



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**FUROBENZOPIRANONAS COMO MARCADORES FLUORESCENTES
PARA DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM ÁLCOOL ETÍLICO
HIDRATADO COMBUSTÍVEL, GASOLINA E ÓLEO DIESEL**

EDVALDO PEREIRA QUEIROZ JÚNIOR

**Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira
Co-orientador: Prof. Sílvio do Desterro Cunha**

Salvador
2015

**FUROBENZOPIRANONAS COMO MARCADORES FLUORESCENTES
PARA DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM ÁLCOOL ETÍLICO
HIDRATADO COMBUSTÍVEL, GASOLINA E ÓLEO DIESEL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA como requisito para a obtenção do grau de doutor em Ciências, área de concentração: Química Analítica.

**Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira
Co-orientador: Prof. Sílvio do Desterro Cunha**

Salvador
2015

Aos meus amados pais Edvaldo (in memoriam) e Ady
Aos meus amados filhos Camila, Paulinha e Aldinho
Aos meus amados irmãos Xinho, Telinho, Dila e Leuse

Dedico esse trabalho

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edvaldo (*in memoriam*) e Ady, meus fundamentais orientadores e base da minha vida. Aos meus filhos Camila, Paulinha e Aldinho, razões do meu viver. Aos meus irmãos Xinho, Telinho, Dila e Leuse, primeiros e eternos amigos e companheiros. À esposa e companheira Nádia, que me apoiou e dividiu os momentos bons e ruins dessa trajetória.

Aos sobrinhos Lucas, Rafael, Erick e Luana (a xodó atual da família Queiroz: Ô mô tio!).

Ao meu orientador e amigo Professor Dr. Leonardo Teixeira, que me deu todo apoio e orientação, antes mesmo da iniciação ao doutorado, e que vou ser eternamente grato. Ao co-orientador e amigo Professor Dr. Sílvio Cunha, também mentor da ideia do trabalho, também fico eternamente grato. Foi uma ótima parceria.

Aos amigos Caio e Otelício (Téo), pelas sínteses das moléculas. Aos meus colaboradores de iniciação científica: Carina, Danilo (sobrinho) e Tainara.

Ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal da Bahia, pela bela oportunidade e a todos os professores do seu corpo.

Aos Professores Dra. Tânia Tavares e Dr. Sérgio Oliva, pelo apoio fundamental para execução dos trabalhos. Ao Professor Dr. Jaílson Bittencourt, na iniciação dos experimentos. À Professora Dra. Cristina Quintella, pelas orientações para a patente.

Aos funcionários da Unifacs que trabalham no Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis. Em especial, ao amigo e Professor Msc. Selmo Queiroz e a química Elane, pelos experimentos realizados nas dependências do Ceped.

Aos Professores Dr. Alaílson, Dr. Maria das Graças Korn, Dr. Sérgio Costa e Dra. Maria de Lourdes Trino pelo apoio ao trabalho.

Aos amigos Professores Dr. Edílson Moradillo e Dra. Heloysa Andrade pelas primeiras orientações, no início da minha caminhada na Pós-Graduação. Aos amigos e Professores Dr. Hélio Pimentel e Dr. Wilson Lopes, sempre dispostos na ajuda.

Aos colegas técnicos-administrativos, também sempre dispostos ao apoio, onde agradeço o coleguismo, sendo que com mais convivência com Conceição, Silvana, Rita, Mário, Ângela, Eliane, Cláudio, Uchôa, Railda, Bira, Eduardo, Tiago,

Neide, Haiter, Ivone, Michel, Luciana, Vilberto, Sandra. Um agradecimento especial ao “titio” Wilson.

Aos órgãos de fomento à pesquisa: CNPq, CAPES e FAPESB.

Aos colegas de apoio, em especial à Dona Margô, que por si só nos trás alegrias. Ao Jorge, Josimar e Cláudio, sempre prestativos.

Considerando os amigos e colegas dessa jornada mais recente, irei destacar os mais atuais:

- Aos inesquecíveis colegas e amigos do Grupo IDEIA: Adriana, Camila, Carina, Creuza, Deise, Érica, Elane, Elenir, Gil, Jorginho, Luana, Manuel, Morgana, Nai, Paloma, Quelle, Rafael, Ridalva, Roberta, Sarah, Taiana, Tainara, Vanjo, Vitória. Bela juventude! Cada um com seu jeitinho. Pude desfrutar dessas companhias e renovar a alegria de ser gente. Muito obrigado!

- Aos colegas e amigos dos outros grupos de pesquisa: Danilo, Gabriel, Geisa, Geovani, Iza, Léo, Luciane, Mário, Millena, Nice, Taiana, Taís.

Aos amigos que me proporcionam “Momentos Felizes”, no Clássico de futebol que é praticado na Praia de Pituaçu, aos sábados, quinzenalmente, desde 37 anos atrás, disputado pelo grupo de amigos do Momentos Felizes, do qual faço parte, e tem como nosso representante o querido amigo Canário e do outro time, temos os Amigos de Pituaçu, representado pelo querido amigo Magno (Linho). Detalhe: esse clássico de futebol já foi considerado no momento de se definir as datas das aulas de sábado das disciplinas da Professora Cristina Quintella, relacionadas com prospecção de patentes.

Aos queridos amigos da velha-guarda, um eterno e especial agradecimento para: André e Maira, Anísio e Lúcia, Dirceu e Marta, Eduardo (Gordo), Fátima Lima (mãe de Camila e Paulinha), Fernando, Gildo, Jaílton, Magali (mãe de Aldinho), Marcone, Martiniano, Roberto Fortuna, Rogerinho, Sérgio Faro, Zacarias.

Aos queridos tios e tias: Alaíde, Aurora, Braz e Carmelita, Dão, Diva, Edinha, Evandro, Laurinda, Raimundo, Wilton e Ruth; e respectivos primos.

Aos cunhados, Adson (*in memoriam*), Alex, Flaviane e Raquel.

Um agradecimento final e muito especial à matriarca da família Queiroz, minha vovó Celenita (*in memoriam*), que entrou comigo na minha formatura de químico bacharel, como homenageada.

Valeu o esforço! Obrigado, Deus, pela vida!

É mais paciência do que ciência!

RESUMO

A adulteração de combustíveis é um problema recorrente em vários países e diversos esforços são aplicados para diminuição desse delito, já que este traz diversos problemas econômicos e ambientais. A marcação para posterior detecção através de técnicas analíticas é uma forma aplicada para a identificação da adulteração de combustíveis. Nesse trabalho, foram aplicadas moléculas derivadas da 2*H*-furo[3,2-*b*]benzopiran-2-ona para a marcação dos combustíveis automotivos álcool etílico hidratado, gasolina e óleo diesel, e posterior aplicação da técnica de espectrofluorimetria para detecção de adulteração em combustíveis. Inicialmente, se testaram diferentes marcadores nos combustíveis para seleção dos mais promissores em relação a solubilidade e detectabilidade em cada tipo de combustível. Assim, foram definidos os marcadores para os respectivos combustíveis: para o álcool, os marcadores RCX e RC90; para a gasolina, os marcadores RC90 e RC98; e para o óleo diesel, o marcador RCY. Na segunda etapa, foi testada a adulteração dos combustíveis marcados com diferentes adulterantes: para o álcool, foram usados os adulterantes água e metanol; para a gasolina, álcool etílico combustível, querosene, tolueno, óleo diesel e aguarrás; para o óleo diesel, querosene e óleo residual de fritura. A detecção da adulteração do álcool combustível com os adulterantes citados foi eficiente na faixa de 2 a 100% de adulteração. A detecção da adulteração da gasolina com os adulterantes citados foi eficiente na faixa de 5 a 100% de adulteração. A detecção da adulteração do óleo diesel com os adulterantes citados foi eficiente na faixa de 2 a 100% de adulteração. Nessa etapa do trabalho, também foi identificada a adição de combustível não marcado em combustível marcado. Na sequência do trabalho, a verificação da adulteração foi agora testada pela marcação de potenciais adulterantes: o metanol foi marcado com RCX e detectado na adulteração do álcool combustível; o querosene e o tolueno foram marcados com RC90 e detectados na adulteração da gasolina; e o querosene foi marcado com RCY e detectado na adulteração do óleo diesel. Paralelamente, foram feitos testes físico-químicos para acompanhamento da estabilidade das amostras de combustíveis marcados e não marcados, durante oito meses; como também, testes da estabilidade dos marcadores e acompanhamento do sinal de fluorescência nas amostras de combustíveis. Os ensaios demonstram que é possível a distinção entre as amostras marcadas e não marcadas, mesmo após oito meses de armazenamento. Assim, esse trabalho demonstrou a viabilidade do uso dos derivados da 2*H*-furo[3,2-*b*]benzopiran-2-ona como marcadores para a detecção de adulteração de combustíveis.

Palavras-chave: adulteração, marcador, combustível, fluorescência, furobenzopiranonas.

