes em ambos os espectros do Aguarrás e Gasolina A devem ser modos devido a presença de aromáticos. Entre $1365\text{-}1500\text{cm}^{-1}$, no espectro síncrono, os modos em 1446.0cm^{-1} e 1457.0cm^{-1} no Aguarrás e presentes também na Gasolina A são identificados individualmente, bem como a correlação deles com os outros modos nesta região; e, no espectro assíncrono, são resolvidos em três modos assíncronos. Entre $2800\text{-}3150\text{cm}^{-1}$, é resolvida a correlação síncrona entre modos devido a parafínicos e aromáticos.

Na FIGURA 6.2.71, apresentamos a curva de calibração das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de Aguarrás nas misturas do Grupo 5B, no intervalo espectral entre $1630\text{-}1700\text{cm}^{-1}$, no qual se encontram bandas Raman devido a presença de olefínicos. A curva linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99638$ e de correlação $R=0,99819$.

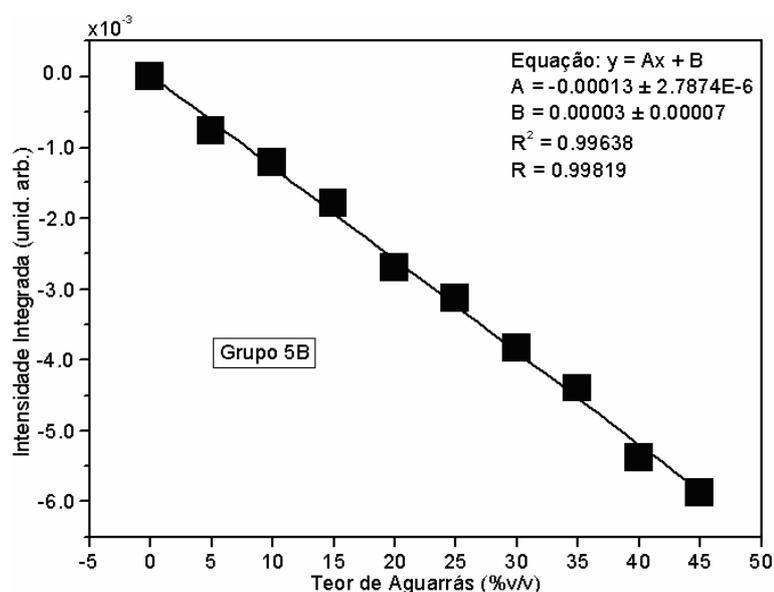


FIGURA 6.2.71 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Aguarrás nas misturas do Grupo 5B, entre $1630\text{-}1700\text{cm}^{-1}$.

Na FIGURA 6.2.72, apresentamos a curva de calibração das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de Aguarrás nas misturas do Grupo 5B, no intervalo espectral entre $2815\text{-}2880\text{cm}^{-1}$, no qual se encontram bandas Raman devido a presença de parafínicos em 2853cm^{-1} e 2870.5cm^{-1} . A curva linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99525$ e de correlação $R=0,99762$.

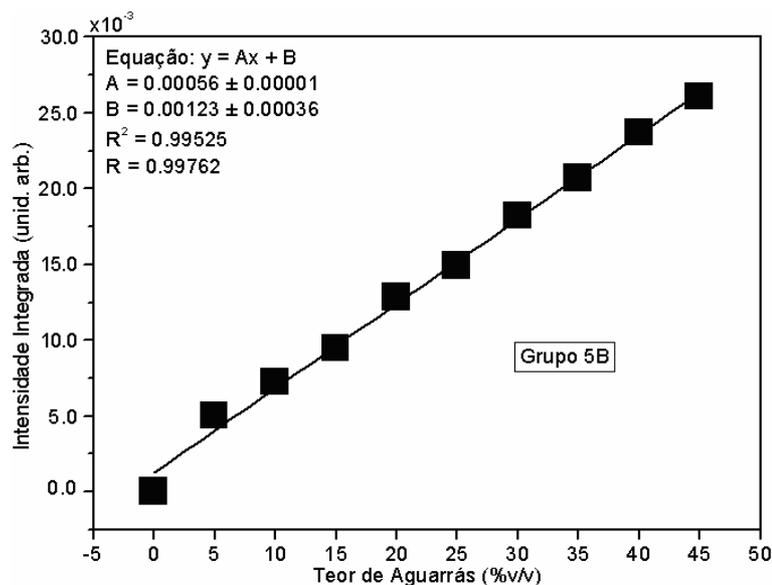


FIGURA 6.2.72 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Aguarrás nas misturas do Grupo 5B, entre $2815\text{-}2880\text{cm}^{-1}$.

Na FIGURA 6.2.73, apresentamos a curva de calibração das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de Aguarrás nas misturas do Grupo 5B, no intervalo espectral entre $3045\text{-}3110\text{cm}^{-1}$, no qual se encontra a banda Raman devido a presença de aromáticos em 3056cm^{-1} no Aguarrás. A curva linear obtida tem coeficientes de determinação $R^2=0,99234$ e de correlação $R=0,99616$.

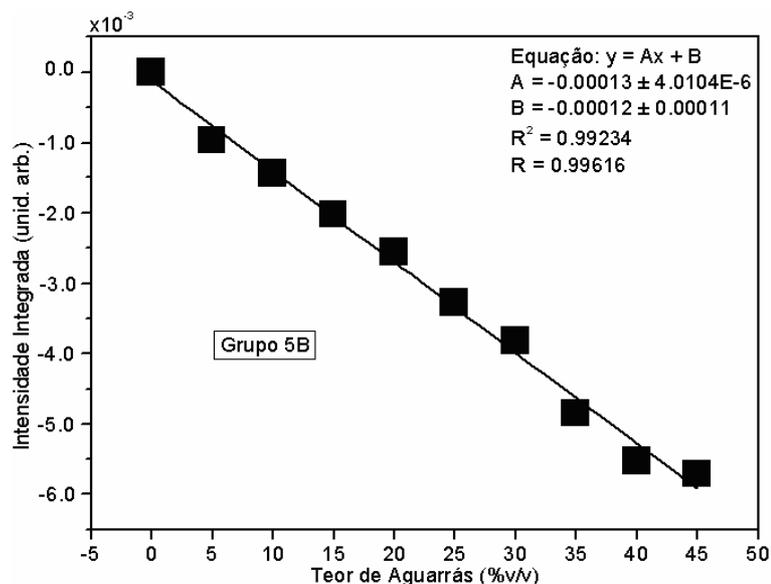


FIGURA 6.2.73 – Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Aguarrás nas misturas do Grupo 5B, entre 3045-3110cm⁻¹.