ABSTRACT

The fuel adulteration is a recurring problem around the world and many efforts are applied to decrease this crime, since it brings many economic and environmental problems. The marking of fuels for subsequent detection by analytical techniques is an way applied to identify the adulteration. In this study, molecules derived from 2*H*-furo [3,2-*b*] benzopyran-2-one were applied for marking hydrated alcohol fuel, gasoline and diesel fuel and subsequent application of spectrofluorimetry for identifying adulteration of the fuels. Initially, was tested different markers to select the best solubility and detectability in the fuels. Thus, the markers were defined for the respective fuels: for alcohol, the RCX and RC90 markers; for gasoline, the RC90 and RC98 markers; and for diesel oil, RCY marker. In the second stage, the adulteration of fuel marked with several adulterants were tested: for alcohol, water and methanol were used as adulterants; for gasoline, ethanol fuel, kerosene, toluene, diesel oil and turpentine; for diesel oil, kerosene and residual cooking oil. The detection of the ethanol adulteration with cited adulterants was effective in the range 2 to 100% of adulteration. The detection of the gasoline adulteration with the cited adulterants was efficient in the range 5 to 100% of adulteration. The detection of the diesel fuel adulteration with the cited adulterants was effective in the range 2 to 100% of adulteration. At this stage of work, it was also identified the addition of unmarked fuel in marked fuel. In sequency, the identification of adulteration was tested by marking potential adulterants: methanol was marked with RCX and detected in the ethanol; kerosene and toluene were marked with RC90 and detected in gasoline; and kerosene RCY was labeled and detected in diesel oil. At the same time were made physicochemical tests to monitor the stability of the samples of marked and unmarked fuels, for eight months; as well as, markers stability tests to monitor the fluorescence signal in fuels samples. The tests demonstrated the real possibility distinction between marked and unmarked samples, even after eight months of storage. Thus, this study demonstrated the viability of using derivatives of 2*H*-furo [3,2-*b*] benzopyran-2-ona as fuel markers in the identification of tampering (adulteration).

Keywords: fuel, label, tag, mark, fluorescence, tampering, adulteration, furobenzopiranones.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Índices de Não Conformidades dos combustíveis (%NC), por ano (2001-2008).....	29
Figura 2 - Índices de Não conformidades dos combustíveis (%NC), por ano (2009-2014).....	29
Figura 3 – Estrutura do 1-(4-morfolino)-3(beta naftilamônio)-propano.....	36
Figura 4 - Estrutura geral de um corante leucotriarilmetano. Onde: Z= grupo aromático; e os grupos R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ podem ser: H, grupo alquila C1 – C16 , fenila ou naftila.....	36
Figura 5 - Distribuição percentual das técnicas relacionadas com a marcação de combustíveis nas patentes levantadas.....	54
Figura 6 – Fluxograma do processo de amostragem, marcação e análises físico-químicas e espectralfluorimétricas das amostras de combustíveis.....	56
Figura 7 – Curva analítica do marcador RCX em álcool combustível ($\lambda_{ex} = 356 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 426 \text{ nm}$).....	73
Figura 8 - Curva analítica do marcador RC90 em álcool combustível ($\lambda_{ex} = 346 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 424 \text{ nm}$).....	73
Figura 9 - Influência na intensidade da fluorescência do álcool marcado com RCX com a adulteração com água.....	74
Figura 10 - Influência na intensidade da fluorescência do álcool marcado com RCX com a adulteração com metanol.....	74
Figura 11 - Influência na intensidade da fluorescência do álcool marcado com RCX com a adulteração com outro álcool.....	75
Figura 12 - Curva analítica do marcador RC90 em gasolina ($\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 428 \text{ nm}$).....	77
Figura 13 - Curva analítica do marcador RC98 em gasolina ($\lambda_{ex} = 388 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 453 \text{ nm}$).....	77
Figura 14 - Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com etanol.....	79
Figura 15. Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com querosene.....	79
Figura 16 - Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com diesel.....	79
Figura 17 - Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com tolueno.....	80
Figura 18 - Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com aguarrás.....	80
Figura 19 - Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com outra gasolina.....	80
Figura 20 – Curva analítica do marcador RCY em diesel. $\lambda_{ex} = 412 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 454 \text{ nm}$	82
Figura 21 - Influência na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY	

com a adulteração com aguarrás.....	83
Figura 22 - Influência na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY com a adulteração com querosene.....	83
Figura 23 - Influência na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY com a adulteração com óleo de cozinha usado.....	83
Figura 24 – Influência na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY com a adulteração com outro diesel.....	84
Figura 25 - Curva analítica do marcador RCX em metanol ($\lambda_{ex} = 356 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 427 \text{ nm}$).....	87
Figura 26 – Curva analítica do marcador RC90 em tolueno ($\lambda_{ex} = 346 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 420 \text{ nm}$).....	87
Figura 27 – Curva analítica do marcador RCY em querosene ($\lambda_{ex} = 412 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 454 \text{ nm}$).....	87
Figura 28 - Intensidade da fluorescência com a adulteração do álcool com metanol marcado com RCX.....	88
Figura 29 – Intensidade da fluorescência com a adulteração da gasolina com tolueno marcado com RC90.....	89
Figura 30 – Intensidade da fluorescência com a adulteração da gasolina com querosene marcado com RC90.....	89
Figura 31 - Intensidade da fluorescência com a adulteração do diesel com querosene marcado com RCY.....	90
Figura 32 - Comportamento da massa específica das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX durante os oito meses de armazenamento : (—) Limite mínimo; (—) Limite máximo; (▲) Álcool; (●) Álcool+RCX.....	90
Figura 33 - Comportamento de teor de álcool (% Álcool) das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (—) Limite máximo; (▲) Álcool; (●) Álcool+RCX.....	92
Figura 34 - Comportamento de pH (% Álcool) das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (—) Limite máximo; (▲) Álcool; (●) Álcool+RCX.....	93
Figura 35 - Comportamento de condutividade ($\mu\text{S/m}$) das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX durante os oito meses de armazenamento ; (—) Limite máximo; (■) Álcool ; (▲) Álcool+RCX.....	93
Figura 36 - Comportamento da massa específica ($\mu\text{S/m}$) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	94
Figura 37 - Comportamento de teor de álcool (% Álcool) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (—) Limite mínimo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	95
Figura 38 – Comportamento de teor de IAD das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	95
Figura 39 - Comportamento de teor de IAD das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo;	

(●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	96
Figura 40 - Figura 39 - Comportamento de % Olefinas das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	97
Figura 41 - Comportamento de % Aromáticos das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	97
Figura 42 - Comportamento de % Benzeno das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	98
Figura 43 - Comportamento de PIE (°C) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (●) Gasolina; (▲) Gasolina+RC90.....	98
Figura 44 - Comportamento de 10% (°C) Destilados das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	99
Figura 45 - Comportamento de 50% Destilados (°C) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	99
Figura 46 - Comportamento de 90% Destilados (°C) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	100
Figura 47 - Comportamento de PFE (°C) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	100
Figura 48 - Comportamento de Resíduo (mL) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.....	101
Figura 49 - Comportamento da Massa específica (g cm ⁻³) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (—) Limite máximo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.....	101
Figura 50 - Comportamento de Teor de enxofre (%S) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.....	102
Figura 51 - Comportamento de Ponto de Fulgor (°C) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.....	103
Figura 52 - Comportamento de temperatura de 10% Destilados (°C) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.....	103
Figura 53 - Comportamento de temperatura de 50% Destilados (°C) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (—) Limite mínimo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.....	104
Figura 54 - Comportamento de temperatura de 85% Destilados (°C) das amostras de	

diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.....	104
Figura 55 - Comportamento de temperatura de 90% Destilados (°C) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.....	105
Figura 56 - Comportamento de temperatura de 90% Destilados (oC) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.....	105
Figura 57 - Monitoramento das intensidades de fluorescência relativas de amostras de álcool, durante oito meses de armazenamento.....	107
Figura 58 – Monitoramento das intensidades de fluorescência relativas de amostras de gasolina, durante oito meses de armazenamento.....	108
Figura 59 – Monitoramento das intensidades de fluorescência relativas de amostras de diesel, durante oito meses de armazenamento.....	109

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Alguns marcadores para gasolina de aviação.....	35
Quadro 2 – Patentes relacionadas com a técnica colorimétrica aplicada na marcação de combustíveis ou derivados de petróleo.....	37
Quadro 3 – Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando a espectrofotometria como técnica de detecção. $\lambda_{\text{abs}} =$ comprimento de onda de absorção.....	40
Quadro 4 - Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando a espectrofluorimetria como técnica de detecção.....	44
Quadro 5 – Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando as técnicas de cromatografia como técnicas de detecção.....	49
Quadro 6 – Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando outras técnicas de detecção.....	51
Quadro 7 – Patentes relacionadas com a adulteração dos combustíveis que não envolvem aplicação de marcadores.....	52
Quadro 8 - Especificações dos parâmetros avaliados na gasolina.....	59
Quadro 9 – Especificação dos parâmetros avaliados para o álcool etílico hidratado combustível.....	62
Quadro 10 – Especificação dos parâmetros estudados do óleo diesel.....	63
Quadro 11 – Estruturas das moléculas fluorescentes testadas.....	65
Quadro 12 – Comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) e emissão (λ_{em}) de combustíveis puros e marcados.....	69
Quadro 13 – Comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) e emissão (λ_{em}) de solventes puros e marcados.....	70
Quadro 14 – Teste de solubilidade de marcadores.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Curvas analíticas correlacionado o marcador RCX e a fluorescência em álcool.....	73
Tabela 2 – Resultados de curvas analíticas de adulterações de amostras de álcool marcadas com RCX (1 mg L-1).....	76
Tabela 3 - Curvas analíticas correlacionado o marcador RC90 e a fluorescência em gasolina.....	77
Tabela 4 – Resultados de curvas analíticas de adulterações de amostras de gasolina marcadas com RC90 (1 mg L-1).....	81
Tabela 5 - Curvas analíticas correlacionado o marcador RCY e a fluorescência em diesel.....	82
Tabela 6 – Resultados de curvas analíticas de adulterações de amostras de diesel marcadas com RCY (1 mg L-1).....	84
Tabela 7 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os marcadores dos respectivos combustíveis. Repetitividade de amostra padrão com 1 mg L-1 do marcador.	85
Tabela 8 - Limites de detecção de adulteração em combustíveis marcados.....	85
Tabela 9 – Acompanhamento das curvas analíticas do marcador RC90 em tolueno, correlacionando intensidade de fluorescência e concentração, com as mesmas soluções padrão durante mais de um ano.....	91
Tabela 10 – Acompanhamento das curvas analíticas do marcador RCY em querosene, correlacionando intensidade de fluorescência e concentração, com as mesmas soluções padrão durante um ano.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABL	Associação Brasileira de Letras
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEPED	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EPO	<i>European Patent Office</i>
GC	Cromatografia à Gás
GC-MS	Cromatografia à gás acoplada à espectrometria de massa
IAD	Índice anti-detonante
IMS	Espectroscopia de Mobilidade do Ion
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia e Qualidade
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
IR	<i>Infrared</i>
Mid IR	Infravermelho médio
MIMS	Espectrometria de Massas por Introdução por Membrana
MON	Número de octanas motor
NBR	Normas Brasileiras
NIR	Infravermelho Próximo
PFE	Ponto Final de Ebulição
PIE	Ponto Inicial de Ebulição
PMC	Produtos de Marcação Compulsória
RMG	Gasolina comum com chumbo
RON	Número de Octanas Pesquisa
SMG	Gasolina super com chumbo