As amostras do Grupo 6B são formadas por misturas de Gasolina A, Aguarrás e Etanol, variando as concentrações de Aguarrás entre 0-20%, em intervalos de 5% (vide secção 5.1), para concentrações de 20% e 25% de Etanol.

Nas FIGURAS 6.2.74 e 6.2.75, apresentamos a comparação dos espectros FT-Raman do Aguarrás e do Etanol, nos intervalos espectrais entre 40-1800cm⁻¹ e 2500-3500cm⁻¹, respectivamente. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500cm⁻¹ (NA_{total}). Algumas bandas Raman características do Aguarrás e do Etanol, que podem ser importantes para diferenciá-los em um mistura, são indicadas por setas.

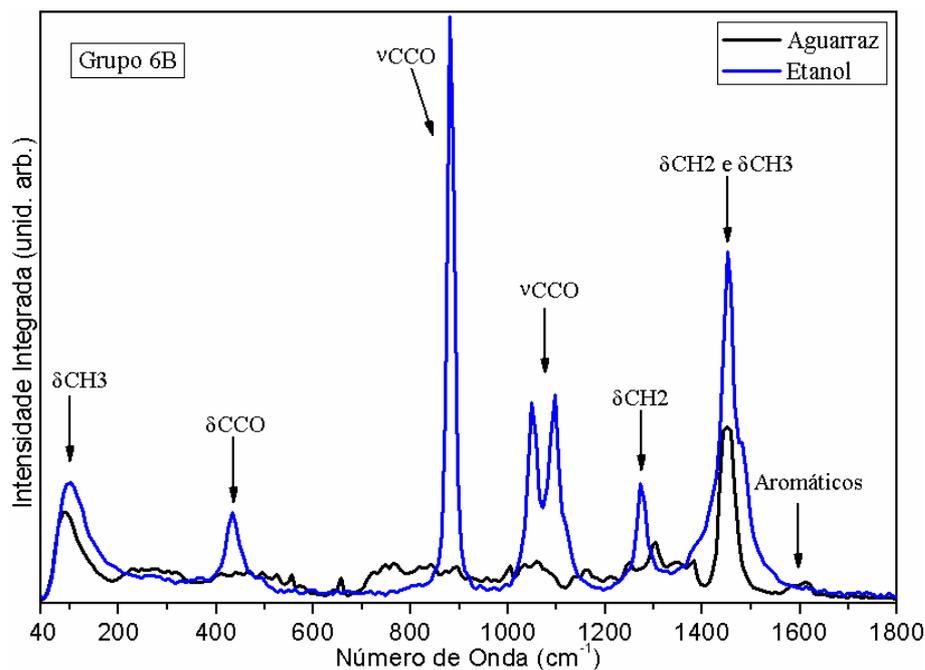


FIGURA 6.2.74 – Espectros FT-Raman do Aguarraz e do Etanol (Grupo 6B), entre 40-1800 cm^{-1} .

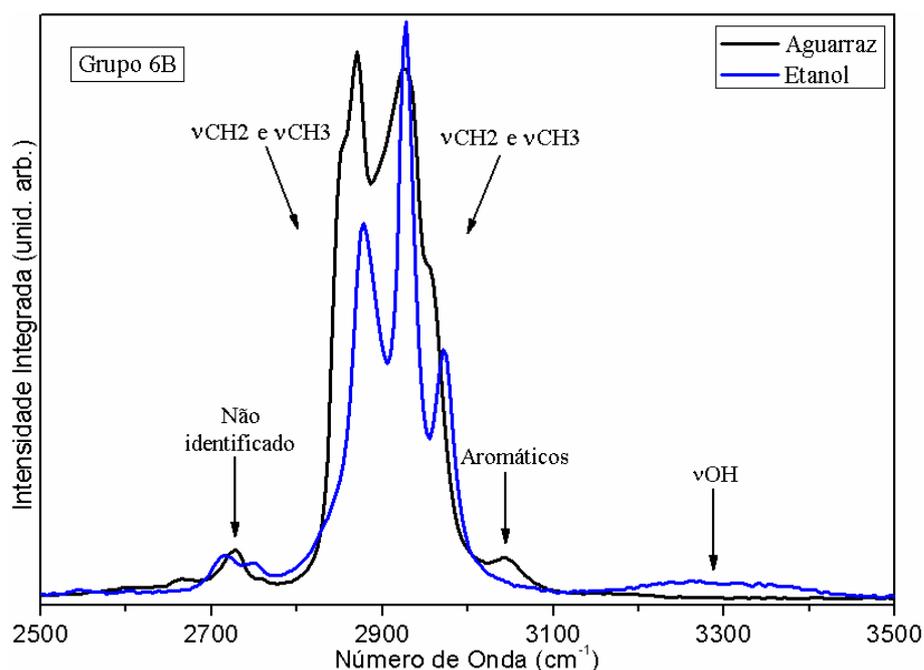


FIGURA 6.2.75 – Espectros FT-Raman do Aguarraz e do Etanol (Grupo 6B), entre 2500-3500 cm^{-1} .

Devido as semelhanças entre os espectros do Aguarraz e da Gasolina A, a comparação entre o espectro do Etanol e do Aguarraz tem as mesmas características observadas na comparação com o espectro da Gasolina A (vide FIGURAS 6.2.3 a 6.2.6). As bandas Raman do Etanol são bem distintas das bandas do Aguarraz, mais do que o observado com respeito ao espectro da Gasolina A. A presença de Aguarraz poderá ser identificada

pelas diferenças do seu espectro com respeito ao espectro da Gasolina A.

Aplicamos o método de Correlação 2D Generalizada ao espectro dinâmico deste grupo de amostras, organizados no sentido do aumento do teor de Aguarrás (diminuição de Gasolina A) na mistura, mantendo o teor de Etanol constante (20% ou 25%).

Nas FIGURAS 6.2.76 e 6.2.77, apresentamos os espectros dinâmicos para as amostras no Grupo 6B com 20% de Etanol, nos intervalos espectrais entre 40-1800 cm^{-1} e entre 2800-3150 cm^{-1} , sem correção de linha de base. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} (NAtotal) e utilizamos como referência os espectros das amostras com 80% de Gasolina A, 20% de Etanol e 0% de Aguarrás. As linhas verticais tracejadas indicam a posição de algumas bandas Raman observadas no espectro do Aguarrás e do Etanol.

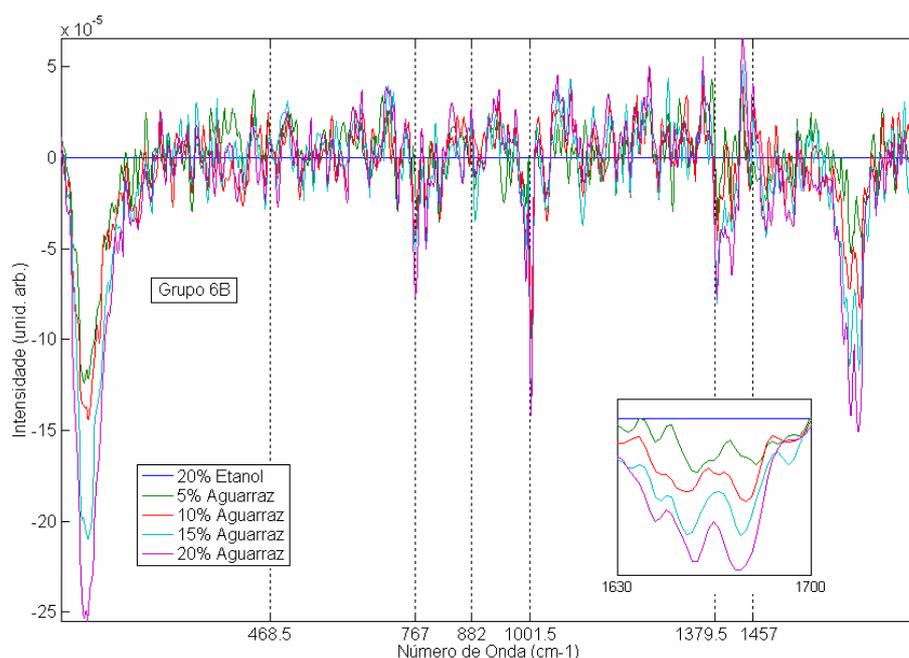


FIGURA 6.2.76 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A, Etanol (20%) e Aguarrás (Grupo 6B), entre 40-1800 cm^{-1} . Detalhe: intervalo espectral entre 1630-1700 cm^{-1} .

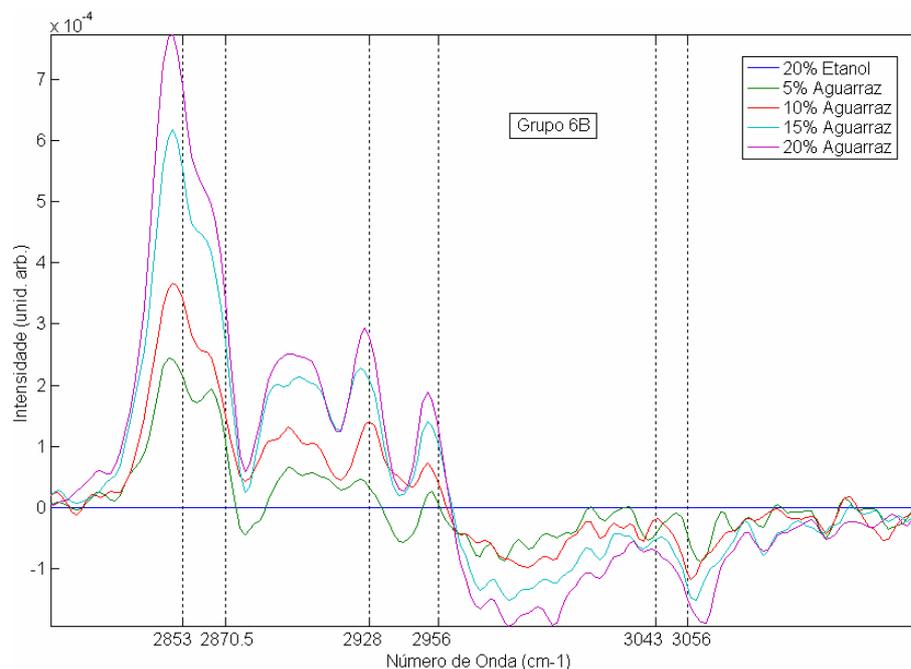


FIGURA 6.2.77 – Espectro Dinâmico. Misturas de Gasolina A, Etanol (20%) e Aguarraz (Grupo 6B), entre 2800-3150 cm^{-1} .

Embora o teor de Etanol seja mantido constante, devido à sobreposição de modos do Etanol por modos da Gasolina A e do Aguarraz, podem-se observar diferenças nas intensidades dos mesmos quando ocorre substituição de Gasolina A por Aguarraz. Estas diferenças dependem de como o Aguarraz se difere da Gasolina A na região do modo do Etanol e fornecem um indicativo da adulteração.

Nas FIGURAS 6.2.78 e 6.2.79, apresentamos os espectros síncronos e assíncronos 2D (o espectro médio é apresentado ao topo) obtidos para os espectros dinâmicos das amostras no Grupo 6B com 20% de Etanol, no intervalo espectral entre 1365-1500 cm^{-1} , sem correção de linha de base. Cada espectro FT-Raman foi normalizado por sua respectiva intensidade integrada total entre 40-3500 cm^{-1} ($N_{\text{A total}}$) e utilizamos como referência os espectros das amostras com 80% de Gasolina A, 20% de Etanol e 0% de Aguarraz, respectivamente.