UMG	Gasolina sem chumbo
UFBA	Universidade Federal da Bahia
Unifacs	Universidade Salvador
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 GERAL	20
2.2 ESPECÍFICOS	20
3 ASPECTOS DIVERSOS RELACIONADOS COM COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS	21
3.1 COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS	21
3.2 ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS	22
3.3 MARCADORES DE COMBUSTÍVEIS	30
3.3.1 Aspectos dos marcadores de combustíveis	30
3.3.1.1 Características desejáveis para um marcador de combustível	32
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS ASSOCIADOS À MARCAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS PARA IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO	34
3.4.1 Colorimetria – marcação por cor	35
3.4.2 Espectrofotometria	40
3.4.3 Espectrofluorimetria	43
3.4.4 Cromatografia	47
3.4.5 Outras técnicas de detecção de marcadores em combustíveis	50
3.4.6 Técnicas sem aplicação de marcadores	52
3.4.7 Prospecção das patentes	53
4 METODOLOGIA	55
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	56
4.1.1 Amostras de combustíveis Equipamentos/Instrumentos	56
4.1.2 Equipamentos/Instrumentos	57
4.1.3 Reagentes e padrões	58
4.2 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	58
4.2.1 Análise de gasolina	58
4.3.2 Análise de álcool etílico hidratado combustível (AEHC)	61
4.3.3 Análise de óleo diesel	62
4.3.4 Análises espectrofluorimétricas	64
4.4 PROCEDIMENTOS DE MARCAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS	64
4.4.1 Testes preliminares com as moléculas fluorescentes derivadas da 2H-furo[3,2-b]benzopiran-2-ona	64
4.4.2 Teste de solubilidade	65
4.4.3 Aplicação dos marcadores e testes iniciais com adulterantes	66
4.4.4 Testes de validação e otimização do método	67
4.4.5 Testes de marcação de solventes adulterantes	67
4.4.6 Testes de estabilidade da fluorescência de solventes marcados	67
4.4.7 Testes de estabilidade das amostras de combustíveis	68
4.4.8 Testes de estabilidade da fluorescência das amostras de combustíveis marcados	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1 TESTES INICIAIS DE MARCADORES	69
5.1.1 Espectros de excitação e emissão	69
5.1.2 Teste de solubilidade dos marcadores	71

5.2 USO DOS MARCADORES FLUORESCENTES EM COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS AUTOMOTIVOS	72
5.2.1 Validação – resumo	85
5.3 MARCAÇÃO DE SOLVENTES	86
5.3.1 Adulteração dos combustíveis com os solventes marcados	87
5.3.2 Teste de estabilidade de soluções de potenciais adulterantes marcados	90
5.4 ESTABILIDADE DOS COMBUSTÍVEIS NA PRESENÇA DOS MARCADORES	92
5.5 MONITORAMENTO DA DISTINÇÃO DA INTENSIDADE DA FLUORESCÊNCIA ENTRE AMOSTRAS	106
6 CONCLUSÕES	110
PERSPECTIVAS	111
REFERÊNCIAS	112
APÊNDICE A - Espectros de absorção e emissão de alguns solventes puros e marcados	122
APÊNDICE B – Espectros de absorção e emissão dos combustíveis puros e marcados.	124
APÊNDICE C – Gráficos de adulterações de combustíveis com marcadores alternativos.	129
APÊNDICE D – Gráficos dos limites de detecção das adulterações do álcool marcado com RCX.	130
APÊNDICE E - Gráficos dos limites de detecção das adulterações da gasolina marcada com RC90.	131
APÊNDICE F - Gráficos dos limites de detecção das adulterações de óleo diesel marcado com RCY.	133
APÊNDICE G – Limites de detecção da adulteração com solventes marcados.	135
APÊNDICE H – Espectro de emissão de diesel (de 400 a 450 nm) para excitação no comprimento de onda (λ_{ex}) de 378 nm.	136

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis derivados de petróleo são utilizados em diversas atividades humanas, sendo que as características físico-químicas, o respectivo refino, custo e a abundância definirão o tipo de emprego desses combustíveis. Assim, o uso do tipo de combustível depende da forma de aplicação, como por exemplo: combustível para transporte (terrestre, marítimo, aéreo), considerando ainda o tipo de motor; combustível para aquecimento; e combustível para conversão em energia elétrica. Os combustíveis automotores são a forma de energia para transporte mais empregada em todo mundo, tanto na forma de transporte de mercadorias como de pessoas. Assim sendo, os combustíveis de hidrocarbonetos são um bem essencial para a economia mundial, com um consumo anual de cerca de quatro bilhões de toneladas (em 2008), e uma fonte importante de tributação em muitos países. No Reino Unido, por exemplo, arrecada-se mais de £ 20 bilhões por ano com os hidrocarbonetos derivados de petróleo (BALABIN, SYUNYAEV, KARPOV, 2007; BALABIN, SAFIEVA, LOMAKINA, 2008). O volume mundial de petróleo produzido no quarto trimestre de 2014 foi de 94,3 milhões de barris por dia, de acordo com o Ministério de Minas e Energia (2015).

A demanda mundial crescente pelos combustíveis automotores, principalmente, devido à crescente aquisição de automóveis pela população, como também, pela aquisição de máquinas agrícolas, tratores e caminhões na produção e transporte de mercadorias, trouxeram a proliferação de uma prática danosa em termos econômicos e ambientais que é a adulteração de combustíveis. Assim, a sociedade e os governos têm procurado formas de se minimizar esses impactos econômicos e ambientais, desenvolvendo técnicas e estratégias no intuito de se reduzir o máximo possível essa prática criminosa. Uma dessas técnicas é a utilização de marcadores de combustíveis para identificação de adulteração.

Com a síntese de novas moléculas fluorescentes no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e considerando algumas desvantagens da aplicação da cromatográfica na detecção de adulteração de combustíveis, técnica essa utilizada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), foi definida a espectrofluorimetria como a técnica utilizada nesse trabalho para a detecção da adulteração dos combustíveis, considerando as vantagens dessa, principalmente, na aplicação da medição direta da fluorescência do marcador para detecção deste no combustível.

Portanto, esse trabalho propõe uma estratégia analítica para a marcação de combustíveis automotivos líquidos, através do uso dos derivados da 2H-furo[3,2-b]benzopiran-2-ona, que por apresentarem estruturas rígidas e aromáticas proporcionam a propriedade fluorescente e a viabilidade da aplicação da espectrofluorimetria como técnica analítica de detecção de adulteração.

O trabalho descritivo está estruturado em seis itens, onde, neste primeiro, apresenta-se a motivação e estrutura da tese. No segundo item, são apresentados os objetivos do trabalho, considerando o desenvolvimento do método analítico para a detecção da adulteração dos combustíveis. No terceiro item, são abordados aspectos relacionados com a adulteração dos combustíveis e suas consequências e implicações, conceitos e aspectos relacionados com marcadores de combustíveis e as diversas técnicas para marcação de combustíveis, considerando artigos e, principalmente, patentes registradas. No quarto item, é apresentada a metodologia do trabalho e os aspectos relacionados aos experimentos. No quinto item, são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos na aplicação dos marcadores fluorescentes propostos. No sexto item, são descritas as considerações finais e perspectivas.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver uma estratégia para a detecção de adulteração de combustíveis líquidos automotivos com o uso de marcadores fluorescentes derivados da *2H*-furo[3,2-*b*]benzopiran-2-ona e a aplicação da técnica de espectrofluorimetria.

Avaliar a aplicação das moléculas derivados da *2H*-furo[3,2-*b*]benzopiran-2-ona como marcadores fluorescentes para a detecção de adulteração dos combustíveis álcool etílico hidratado combustível, gasolina e óleo diesel, com o uso da técnica de espectrofluorimetria.

2.2 ESPECÍFICOS

- Prospectar tecnologicamente as classes de compostos como marcadores de combustíveis.
- Selecionar moléculas fluorescentes derivadas da *2H*-furo[3,2-*b*]benzopiran-2-ona para aplicação como marcadores de combustíveis.
- Otimizar as condições experimentais da marcação para a detecção da adulteração dos combustíveis automotivos (etanol, gasolina e diesel).
- Desenvolver método espectrofluorimétrico para determinação dos marcadores nos combustíveis.
- Avaliar essas moléculas como marcadores de solventes ou outros combustíveis com potencial uso como adulterantes.
- Estudar a estabilidade dos marcadores e dos combustíveis marcados.

3 ASPECTOS DIVERSOS RELACIONADOS AOS COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS

3.1 COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS

Os combustíveis automotivos são aqueles utilizados em motores de combustão interna, geralmente utilizados em automóveis e veículos de transporte. No caso desse trabalho, concentrou-se nos combustíveis álcool etílico hidratado (AEHC), gasolina e óleo diesel.

A) Álcool etílico hidratado combustível (AEHC)

O mais comum dos álcoois, o etanol, caracteriza-se por ser um composto orgânico, obtido através da fermentação de substâncias amiláceas ou açucaradas, como a sacarose existente no caldo-de-cana, e também mediante a processos sintéticos. É um líquido incolor, volátil, inflamável, solúvel em água, com cheiro e sabor característicos.

De acordo com a Resolução ANP N^o 36 de 06/12/2005, temos como combustíveis os seguintes álcoois:

- Álcool Etílico Combustível (AEAC) - destinado aos distribuidores de combustíveis para mistura com a gasolina A para formulação da gasolina C.
- Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) – para utilização como combustível em motores de combustão interna de ignição por centelha.

B) Gasolina

A gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos variando de quatro a doze átomos de carbono e tendo uma faixa de destilação entre 30 e 225°C (no Brasil, 35 a 220°C). Os hidrocarbonetos constituintes são membros das séries n-parafínica, iso-parafínica, olefínica, naftênica e aromática (LEEUWEN, 1994), e suas proporções relativas dependem dos petróleos e processos de produção utilizados.

Quanto ao tipo de gasolina, define-se como gasolina tipo “A” aquela produzida no País, importada ou formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e que atenda ao Regulamento Técnico vigente; e gasolina tipo C, “aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro

combustível, nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor e que atenda ao Regulamento vigente (Portaria N° 309 da ANP).

c) Diesel

Mistura de hidrocarbonetos, com uma faixa de pontos de ebulição variando aproximadamente entre 150 e 370 °C, o que corresponde aos destilados intermediários do petróleo, que destilam após o querosene e assemelham-se aos gasóleos mais leves. Quanto à composição química, é variável de acordo com a distribuição dos hidrocarbonetos, classificados em três tipos: parafinas, naftênicos e aromáticos, para os produtos de destilação direta, aparecendo ainda as olefinas quando o óleo diesel contém, também, produtos do craqueamento (CAMPOS, 1990). A massa molecular média é também variável, geralmente variando de nove a vinte átomos de carbono. Em alguns países, o óleo diesel contém, ainda, certos aditivos, como aumentadores do número de cetano, redutores de ponto de fluidez e supressores de fumaça.

Na época da coleta das amostras dos combustíveis, no Brasil, o biodiesel era adicionado ao diesel na proporção de 5%.

3.2 ADULTERAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

O conceito de adulteração se define como o ato de adulterar ou falsificar algo, de acordo com a Associação Brasileira de Letras (ABL, 2008). No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão oficial que regulamenta a cadeia de produção e de comercialização dos combustíveis automotores e, segundo ela, a adulteração dos combustíveis se caracteriza pela adição irregular de qualquer substância, sem recolhimento de impostos, com vistas à obtenção de lucro (ANP, 2015a).

A adulteração de produtos petrolíferos, especialmente gasolina e diesel, tornou-se um problema mundialmente sério. A seguir, serão apresentados alguns casos, mostrando que este problema se difunde em todos continentes, independente do nível de desenvolvimento dos países.

No Sudeste da Ásia, onde o querosene é o combustível doméstico mais importante para as classes menos favorecidas economicamente da sociedade e,

portanto, fortemente subsidiado, proporciona uma grande diferença entre os preços desse e da gasolina e diesel. A fácil disponibilidade do querosene e a miscibilidade desse na gasolina e no diesel, tornam plausíveis as adulterações de gasolina e do diesel por querosene (GUPTA et al., 1992; OSUJI, OGALI, USEN, 2009). Isto não só resulta em menor disponibilidade de querosene para os pobres, como também, em problemas sérios de danificação de motores automotivos e aumento das emissões de poluentes (WATSON, ZINYYOWERA, MOSS, 1996; MORELLO et al., 2000). Porém, a mistura de querosene em diesel de automóvel é amplamente e legitimamente praticada pela indústria mundial de petróleo como um meio de ajustar a operacionalidade do combustível em baixa temperatura. Esta prática não é prejudicial para as emissões veicular, desde que o combustível resultante continue a atender às especificações do fabricante do motor (especialmente para viscosidade e índice de cetano) (OSUJI, et al. 2013).

Os combustíveis adulterados podem tornar os gases de escape mais tóxicos, piorando a poluição e causando infecções respiratórias agudas e outras doenças. Por exemplo, quando o querosene é misturado com a gasolina, a queima do combustível é incompleta e libera mais hidrocarbonetos causadores de câncer, óxidos de nitrogênio, carbono e monóxido de carbono, que é mais prejudicial que o dióxido de carbono (MORELLO et al., 2000). Além disso, relatam ainda que a adulteração do diesel com querosene diminui a função lubrificante, tornando mais rápido o desgaste dos pistões e custos mais elevados de manutenção do motor.

Pelo fato da maioria dos adulterantes de combustíveis serem constituídos por hidrocarbonetos, muitas vezes presentes nos próprios combustíveis automotivos, porém, com composição diferente, é possível a adição do adulterante sem ultrapassar os limites dos parâmetros das especificações desses combustíveis. O querosene e o óleo diesel leve (fração mais leve do óleo diesel) são adulterantes comuns à gasolina e ao diesel, por apresentarem parte dos constituintes com estruturas químicas comuns ou semelhantes às da gasolina e do diesel, de modo que a adição destes adulterantes pode não apresentar desconformidade nas propriedades do combustível automotivo e ainda satisfazer o número de octanas requerido (MISHRA et al., 2008). Mistura inteligente de adulterantes comuns como querosene e diesel leve, com diesel ou nafta, e outros solventes, com a gasolina, podem não aparecer em análises de rotina. Na Índia, a adulteração da gasolina e do

diesel com querosene, além dos problemas de aumento da poluição, diminuição do desempenho da máquina e redução da vida útil dos componentes do motor, causa a diminuição da disponibilidade de querosene no mercado, segundo Mishra e colaboradores (2008). No Nepal, Kathmandu, a quantidade do querosene presente como adulterante no diesel vendido pelas estações distribuidoras atinge a faixa de 35 a 50% (MISHRA, MURTHY, YADAV, 2005).

Na Jordânia, três tipos principais de gasolina são vendidos nas estações de serviço: gasolina comum com chumbo (RMG), gasolina super com chumbo (SMG) e gasolina sem chumbo (UMG). A RMG é mais barata, enquanto que a UMG tem um preço mais elevado. Este diferencial de preço é a principal motivação para a mistura ilegal de combustível mais barato com um combustível mais caro. Uma vez que para o comerciante da bomba de combustível é dada uma pequena margem de lucro por litro, a adulteração do combustível é fato corriqueiro. A maioria dos casos de adulterações da gasolina envolve a mistura ilegal da RMG, mais barata, com a UMG. A outra adulteração comum é a mistura de combustível de aquecimento (como querosene), muito mais barato, com gasolina. No caso da adulteração de combustíveis semelhantes (tais como gasolina comum com a SMG), o impacto principal é o aumento das emissões, ao passo que no caso da mistura de combustíveis diferentes (combustível de aquecimento na gasolina), o uso em longo prazo pode também levar a danos no motor (AL-GHOUTIA, AL-DEGSB, AMERA, 2008).

A União Europeia manifestou a sua preocupação sobre a questão da adulteração dos combustíveis, desde a década de 1990, determinando que até o ano de 2002 todos os Estados membros deveriam promover o desenvolvimento de um sistema para o monitoramento uniforme da qualidade do combustível (KALLIGEROS et al., 2001).