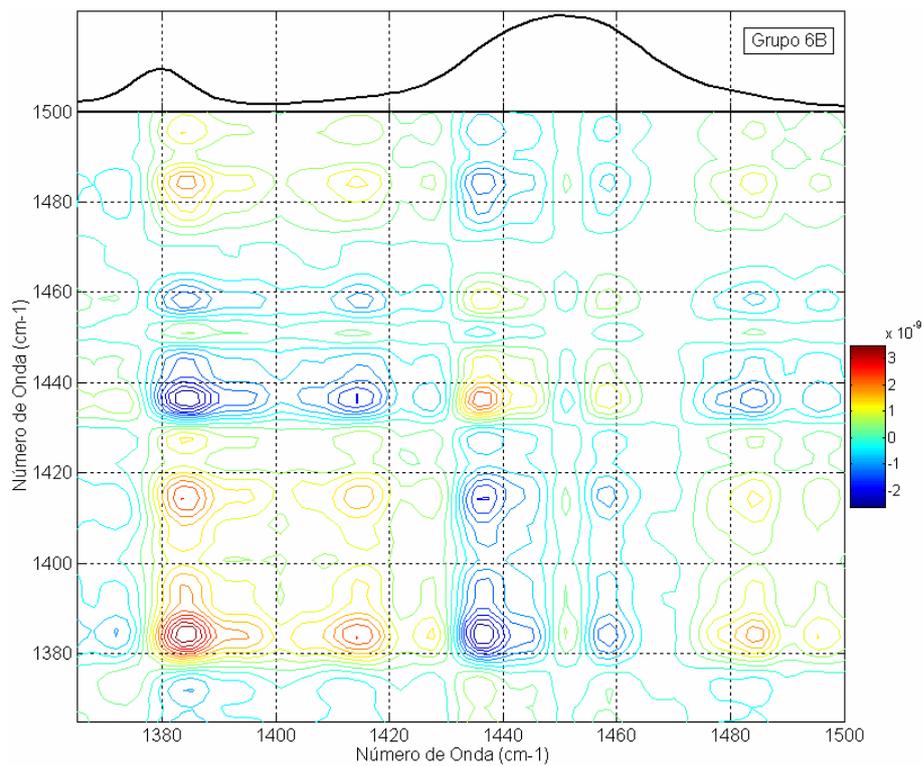


FIGURA 6.2.78 – Espectro Síncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol (20%) e Agarrás (Grupo 6B), entre $1365\text{-}1500\text{cm}^{-1}$.

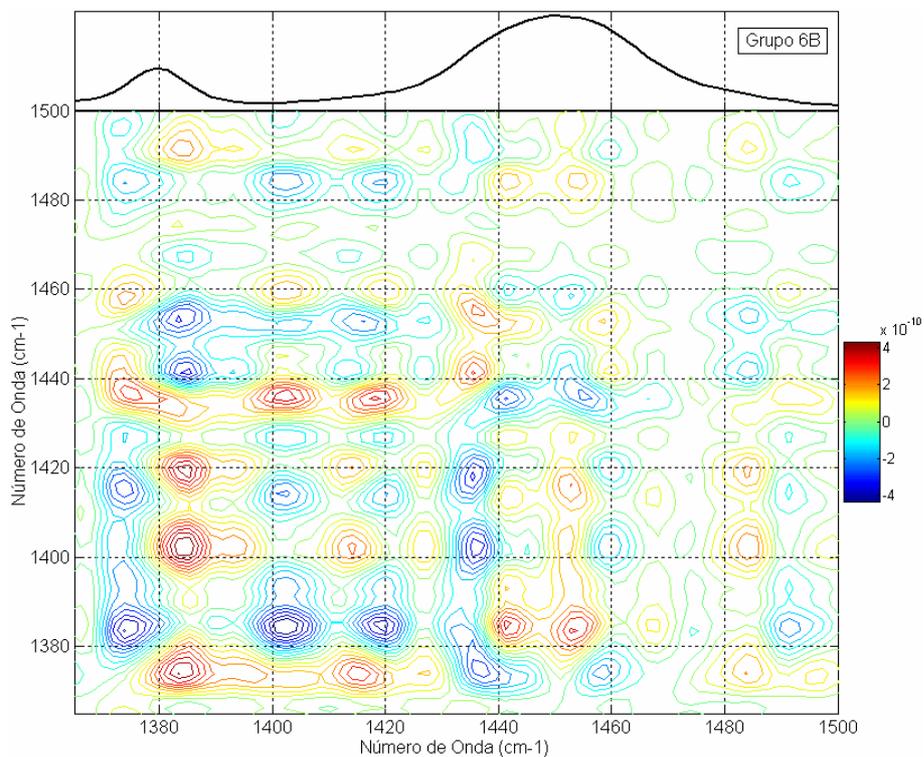


FIGURA 6.2.79 – Espectro Assíncrono 2D. Misturas de Gasolina A, Etanol (20%) e Agarrás (Grupo 6B), entre $1365\text{-}1500\text{cm}^{-1}$.

Ao comparar estas figuras com as FIGURAS 6.2.67 e 6.2.68, apresentadas anteriormente, observamos que a presença de Etanol melhora a resolução da correlação entre as bandas Raman da Gasolina A e do Aguarrás.

Na FIGURA 6.2.80, apresentamos a variação das intensidades integradas em função da concentração de Aguarrás (Gasolina A) com 20% e 25% de Etanol nas misturas do Grupo 6B, no intervalo espectral entre 1630-1700 cm^{-1} . O espectro da Gasolina A foi tomado como referência. As curvas variam de acordo com o teor total de Gasolina A e Aguarrás na amostra (80% e 75%) e dependem de como a substituição de Gasolina A por Aguarrás influencia as bandas Raman neste intervalo espectral. As curvas lineares obtidas têm coeficientes de determinação $R^2=0,99383$ e $R^2=0,99441$, para amostras com 20% e com 25% de Etanol, respectivamente.

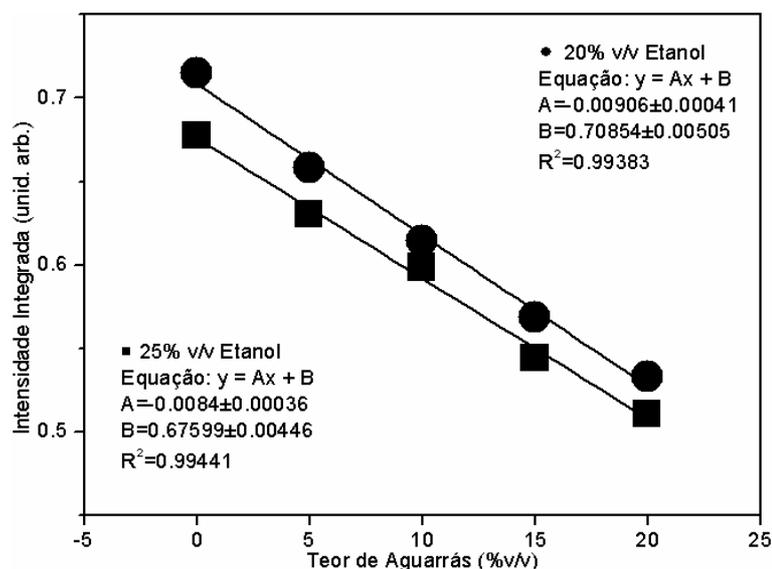


FIGURA 6.2.80: Curva de Calibração: Variação da intensidade integrada das bandas Raman em função do teor de Aguarrás, com 20% e 25% de Etanol nas misturas do Grupo 6B, entre 1630-1700 cm^{-1} .

Para todos os sistemas estudados, sempre é possível comparar o espectro da amostra cuja composição se deseja verificar com o espectro da amostra padrão. Os espectros dinâmicos fornecem uma comparação relativa a um espectro de referência, cuja intensidade integrada Raman é tomada como sendo zero. A escolha do espectro de referência dependerá do tipo de informação que se deseja obter.

7 CONCLUSÕES

A espectroscopia FT-Raman combinada à Correlação 2D Generalizada apresenta-se como método alternativo para a realização do controle de qualidade de Gasolinas automotivas diretamente nos postos de combustível e/ou em linhas de produção.

Introduziu-se uma nova metodologia de análise computacional que permite determinar de forma rápida e eficiente, a partir do uso de pequenas regiões dos espectros Raman, a presença e a quantidade dos adulterantes mais comumente encontrados pela fiscalização, Etanol, Metanol, Compostos aromáticos e parafínicos.

Com a aplicação desse método, para verificar a adulteração da Gasolina automotiva, deve-se comparar o espectro da amostra cuja conformidade se deseja verificar com o espectro da amostra padrão, observando as regiões das bandas características nos espectros Raman.

A aplicação do método de Correlação 2D Generalizada aos espectros FT-Raman de Gasolinas automotivas adulteradas permitiu identificar o comportamento das diferentes bandas Raman em função da variação das concentrações de adulterantes nas misturas, fornecendo resultados claros da correlação entre os diferentes modos da Gasolina A e do adulterante, mesmo em intervalos espectrais nos quais ocorrem grande sobreposição dos mesmos. Esse tipo de tratamento técnico utilizando a Correlação 2D é fundamental para a visualização de pequenas regiões do espectro que são sensíveis às mudanças na qualidade do adulterante e de sua concentração na Gasolina.

Os espectros Raman originais, sem a aplicação de um pré-tratamento de correção de linha de base, apresentaram excelentes resultados, mostrando a qualidade dos equipamentos FT-Raman na obtenção dos espectros de Gasolinas automotivas.

A aplicação do procedimento de Normalização como padrão interno de calibração apresenta-se como uma alternativa mais flexível para aplicações em tempo real e mais simples para análise de amostras como a Gasolina automotiva.

A aplicação do Método de Correlação 2D Generalizada aos espectros FT-Raman aos diferentes sistemas de Gasolina A com adulterante foi interpretada segundo a influência da correção de linha de base, da normalização dos espectros Raman e do espectro de referência escolhido. As diferentes regiões espectrais dos sistemas são influenciadas de forma semelhante pelos diferentes procedimentos de pré-tratamento e a combinação destes influencia de forma diferente uma mesma região.

As curvas de calibração obtidas podem ser usadas para quantificar o teor de

adulterante na Gasolina automotiva. O comportamento da variação das intensidades integradas das bandas Raman em função do teor de adulterante na mistura foi ajustado usando funções quadráticas e lineares. Ambas apresentaram excelentes resultados, sendo que a função linear é mais fácil de ser implementada, sem perda da qualidade no que se refere à concentração do adulterante.

O Etanol é um composto legalmente adicionado à Gasolina, mas cuja concentração é controlada. A comparação entre os espectros Raman da Gasolina A e do Etanol não possibilita a identificação clara das bandas Raman mais sensíveis ao estudo de adulteração, dificultando as análises convencionais. A nova metodologia foi aplicada a misturas de Gasolina A e Etanol e possibilitou a identificação e quantificação da adulteração por Etanol, a partir de 5% deste. Os espectros obtidos com menor resolução espectral apresentaram os melhores resultados, diminuindo o tempo de aquisição dos espectros FT-Raman e reduzindo as dimensões da matriz experimental, resultando em uma diminuição nos custos do equipamento e/ou no tempo para obter as análises. As curvas de calibração lineares obtidas apresentaram coeficiente de correlação maiores do que 0,994%.

As técnicas clássicas de análise não conseguem distinguir a presença de Metanol em misturas com Etanol. A nova metodologia foi aplicada a misturas de Gasolina A e Metanol e a misturas de Gasolina A, Etanol e Metanol e possibilitou distinguir entre a presença de Etanol e Metanol e a identificação e quantificação da adulteração por Metanol, a partir de 5% deste. As curvas de calibração lineares obtidas apresentaram coeficientes de correlação maiores do que 0,995%.