O motor a diesel tem uma boa aceitação em termos de eficiência de combustível, confiabilidade e durabilidade. Essas três características, juntamente com a melhoria no controle de emissões, facultam ao óleo diesel a principal fonte de energia para o transporte em todo o mundo (LEE, PEDLEY, HOBBS, 1998). Contudo, a poluição do ar causada pelas emissões de diesel, especialmente de NOx, material particulado, monóxido de carbono, óxidos de enxofre e hidrocarbonetos não queimados, tem sido um problema relevante. Na Europa e nos Estados Unidos, esforços legislativos no sentido de melhorar a qualidade do ar não

só levaram os fabricantes a desenvolverem e introduzirem sistemas de controle de emissões ainda melhores, mas também desencadearam exigências sobre a indústria do petróleo com vista à produção de combustíveis avançados. No caso do óleo diesel, busca-se um combustível com detergência elevada, estabilidade térmica, alto índice de cetano, boa operacionalidade a baixa temperatura e alto teor energético e, além disso, a redução das emissões no motor. Como resultado, o papel da qualidade do combustível mudou drasticamente ao longo dos anos, em especial na Europa, onde o mercado de veículos movidos a diesel aumentou rapidamente (LAPUERTA et al., 2000). Os motores a diesel são concebidos para passarem por um conjunto de limites de certificação de emissões, onde o combustível é um parâmetro de concepção importante. Num teste com motor diesel estacionário de único cilindro, foram avaliados o consumo de combustível e as emissões de material particulado, óxido de nitrogênio (NO), óxido de nitrogênio totais (NO_x) e hidrocarbonetos (HC) não queimados no escape. O motor foi alimentado com combustível diesel automotivo que foi adulterado com diesel de aquecimento doméstico em proporções até 100%. As adulterações aumentaram todos os tipos de emissões em relação ao diesel automotivo. O único resultado positivo foi uma ligeira diminuição do consumo volumétrico de combustível em algumas cargas (KALLIGEROS et al., 2005).

Kalligeros e colaboradores (2001) apresentam resultados de uma pesquisa de amostras de gasolina obtidas em postos revendedores de combustíveis na Grécia. Dois tipos principais de gasolina eram vendidos nas estações de serviço: a gasolina com chumbo, com um RON 96 (Número de Octanas Pesquisa, do inglês *Research Octane Number*), para os carros sem catalisador; e a gasolina sem chumbo, com um RON 95 para veículos mais recentes equipados com catalisador. Também vendiam gasolina prêmio sem chumbo com um RON 98, mas a quota de mercado desse produto é muito pequena (menos de 2% do mercado de gasolina). A gasolina sem chumbo é a mais barata e é marcada com quinizarina, enquanto que as gasolinas com chumbo e sem chumbo prêmio têm preços similares (mas são livres de quinizarina). Este diferencial de preço é o principal motivo para misturar o combustível mais barato com o mais caro. A maioria dos casos de adulteração de gasolina envolvia a mistura ilegal da mais barata, sem chumbo, na gasolina com chumbo. Menos comum era a mistura de combustível de aquecimento, muito mais barato, em gasolina. No caso da adulteração de combustíveis semelhantes (gasolina

com gasolina), os principais impactos são a perda de impostos e o aumento das emissões.

Os três principais tipos de diesel vendidos na Grécia são: diesel automotivo; diesel para aquecimento doméstico e diesel combustível marítimo. O diesel de aquecimento, mais barato que o diesel automotivo, é de cor vermelha, tendo o furfural como um marcador químico. O diesel marítimo também é mais barato que o diesel automotivo, tendo a cor negra e contém quinizarina como marcador químico. A grande diferença de preços entre esses combustíveis, devido à política fiscal, é o principal motivo para a adulteração. A prática mais comum no mercado ilegal é remover a cor do diesel de aquecimento e do diesel marítimo com tratamento com argila, usando terras para descoloração, e depois vendê-los como diesel automotivo (KALLIGEROS et al., 2001, 2003).

Na França, a adulteração mais comum consiste na adição de óleo de soja queimado ao diesel. A Comissão Europeia tem desenvolvido esforços no sentido de evitar a adulteração de combustível. Além dos problemas ambientais e econômicos para o consumidor já citados, muitas vezes ocorre perda de arrecadação de receitas fiscais (GAYDOU, KISTER, DUPUY, 2011).

Na maioria dos países africanos, o querosene, um produto de petróleo de baixo teor de enxofre, é um combustível primário usado em aparelhos domésticos para cozimento e iluminação. Diversos casos de explosão de querosene foram relatados na Nigéria. As explosões são causadas pela presença de quantidades significativas de produtos petrolíferos de baixo ponto de fulgor, em especial a gasolina, no querosene (contaminação); como também, ocorre a contaminação quando o transporte por oleodutos e navios petroleiros, utilizados anteriormente para transportar esses combustíveis de baixos pontos de fulgor, são usados para transporte de querosene. Ocorre também a mistura deliberada dos produtos por varejistas para benefícios econômicos (JONAH, UMAR, 2004).

Também na Nigéria, a adulteração de gasolina prêmio por condensados, que são, principalmente, compostos de hidrocarbonetos saturados (butanos, pentanos, e hexanos), pode causar desgaste severo na marcha lenta (*rough idling*) de detonação do automóvel e eventual batida do motor de ignição por centelha. Outro efeito da adulteração de produtos petrolíferos é o aumento de casos de explosão de querosene entre os usuários domésticos. O querosene adulterado tem sido

denominado como o “produto assassino”, devido ao elevado grau de queimaduras associadas a sua explosão (OSUJI, OGALI, USEN, 2009).

Em Tema, Gana, análises de gasolina e diesel apresentaram resultados em que a gasolina do tanque de combustível abastecido por varejistas de pequena escala, "*Zamelama*", tiveram alto nível de contaminação. Com o combustível diesel, a maior parte dos resultados esteve dentro da faixa normal. As informações obtidas a partir de pesquisa indicaram que a adulteração era feita, principalmente, usando-se nafta e querosene. Observou-se que os combustíveis adulterados têm propriedades indesejáveis, tais como conteúdo alto de goma, baixo RON e de baixa pressão de vapor, valores que podem levar a danos no motor e a poluição do meio ambiente, devido ao aumento das emissões de escape (SIMONS, GBADAM, 2010).

A suspensão pelo governo brasileiro do estado de monopólio da produção e distribuição de combustível deu origem a significativas mudanças no mercado, abrindo oportunidades, tanto para as empresas petrolíferas já estabelecidas, como para concessionárias recém-chegadas, de postos de combustível, operadas por empresas nacionais ou estrangeiras. Esta competição levou a uma variação substancial do preço de combustível, enquanto que a qualidade do produto não foi necessariamente garantida (BARBEIRA, PEREIRA, CORGOZINHO, 2007). Essa abertura do mercado, depois de quase meio século de monopólio do governo, facilitou a prática de adulteração de gasolina, agravada pela redução dos subsídios de álcool hidratado e anidro e pela liberação da importação de solventes, tornando os custos destes últimos muito mais baixos do que os da gasolina, principalmente devido à alta taxa de impostos incidindo na gasolina, o que representa cerca de 50% de seu custo para o consumidor final (TAKESHITA et al., 2008). A adulteração envolve, principalmente, a adição em excesso de etanol anidro, óleo diesel e de solventes orgânicos petroquímicos, tais como, alifáticos leves (faixa de C4-C8), alifáticos pesados (faixa de C13-C15), e hidrocarbonetos aromáticos (tolueno e xileno) (PEREIRA, 2006; TAKESHITA et al., 2008; DE PAULO, 2012; ANP, 2015a).

O biodiesel é atualmente uma das fontes mais promissoras de energia renovável, em termos de combustível. Mundialmente, o uso de misturas biodiesel/petrodiesel está se tornando uma prática comum e economicamente viável. No Brasil, mistura B2 (2% de biodiesel no diesel) foi a primeira a se tornar obrigatória em 2008, sendo a B7 (7%) a de uso atual. A determinação do nível de mistura (Bn) e a qualidade global têm, portanto, se tornado um aspecto importante para a

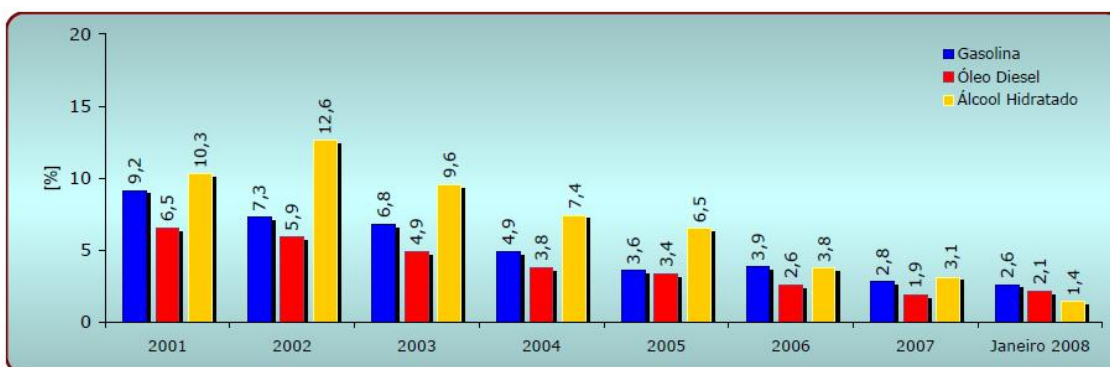
comercialização de misturas Bn (CUNHA, 2012). A adição de óleo vegetal resultante de fritura (não transesterificado) ao diesel, ao invés de biodiesel, é uma das adulterações mais fáceis e usuais devido ao óleo vegetal possuir boa miscibilidade no diesel. Portanto, é de fundamental importância no controle de qualidade deste combustível a discriminação entre o óleo diesel puro das suas misturas ou com biodiesel ou com seus adulterantes (QUINTELLA, 2011).

O uso do etanol como combustível está crescendo mundialmente e o Brasil é o maior consumidor do álcool etílico hidratado combustível (AEHC). No Brasil, a principal forma de adulteração do AEHC é a adição ilegal de água, tendo em casos mais graves a substituição de álcool etílico por álcool metílico. Metanol e etanol apresentam propriedades físico-químicas semelhantes, incluindo: solubilidade em água, densidade, aparência e cheiro. O preço mais baixo de metanol em relação ao etanol e a semelhança destes álcoois contribuem para a facilidade de adulteração do AEHC com metanol. O metanol é extremamente tóxico e pode causar sérios problemas de saúde, tais como dores de cabeça, náuseas, vômitos, cegueira e até a morte (SILVA, 2012).