Os Compostos aromáticos fazem parte da constituição da Gasolina, mas sua concentração precisa ser controlada devido à toxicidade dos mesmos e para coibir sonegação de impostos. As técnicas clássicas de análise só conseguem distinguir esse tipo de adulteração quando o teor de Tiner ultrapassa 19,5%. A nova metodologia foi aplicada a misturas de Gasolina A e Tiner e a misturas de Gasolina A, Etanol e Tiner e possibilitou a identificação e quantificação da adulteração simultaneamente por Etanol e Compostos aromáticos, a partir de 5% de Tiner. As curvas de calibração lineares obtidas apresentaram coeficientes de correlação maiores do que 0,995%.

A Gasolina é constituída por grande quantidade de Compostos parafínicos, de tal forma que apresenta-se muito semelhante à Aguarrás. As técnicas clássicas de análise não conseguem distinguir esse tipo de adulteração, nem medir a concentração de Aguarrás adicionado. A nova metodologia foi aplicada a misturas de Gasolina A e Aguarrás e a misturas de Gasolina A, Etanol e Aguarrás e possibilitou a identificação e quantificação da

adulteração por Compostos parafínicos, a partir de 5% de Aguarrás. As curvas de calibração lineares obtidas apresentaram coeficientes de correlação maiores do que 0,996%.

Essa nova metodologia é bem mais robusta do que uma simples análise de espectroscopia Raman clássica, onde as análises dos espectros totais da amostra não são conclusivas. Também apresenta-se de forma vantajosa em comparação às diferentes utilizações de infravermelho e das demais técnicas clássicas de análise que apresentam pouca precisão e elevados custos por análise.

Devido à flexibilidade do processo, este padrão pode ser alterado sempre que necessário, ou seja, é viável ter um padrão para cada distribuidora, ou até mesmo para cada nova produção de Gasolina automotiva da refinaria.

A nova metodologia apresenta-se como método geral de análise independente da mistura a ser analisada e de seus adulterantes, podendo ser aplicada no estudo da qualidade e adulteração em uma infinidade de sistemas tais como óleos combustíveis, biodiesel, lubrificantes, resinas dentárias e para implantes, resinas industriais para cola etc., com repercussão no meio-ambiente, na qualidade do ar e na qualidade de vida nas grandes metrópoles.

A ANP poderá utilizar esse método para fiscalizar e controlar a qualidade dos derivados de petróleo nos postos de revenda de combustíveis e de serviço, em tempo real. O sistema de controle poderia ser ligado em rede possibilitando a esta agência um controle eficaz dentro de uma lógica estatística.

Pode ser usado em refinarias e outras indústrias no controle de qualidade durante os processos de produção e estocagem.

Os métodos estão à disposição da ANP e das refinarias.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo. **Legislação do Setor de Petróleo e Gás**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>>.
- 2 KING, R.W. **Automotive Gasoline: Its Composition and Manufacture – Past, Present and Future**. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology. v. 2, n. 1, p. 9-22, 1992.
- 3 GAUTAM, K.; JIN, XH.; HANSEN, M. **Review of spectrometric techniques for the characterization of crude oil and petroleum products**. Applied Spectroscopy Reviews, v. 33, n. 4, p. 427-443, 1998.
- 4 SANTOS, V.O.; OLIVEIRA, F.C.C.; LIMA, D.G., PETRY, A.C.; GARCIA, E.; SUAREZ, P.A.Z.; RUBIM, J.C. **A comparative study of diesel analysis by FTIR, FTNIR and FT-Raman spectroscopy using PLS and artificial neural network analysis**. Analytica Chimica Acta. v. 547, n. 2, p. 188-196, 2005.
- 5 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo. Portaria ANP nº 309 de 27 de dezembro de 2001 e Regulamento Técnico ANP nº 05/2001. **Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto**. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 28 de dezembro de 2001. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>>.
- 6 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo. **Boletim de Qualidade**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/conheca/boletim.asp>>
- 7 Portaria ANP nº 126, de 8 de agosto de 2002. **Altera a redação dos artigos 3º, 4º, 5º, 6º, 8º, 10º e Regulamento Técnico, inclui o artigo 4º -A, revoga o art. 12 e ratifica os demais dispositivos da Portaria ANP nº 2, de 16 de janeiro de 2002 que estabelece as especificações para comercialização do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto**. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 9 de agosto de 2002. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>>.
- 8 **Golpe definitivo contra a sonegação**. In: Notícias SINDICOM. Ano 1, n. 1, p. 4-5, abril de 2005. Disponível em: <http://www.sindicom.com.br/news/pdf/sindicom_1_1_abril_2005.pdf>.
- 9 **Metanol / Novas Aplicações**. PROSINT QUÍMICA SA. Disponível em: <<http://www.prosint.com.br>>
- 10 ANDRADE, J.B.; KORN, M.G.A.; CADORE, S. **Research on analytical chemistry in Brazil: an overview**. Microchemical Journal. v.77, p.101-106, 2004.

- 11 ALMEIDA, S.Q.; GUIMARÃES, P.R.B.; PONTES, L.A.M.; TEIXEIRA, L.S.G. **Modificações nas Características Físico-Químicas da Gasolina Automotiva Tipo “C” pela Adição de Solvente Thinner.** Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, 2000.
- 12 TEIXEIRA, L.S.G; GUIMARÃES, P.R.B.; PONTES, L.M.; ALMEIDA, S.Q.; ASSIS, J.C.R.; VIANA, R. **Studies on the Effects of Solvents on the Physicochemical Properties of Automotive Gasoline.** In: Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 7th, Marzo 25-28, 2001, Buenos Aires, Argentina. SPE 69587.
- 13 EPSTEIN, P.R.; SELBER, J. **OIL - A Life Cycle Analysis of its Health and Environmental Impacts.** The Center for Health and the Global Environment. Harvard Medical School. March, 2002. Disponível em:
<<http://www.med.harvard.edu/chge/oil.html>>
- 14 **Adulteração de combustíveis desvia R\$ 7 milhões por ano dos cofres municipais em Campinas.** In: Notícias FIC. 2 de março de 2005. Disponível em:
<http://www.ficpetroleo.com.br/noticias.asp?not_codigo=1118>
- 15 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo. Portaria ANP nº 248, de 31 de outubro de 2000. **Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 3/2000 que trata do controle da qualidade do combustível automotivo líquido adquirido pelo Revendedor Varejista para comercialização.** Diário Oficial da União. Brasília, DF, 1 de novembro de 2000. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>>.
- 16 HASSELL, D.C.; BOWMAN, E.M. Process Analytical Chemistry for Spectroscopists. Applied Spectroscopy, v. 52, n. 1, p.18A-29A, 1998.
- 17 MOBLEY, J.; CULLUM, B.M.; WINTENBERG, A.L.; FRANK, S.S.; MAPLES, R.A.; STOKES, D.L.; VO-DINH, T. **Single-board computer based control system for a portable Raman device with integrated chemical identification.** Review of Scientific Instruments. v. 75, n. 6, p. 2016-2023, 2004.
- 18 NODA, I. **Advances in Two-Dimensional Correlation Spectroscopy.** Vibrational Spectroscopy. v. 36, n. 2, p. 143-165, 2004.
- 19 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo. **Glossário.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/glossario>>.
- 20 MASTERTON, W.L.; SLOWINSKI, E.J.; STANITSKI, C.L. **Princípios de Química.** 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1990.
- 21 BARBOSA, L. C. A. **Introdução a Química Orgânica.** São Paulo: Pearson Education, 2004.
- 22 NEIVA, J. **Conheça o Petróleo.** 5.ed. Rio de Janeiro: Expressão e Cultura, 1986.

- 23 McCAIN JR., W.D. **The Properties of Petroleum Fluids**. 2.ed. Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1990.
- 24 BRASIL. Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool. Resolução nº 30, de 15 de maio de 2003. **Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina**. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 27 de maio de 2003. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/geral.php?item=noticia&cod=15175>>.
- 25 NELSON, W.L. **Petroleum Refinery Engineering**. 4.ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1985.
- 26 ANP – Agência Nacional de Petróleo. **Esquema de Produção do Petróleo**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/refino_esquema_producao.asp>.
- 27 MOREIRA, F.R.; MOREIRA, J.C. **Lead Kinetics in Human Body and its Significance to Health**. Ciência & Saúde Coletiva, v. 1.9, n.1, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-81232004000100017&lng=en&nrm=iso>.
- 28 JACKSON, J.D. **Classical Electrodynamics**. 2.ed. New York , London: John Wiley & Sons, 1975.
- 29 LONG, D.A. **Raman Spectroscopy**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1977.
- 30 HAYES, W.; LOUDON, R. **Scattering of Light by Crystals**. New York, Chichester: John Wiley & Sons, 1978.
- 31 REITZ, J.R.; MILFORD, F.J.; CHRISTY, R.W. **Foundations of Electromagnetic Theory**. 4.ed. Reading, Mass: Addison – Wesley, 1993.
- 32 BRILLOUIN, L. **Diffusion de la lumiere et des rayons-x par un corps transparent homogène: influence de l'agitation thermique**. Annales de Physique, v. 17, p. 88-122, 1922.
- 33 SMEKAL, A. **Zur Quantentheorie der Dispersion**. Naturwissenschaften, v. 11, p. 873-875, 1923.
- 34 LANDSBERG, G.S.; MANDELSTAM, L.I. **Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen**. Naturwissenschaften, v. 16, p. 557-558, 1928.
- 35 RAMAN, C.V.; KRISHNAN, K.S. **A New Type of Secondary Radiation**. Nature, v. 121, p. 501-502, 1928.
- 36 PORTO, S.P.S.; WOOD, D.L. **Ruby Optical Maser as a Raman Source**. Journal Optical Society of America, v. 52, n. 3, p. 251-152, 1962.

- 37 DELHAYE, M.; MIGEON, M. **Effet Raman**. Comptes Rendus Académie des Sciences de Paris, v. 262, n. 702, p. 1513, 1966.
- 38 TURRELL, G.; CORSET, J. **Raman Microscopy: Developments and Applications**. London: Academic Press, 1996.
- 39 HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structures: Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules**. 2.ed. Toronto: D. van Nostrand, 1950.
- 40 SUSHCHINSKII, M. M. **Raman Spectra of Molecules and Crystals**. New York: Israel Program for Scientific Translations, 1972.
- 41 CHASE, D.B.; RABOLT, J.F. **Fourier Transform Raman Spectroscopy: From Concept to Experiment**. London: Academic Press, 1994.
- 42 HENDRA, P.; JONES, C.; WARNES, G. **Fourier Transform Raman Spectroscopy: Instrumentation and Chemical Applications**. New York: Ellis Horwood, 1991.
- 43 NODA, I. **Two-Dimensional Infrared Spectroscopy of Synthetic and Biopolymers**. Bulletin of the American Physical Society, v. 31, p.520-528, 1986.
- 44 _____. **Two-Dimensional Infrared Spectroscopy**. Journal of the American Chemical Society, v.111, n. 21, p.8116-8118, 1989.
- 45 _____. **Two-Dimensional Spectroscopy Infrared (2D IR) Spectroscopy: Theory and Applications**. Applied Spectroscopy, v. 44, n. 4, p.550-561, 1990.
- 46 AUE, W.P.; BARTHOLDI, E.; ERNST, R.R., **Two-Dimensional spectroscopy: Application to nuclear magnetic resonance**. Journal of Chemical Physics, v.64, p.2229-2246, 1976.
- 47 NODA, I.; DOWREY, A.E.; MARCOTT, C. **Recent Developments in Two-Dimensional Infrared (2D IR) Correlation Spectroscopy**. Applied Spectroscopy, v. 47, n. 9, p. 1317-1323, 1993.
- 48 NODA, I. **Generalized Two-Dimensional Correlation Method Applicable to Infrared, Raman, and Other Types of Spectroscopy**. Applied Spectroscopy, v. 47, n. 9, p. 1329-1336, 1993.
- 49 OZAKI, Y.; NODA, I. **Two-Dimensional Correlation Spectroscopy**. AIP Conference Proceedings 503, New York: American Institute of Physics, 2000.
- 50 OZAKI, Y.; SASIC, S.; TANAKA, T.; NODA, I. **Two-dimensional Correlation Spectroscopy: Principle And Recent Theoretical Development**. Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 74, n. 1, p. 1-17, 2001.