Ainda no Brasil, os principais adulterantes, para a gasolina, são o álcool, o diesel e outros refinados petroquímicos (TEIXEIRA, et al, 2004); para o diesel, principalmente, os óleos vegetais que são matéria prima para a produção de biodiesel (CUNHA, et al, 2012).

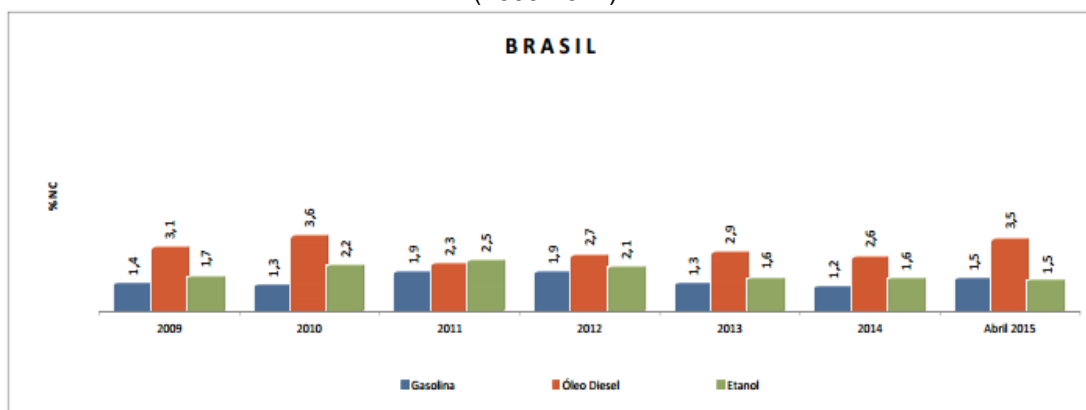
Como visto, o problema de adulteração de combustíveis é uma prática danosa que se alastrou por todos os continentes, atingindo tanto países considerados pobres ou emergentes, como também, em países considerados ricos. No Brasil, a ANP, implantada pelo Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, é o órgão regulador das atividades que integram a indústria do petróleo e gás natural e a dos biocombustíveis. A ANP é responsável pela execução da política nacional para o setor energético do petróleo, gás natural e biocombustíveis, de acordo com a Lei do Petróleo (Lei nº 9.478,1997) e implantou, a partir de 2001, o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis, onde se monitora periodicamente a qualidade dos combustíveis vendidos em todo território brasileiro, através de análises físico-químicas. A seguir, nas Figuras 1 e 2 (ANP, 2015b), apresenta-se uma retrospectiva das não conformidades detectadas nos combustíveis, registradas por esse programa.

Figura 1 - Índices de Não Conformidades dos combustíveis (%NC), por ano (2001-2008).



Fonte: Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos Brasileiros da qualidade, ANP ANP, abril/2015. <http://www.anp.gov.br/> (30/05/2015).

Figura 2 - Índices de Não conformidades dos combustíveis (%NC), por ano (2009-2014).



Fonte: Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos Brasileiros da qualidade, ANP, abril/2015. <http://www.anp.gov.br/> (30/05/2015).

Percebe-se que, de acordo com os gráficos anteriores, com a implantação desse programa, ocorreu uma redução paulatina no número de não conformidades dos combustíveis, no Brasil, nas últimas décadas, o que indica que esse programa de monitoramento trouxe benefícios significativos em termos econômicos e ambientais para o país.

Portanto, o combate à adulteração é uma prática necessária em todo o mundo, o que demanda desenvolvimento de estratégias para a identificação dessas adulterações. Dentre as formas adotadas para se detectar a adulteração de combustíveis, a marcação química é uma das mais utilizadas.

3.3 MARCADORES DE COMBUSTÍVEIS

Marcadores, segundo Baena, Galego e Valcarcel (2002), em ciências analíticas, podem ser definidos como compostos (bio) químicos contidos naturalmente ou adicionados em materiais para agregar valor à qualidade analítica, porque eles podem ser mais eficientes do que os padrões de medição convencionais e aos próprios analitos, dependendo do objetivo da análise. Podem ser utilizados para fins internos, isto é, para suportar os processos de análise e deste modo assegurar a qualidade dos resultados de uma maneira convencional. Ou podem ser projetados para fornecerem informações mais do que a simples presença ou concentração de analitos, com o principal objetivo de qualificar objetos ou sistemas a partir do qual as amostras são tomadas, segundo Valcarcel e Rios (apud BAENA, GALEGO e VALCARCEL, p. 878, 2002).

De acordo com a Resolução Nº 3 de 2011 (ANP, 2011a) marcador é a substância identificável, qualitativa e quantitativamente, que pode ser adicionada aos PMC (Produto de Marcação Compulsória: solventes e eventuais derivados de petróleo indicados pela ANP), em concentração máxima de 1 ppm para cada e que não interfira nas características físico-químicas e no grau de segurança para manuseio e uso dos PMC, considerando-se marcador único ou conjunto de marcadores de um mesmo fornecedor.

A marcação pode ser direta, ou seja, adição direta nos combustíveis respeitando as referidas limitações, como citado anteriormente; ou pode ser adicionado aos PMC, também respeitando as mesmas limitações. A marcação direta se caracteriza por identificação de uma determinada marca do distribuidor (“bandeira”), enquanto que a marcação do PMC é para caracterizar a adulteração do combustível pelo respectivo PMC.

3.3.1 Aspectos históricos dos marcadores de combustíveis

A marcação de líquidos para distinção já é conhecida há muito tempo. Um corante orgânico foi usado pela primeira vez para identificar combustíveis contendo chumbo, já em 1926. Mais tarde, corantes foram usados para marcar gasolina vendida exclusivamente para agricultura, ou para identificar outros combustíveis com taxações específicas (BABICHENKO, DUDELZAK, PORYVKINA, 2010). No presente, as grandes companhias tais como Shell, Arco, Chevron, Lukoil usam

diferentes aditivos corantes para marcar os diferentes tipos de combustíveis comercializados, a exemplo da diferenciação da gasolina comum para a aditivada, ou ainda, para identificação de fidelidade à bandeira do distribuidor por parte dos revendedores.

Ações governamentais de países vizinhos dos EUA, incluindo certas províncias do Canadá, como também alguns países europeus, e até entre estados do próprio EUA, impuseram taxas para combustíveis automotivos e para aquecimento. Os regulamentos tributários demandaram que marcadores deveriam ser adicionados aos combustíveis, como uma forma de identificação de prova de pagamento de taxas (ORELUP, 1980).

Existem ocasiões em que é desejável dar ao combustível uma característica distintiva, a "etiqueta" (marcação), de tal forma que possa ser identificado e distinguido de qualquer outro. Esta prática pode auxiliar em desvendar casos de suspeita de roubo de um local de armazenamento, ou em investigações de *commingling* (desclassificação) intencional ou não de combustíveis, ou auxiliar em monitoramento do trajeto ou tempo de atraso na distribuição de combustíveis, a partir da refinaria até o cliente, utilizando-se também de outros recursos. Outras ocasiões surgem quando derrames ou vazamentos de combustível de origem incerta resultam na contaminação do solo ou da água. Assim, marcadores estão disponíveis e podem atuar como rastreadores. Estes incluem corantes solúveis em óleo, de cor distinta, e de outros produtos solúveis em óleo que conferem pouca ou nenhuma cor para o combustível, mas podem ser extraídos com um reagente de teste, para o qual eles conferem uma cor distinta (KELLER, 1977).

Anderson, Gonzales e Valenti (1999), patente US5981283, comentam a prática criminosa da venda por fornecedor de um combustível de menor valor no lugar do de maior valor, por diluição desse último, como exemplos: a gasolina de maior octanas, diluída por uma de menor octanas; gasolina de inverno pode ser usada para diluir gasolina de verão; a gasolina com baixo teor de oxigenados pode diluir a com alto teor de oxigenados. Com relação ao diesel, o de segunda classe pode diluir o de primeira; o diesel de ferrovia pode diluir o de segunda; o diesel de altos teores de enxofre pode diluir o de baixos teores.

A necessidade de diferenciar preços e estruturas fiscais de combustíveis, ou mesmo diferenciar as respectivas aplicações, como outro exemplo, gasolina usada em meio rural, que são comumente taxados em valores menores do que a gasolina

para uso em rodovias, podem ser satisfeitas com a aplicação de marcadores. Combustíveis são algumas vezes misturados com o propósito de adulteração, como na mistura de um combustível de mais alto valor, como a gasolina Premium, com um de mais baixo valor, como a gasolina comum; a marcação pode indicar essa adulteração. Em outros casos, a marcação pode ainda indicar o roubo de óleos, ou a localização de vazamentos em instalações de armazenamento, em terminais de óleos, em sistema de lubrificação em larga escala industrial, ou em sistemas automotivos e sistemas hidráulicos (ORELUP, 1980).

A marcação pode ser direcionada para coloração dos diversos tipos de uso de gasolinas, como para motores de automóveis, motores de tratores, motores de aviões que, por exemplo, são usualmente coloridas distintivamente com amarelo, laranja, bronze, vermelho, azul, verde e púrpura (THOMPSON, 1955).

Outro aspecto é que muitos revendedores de combustíveis (donos de postos), em parceria com as companhias distribuidoras, devem comercializar produtos exclusivos de determinada marca (bandeira) que tem gastos para garantirem a qualidade de seus produtos, principalmente, combustíveis com pacotes de aditivos eficazes, contendo detergentes e similares (NOWAK, 1955).

De acordo com Hwan-ho et al. (2004), na patente US6991914, o problema da adulteração é exacerbado pela disponibilidade de um grande número de produtos hidrocarbonetos que podem ser usados para diluir outros produtos hidrocarbonetos. Um sistema de marcação, com já citado, pode determinar quando produtos que não pagam ou pagam pouco taxas tenham diluídos os produtos que pagam taxas mais elevadas, ou foram vendidos no lugar destes últimos; ou quando combustíveis que tenham que atender às especificações ambientais foram diluídos com outros que não precisam atender.

3.3.1.1 Características desejáveis para um marcador de combustível

Várias patentes sugerem características que um marcador de combustível deve apresentar. Deve-se considerar que algumas dessas características podem ser específicas para um determinado tipo de combustível ou aplicação deste, ou até mesmo a região onde será utilizado. Assim sendo, pode parecer, em alguns casos, que as características relacionadas abaixo sejam antagônicas entre si.

Uma das primeiras definições das características que um marcador de gasolina deveria apresentar foi descrita por Thompson (1955), na patente US2925333:

- Ter alto valor tintorial (poder de colorir);
- Ser solúvel em gasolina na extensão requerida para uso comercial;
- Ter adequada solubilidade em misturas com chumbo tetraetila, pretendendo-se colorir tais fluidos;
- Apresentar matizes específicas de cor de gasolina, dependendo da aplicação;
- Conter pouco ou nenhum material que seja pouco solúvel na gasolina;
- Estar numa forma compacta, não pastosa, nem pó;
- Manter uma cor estável adequada na gasolina durante estoque ou em exposição à luz;
- Deixar o mínimo de depósito no sistema de ignição do motor;
- Ser compatível com outros aditivos e não seja afetado adversamente por outras propriedades do combustível;
- Não ser extratível da gasolina por água, soluções cáusticas ou ácidas;

De acordo com essas primeiras características, chama a atenção o fato de que o marcador teria que ter solubilidade com misturas de chumbotetraetila, um aditivo que não se recomenda mais, principalmente por questões ambientais. Quanto a propriedade de proporcionar colorações a gasolina e não ser facilmente removível, são características comuns a marcadores de cor. Quanto às outras principais características, como adequada solubilidade, não deixar resíduos e ser compatível com outros aditivos, são aspectos relevantes para um adequado marcador.

Outras características mais genéricas para marcadores de derivados de petróleo, estão descritas por Shair et al (1976), Orelup (1977; 1980), Keller (1977), Marangelli, Ciocci e Papa (1980) e Traverso (1995), nas respectivas patentes, que são:

- Ser relativamente não volátil;
- Ser estável quimicamente, fotoquimicamente, e à degradação microbiana;
- Ser facilmente detectável em quantidades extremamente pequenas por técnicas analíticas disponíveis;
- Não deve interferir com as aplicações de uso final do produto
- Sem toxicidade (aspecto ambiental).

Já para essas referências, a característica bem diferenciadora das citadas anteriormente para um marcador seria sua invisibilidade; ou seja, ser incolor e que possa ser detectado em pequenas quantidades por uma técnica analítica disponível.

Outra característica bem relevante para um marcador apontada por Spall et al (2007) e Toman e Biggs (1995), seria a de ser difícil de ser disfarçado por mascaramento.

Krutak, Cushmann e Weaver (1994), na patente US5525516, apresentam características específicas para marcadores fluorescente (fluoróforos), no infravermelho próximo:

- Adequada solubilidade em hidrocarbonetos de petróleo para permitir fácil dissolução para proporcionar concentrações detectáveis;
- Forte absorvância da luz infravermelha na faixa de comprimento de onda de 670-850 nm;
- Pouca ou nenhuma absorvância na faixa de 400 a 670 nm (visível), para permitir uma marcação essencialmente invisível (silenciosa);
- Forte fluorescência quando irradiado por radiação na faixa de 670-850 nm;

Essas características para os marcadores fluorescentes restringem há compostos que absorvem e fluorescem em uma restrita faixa de comprimento de onda: de 670-850 nm.

3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS ASSOCIADOS À MARCAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS PARA IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO

A seguir, serão apresentados os principais métodos analíticos relacionados com o tema marcadores de combustíveis e as respectivas técnicas analíticas e aspectos envolvidos na identificação da adulteração, a partir do levantamento de patentes e artigos. O levantamento (prospecção) de patentes foi realizada, no período de 2012 a 2015, a partir do banco de dados da EPO (*European Patent Office*), através da ferramenta de busca *espacenet*, onde foram identificadas mais de duzentas patentes relacionadas com o tema marcador de combustíveis. Também, foi utilizado o banco de dados do INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) para prospecção de patentes nacionais.

Os marcadores foram agrupados por técnicas analíticas aplicadas na detecção destes, começando pela colorimetria.


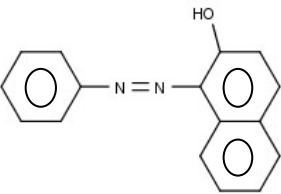
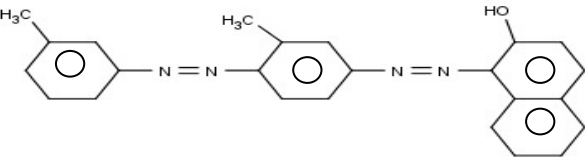
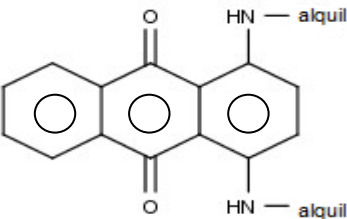
3.3.1 Colorimetria – marcação por cor

Como citado anteriormente, a primeira vez que um corante orgânico foi usado para identificar combustíveis contendo chumbo foi em 1926. A técnica de marcação por cor é a mais simples, pois a caracterização de um determinado tipo de combustível pode ser feita visualmente, ou com auxílio de um colorímetro. Utilizando soluções de marcadores derivados de azo compostos solubilizados em benzeno ($2,64 \text{ mg mL}^{-1}$) para marcar gasolina numa concentração de $100 \text{ mg galão}^{-1}$, Thompson (1995) propôs o cálculo da força tintorial, comparando as soluções de gasolina de teste com padrões de corantes, em um colorímetro Duboscq. A porcentagem da força tintorial é calculada por:

$$\text{Força tintorial (\%)} = \frac{\text{leitura para o padrão de marcador} \times 100}{\text{leitura para o marcador teste}} \quad (1)$$

No Quadro 1, Thompson (1995) apresenta alguns marcadores para gasolina de aviação e as respectivas cores.

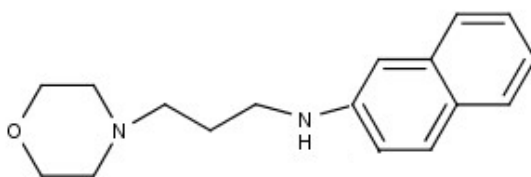
Quadro 1 – Alguns marcadores para gasolina de aviação.

Cor do corante	Nome	Estrutura
Amarelo	N,N-dimetil-p-fenil-azoanilina	
Laranja	1-fenilazo-2-naftol	
Vermelho	Derivados metila do 1-(4-fenilazofenilazo)-2-naftol	
Azul	1,4-Bis(alquilamino)-antraquinona	

Fonte: Thompson (1995)

Na colorimetria, além da visualização direta da cor dos marcadores existem várias patentes em que a coloração do marcador é desenvolvida pelo auxílio de uma extração ácida, extração básica, extração por sílica, ou, mais comumente, após uma reação. Orelup, nas patentes US4049393 (1977) e US4209302 (1980), apresentou diazo compostos, como derivados do morfolino (Fig. 3), onde esses marcadores de combustível, extraídos por solução aquosa ácida, são misturados à solução de 2-cloro-4-nitroanilina diazotizada, formando uma coloração característica.

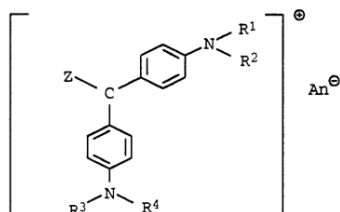
Figura 3 – Estrutura do 1-(4-morfolino)-3(beta naftilamônio)-propano.



Fonte: adaptado de ORELUP (1977)

Reações com desenvolvimento de coloração a partir de dois marcadores estão presentes em diversas patentes. Schloesser e Beck (1996), na patente MX9700116 (A), propõem como marcadores de hidrocarbonetos os leucotriarilmetanos, solubilizados preferencialmente em hidrocarbonetos aromáticos tais como tolueno, xileno, dodecilbenzeno e, como co-solventes, álcoois, aminas ou ésteres. A detecção da presença desses marcadores é feita por reação com um agente oxidante (ex.: permanganato de potássio, dicromato de amônio, etc.) ou, opcionalmente, um ácido protônico, na presença de água, resultando em uma cor de alta intensidade, com a formação de um corante triarilmetano (Figura 4) na fase aquosa.