- 51 SASIC, S.; MUSZYNSKI, A.; OZAKI, Y. **New Insight into the Mathematical Background of Generalized Two-Dimensional Correlation Spectroscopy and the Influence of Mean Normalization Pretreatment on Two-Dimensional Correlation Spectra.** Applied spectroscopy, v. 55, n. 3, p. 343-349, 2001.
- 52 EKGASIT, S.; ISHIDA, H. **Quantitative Two-Dimensional Infrared (2D IR) Spectroscopy: Theoretical Development for General and Specific Cases.** v. 49, n. 9, p. 1243-1253, 1995.
- 53 HARRINGTON, P.B.; URBAS, A.; TANDLER, P.J. **Two-Dimensional Correlation Analysis.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 50, n. 2, p. 149-174, 2000.
- 54 Química Merck. Disponível em: <<http://www.merck.com.br/quimica>>.
- 55 J.T.Baker. Disponível em: <<http://www.jtbaker.com>>.
- 56 Vetec Química Fina Ltda. Disponível em: <<http://www.vetecquimica.com.br>>.
- 57 Synth. Disponível em: <<http://www.synth.cl>>.
- 58 Boainain. Disponível em: <<http://www.boainain.com.br>>.
- 59 UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. Departamento de Química. Laboratório de Cerâmica. Disponível em: <<http://www.liec.ufscar.br/ceramica>>.
- 60 **RFS 100/S.** Bruker Optics. Disponível em: <<http://www.brukeroptics.com/raman/rfs100.html>>
- 61 ORIGIN v. 7.0 demo. OriginLab Corporation. Disponível em: <<http://www.mpassociates.gr/software/distrib/science/microcal/origin7>>
- 62 PEAKFIT v. 4.11 demo. Systat Software Inc. Disponível em: <<http://www.systat.com/products/PeakFit>>
- 63 ADACHI, D. **Generalized Two-Dimensional Correlation Spectroscopy: 2D-Pocha, Software for Windows.** Universidade Kwansei Gakuin, Japão. Disponível em: <<http://science.kwansei.ac.jp/~ozaki/>>.
- 64 MATLAB, v. 6.5 Release 13. MathWorks Inc. Disponível em: <<http://www.mathworks.com/>>.
- 65 HELENE, O.A.M.; VANIN, V.R. **Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental.** 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.
- 66 SILVA, W.P.; CLEIDE, M.D.P.S., **Tratamento de Dados Experimentais.** 2.ed. João

Pessoa: Editora Universitária da UFPB, 1998.

- 67 LUENBERGER, D.G. **Introduction to Linear and Nonlinear Programming.** California: Addison Wesley, 1973.
- 68 LEFÈVRE, T.; PÉZOLET, M. **Importance of the Reference Spectrum on Generalized Two-Dimensional Correlation Spectroscopy: Relation between Intensity Variations and Synchronism.** Journal of Physical Chemistry A, v. 107, n. 33, p. 6366-6372, 2003.
- 69 COOPER, J.B. **Chemometric Analysis of Raman Spectroscopic Data for Process Control Applications.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems v.46, p. 231–247, 1999.
- 70 CZARNECKI, M.A. **Interpretation os Two-Dimensional Correlation Spectra: Science or Art?** Applied Spectroscopy, v. 52, n. 12, p. 1583-1590, 1998.
- 71 HEIGL, J.J.; BLACK, J. F.; DUDEKBOSTEL JR, B. F. **Determination of Total Olefins and Total Aromatics in Hydrocarbon Mixtures by Raman Spectrometry.** Analytical Chemistry, v. 21, n. 5, p. 554-559, 1949.
- 72 AHMADJIAN, M.; BROWN, C.W. **Petroleum Identification by Laser Raman Spectroscopy.** Analytical Chemistry, v. 48, n. 8, p. 1257-1259, 1976.
- 73 PITHA, J.; JONES, R.N. **A Comparison of Optimization Methods for Fitting Curves to Infrared Band Envelopes.** Canadian Journal of chemistry, v. 44, n. 24, p. 3031-3050, 1966.
- 74 GANS, P.; GILL, J.B. **Analysis of Raman-Spectra by Curve Resolution.** Applied Spectroscopy, v. 31, n. 5, p. 451-455, 1977.
- 75 RASO, M.A.; TORTAJADA, J.; ESCOLAR, D.; ACCION, F. **A General Fitting Program for Resolution of Complex Profiles.** Computers and Chemistry, v. 11, n. 2, p. 125-135, 1987.
- 76 PAPOUSEK, D.; PLIVA, J. **Mathematical Resolution of Overlapping Spectrum Lines by Method of Damped Least Squares.** Collection of Czechoslovak Chemical Communications, v. 30, n. 9, p. 3007-3015, 1965.
- 77 LIU, J.W.; KOENIG, J.L. **A New Base-Line Correction Algorithm using Objective Criteria.** Applied Spectroscopy, v. 41, n. 3, p. 447-449, 1987.
- 78 RASO, M.A.; TORTAJADA, J.; ACCION, F. **A General Fitting Program for Resolution of Complex Profiles - II. Automatic Baseline Correction.** Computers and Chemistry, v. 15, n. 1, p. 29-35, 1991.
- 79 LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. P.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J.G. **The Handbook**

of Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies of Organic Molecules.
Boston: Academic Press, 1991.

- 80 SZOSTAK, R.; MAZUREK, S. **A Quantitative Analysis of Liquid Hydrocarbon Mixtures on the Basis of FT-Raman Spectra Registered under Unstable Conditions.** Journal of Molecular Structure, v. 704, p. 235-245, 2004.
- 81 HAMAGUCHI, H.; HIRAKAWA, A. **Raman Spectroscopic Methods.** Tokyo: Gakukai Shupan center and Japan Spectrometric Society, 1988.
- 82 SHIMANOUCI, T. **Tables of Molecular Vibrational Frequencies: Consolidated Volume I.** National Bureau of Standards, 1972.