Figura 4 - Estrutura geral de um corante leucotriarilmetano. Onde: Z= grupo aromático; e os grupos R¹, R², R³, R⁴ podem ser: H, grupo alquila C₁ – C₁₆, fenila ou naftila; An⁻ = sulfato, acetato, citrato, nitrato.



Fonte: adaptado de SCHLOESSER (1996)

No Quadro 2, são apresentadas as patentes que utilizam os marcadores associados com a técnica colorimétrica para identificação de adulteração de combustíveis e derivados de petróleo.

Quadro 2 – Patentes relacionadas com a técnica colorimétrica aplicada na marcação de combustíveis ou derivados de petróleo.

Matriz	Marcador	Concentrações	Procedimento/aspectos	Referência
Gasolina	Azo e antraquinonas	1,5 a 100 mg galão ⁻¹	Adição e visualização direta	(THOMPSON, 1955)
Gasolina	Morfolino nitroanilina.	0,05 – 5 ppm.	Extração com coluna e opcionalmente reação com 2-cloro-4-nitroanilina	(NOWAK, 1955)
Gasolina	Antraquinonas novas,	≈20 ppm	Adição da solução e visualização direta	(BUXFBAUM, 1961)
Derivados de petróleo	Corantes diazo novos	≈ 0,5 ppm	Extração com solução aquosa ácida e reação com solução diazotizada 2-cloro-4-nitroanilina.	(ORELUP, 1980)
Derivados de petróleo	Misturas de 1-4-dialquil-amino-antraquinonas	Soluções de marcadores 50%	Adição da solução e visualização direta	(MARANGELLI, CIOCCI, PAPA, 1980)
Derivados de petróleo	Fenilazofenóis	0,25 – 1 ppm	Extração e reação com aminas solúveis em água.	(FRISWELL, ORELUP, 1992)
Derivados de petróleo	Derivados das antraceno dionas (marcadores púrpuras)	cerca de 1 ppm	Extração e reação com uma base forte ou com co-solvente amina.	(FRISWELL, HINTON, 1993)
Gasolina	20% a 30% de base de rodamina B e 40% a 70% de 1-metil, 2-pirolidinona	0,5 – 1 ppm	Extração com sílica.	(NOWAK, 1994)
Derivados de petróleo	Morfolino	0,25 – 1 ppm.	Extração e reação com solução de HCl 10% ou ácido fórmico 10%.	(FRISWELL, HINTON, HALISSY, 1995)
Derivados de petróleo	Nitro derivados (R-CH ₂ -NO ₂) reação com 1,2-naftoquinona -4-sulfonato de sódio (NQS)	Concentração: 10 - 200 ppm; pH entre 9 e 12	Reação com sal de diazônio de uma amina aromática, em solvente polar e meio básico.	(TRAVERSO, 1995)
Derivados de petróleo	Leucotriarilmetanos	≤10 ppm	Reação com agente oxidante (permanganato, dicromato) ou ácido prótico.	(SCHLOESSER, BECK, 1996)
Derivados de petróleo	Compostos 'beta' dicarbonil ou orto-hidroxicarbonil aromáticos	Concentração: 1 - 1000 ppm	Extração e reação com solução alcoólica aquosa, ou acetônica aquosa de ferro (III).	(RABACCHI, SARTO, PISCITELLI, 1997)
Derivados de petróleo	Compostos de benzaldeídos	Não informado	Reação com agente aquoso-alcoólico metálico ou alcoólico de um ácido protônico, pelo menos um composto do grupo benzopirilo.	(KRAH, et al., 1997)
Combustível	Solução de corantes têxteis (ex.: acetato de fenil-etil etanolamina A-PEEA);	0,25 - 100 ppm	Extração e reação com HCl, ácido acético, fórmico ou propiônico.	(FRISWELL, 1997)
Derivados de petróleo	Mortrace ® AB	10 ppm	Extração em coluna polimérica acidificada com HCl ou ácido fórmico	(DOSHI, FREDERICO, 1998)

Quadro 2 – Patentes relacionadas com a técnica de colorimetria aplicada na marcação de combustíveis ou derivados de petróleo (continua).

Matriz	Marcador	Concentração	Procedimento/aspectos	Referência
Derivados de petróleo	Derivados da 1(3H) iso benzofuranona: timolftaleína ou cresolftaleína	0,5 – 100 ppm	Hidrólise básica gerando um diânion	(SMITH, BHARAT, 1999)
Petróleo	Compostos acridínicos	1 mg L ⁻¹	Reação com H ₂ O ₂ 1% em HNO ₃ 0,1 M e cloreto de cetiltrimetilamônio 0,2% em NaOH 1%	(WEEKS, HERBERT, 1999)
Solventes orgânicos	Azo compostos aromáticos	≤ 100 mg L ⁻¹	Reação com ácido orgânico	(SMITH, BHARAT, JUSTIN, 2003)
Derivados de petróleo	Azo compostos,	1 - 400 ppm	Extração em suporte sólido (vidro sinterizado, celulose, etc) reação com ácido prótico mineral ou orgânico	(LUNT, et al, 2005)
Derivados de petróleo	Corantes diazo	20 – 500 ppm	Reação com agentes ácidos ou básicos (HCl ou KOH)	(KNAPTON, MAN KA, 2008)
Derivados de petróleo	Ácido graxo insaturado (ácido carboxílico: ácido malónico, ácido málico, ácido oxálico, ou ácido succínico); ou alquil fenol (bisfenol A, nonilfenol 4-hidroxiacetofenona, 4-hidroxi benzalida)	Não informado	Reação de complexação	(WOOK, HO, 2010)

A colorimetria por visualização direta é o método mais simples e de fácil detecção da marcação, podendo-se utilizar o colorímetro como opção para melhor visualização. Contudo, é de fácil mascaramento, podendo-se extrair o marcador do combustível ou utilizar outro pigmento de mesma cor, de acordo com o interesse da adulteração. Na colorimetria de visualização indireta, onde se desenvolve uma etapa posterior à marcação para a ativação da cor do marcador, há uma vantagem a mais na tentativa de inibição da adulteração devido ao fato de não se visualizar o marcador presente no combustível; contudo, é necessária a etapa de manuseio para extração ou reação, que nem sempre é um processo simples, onde se utiliza, no mínimo um reagente, e que, usualmente, se geram resíduos. Geralmente, a aplicação de marcadores se faz com a utilização de um co-solvente para facilitar a dissolução no produto.

Apesar da simplicidade da marcação de combustíveis com corantes, várias desvantagens podem ser observadas, conforme destacado a seguir.

Uma variedade de pigmentos e corantes, como marcadores, estão disponíveis para a coloração de produtos petrolíferos. Entre os corantes utilizados estão sob as marcas Solvent Reds # 19,23,24,25,26 e 27, Solvente Blue n^o 36, Solvent Yellows # 14 e # 56, Calco Red Y, Automate Red B, DuPont Oil Red,

Automate Yellow # 8, DuPont Oil Orange, BASF Liquid Red P-36, BASF Liquid Red SG 7834, BASF Liquid Yellow, BASF Liquid Blue, Automate Blue # 8, e Automate Orange R (ORELUP, 1977). No entanto, estes corantes comerciais, citados anteriormente, apresentam as seguintes desvantagens:

- a) eles são facilmente removidos a partir de produtos petrolíferos pelos adsorventes comuns, tais como argilas, carvão vegetal, negro de fumo e sílica;
- b) no caso dos combustíveis diesel, que naturalmente contêm uma variedade de impurezas coloridas, e compostos fluorescentes; muitos desses corantes tornam-se imperceptíveis e não podem ser reconhecidos, exceto em altas concentrações; isto também é válido para o furfural e difenil amina, anilinas azo beta naftol e vários outros naftóis, que podem ser formados no processo de refino ou já estarem presentes no óleo original, gerando um falso positivo no teste (KELLER, 1977).
- c) os testes qualitativos "*on-the spot*" são relativamente complexos e demorados (no momento da coleta, em campo) para a identificação desses corantes;
- d) os ensaios quantitativos para a determinação da concentração dos corantes em vários produtos de petróleo, aos quais foram adicionados, são operações relativamente laboriosas e prolongadas.

A quinizarina e o grupo das hidroxiftaleínas, como a fenolftaleína, apresentam baixa solubilidade em derivados de petróleo, além de serem caros (KELLER, 1977). A timolftaleína e a cresolftaleína apresentam toxidez. As ftalocianinas apresentam dificuldade de preparação e custo (BUXFAUM et al., 1961; SANG, CHEN, 2003). Os fenilazofenóis apresentam uma cor instável e pouco intensa (FRISWELL, ORELUP, 1992). Os amínicos, para gasolina, constituídos por compostos nitrogenados (Poliisobutilamina, Poli(oxialquileno) aminocarbamato, Polibuteno succinimida), precisam de uma outra substância com função reagente de cor (BIGGS, TOMAN, 1998). Os diazos apresentam a dificuldade de sua extração da matriz, para uma posterior quantificação e identificação dos mesmos (ORELUP, 1975, 1977). Os aromáticos halogenados, não muito comuns como marcadores, apresentam baixa estabilidade;

enquanto que os organometálicos incluem, usualmente, ciclohexanobutiratos e/ou etilhexanoatos de Al, Ba, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Ni, P, K, Si, Ag, NA, Sr, Sn, V e Zn, apresentam relativamente poucos compostos solúveis em óleo, como também, baixa estabilidade para armazenamento (SHAIR, 1976).

Por fim, a aplicação da inspeção visual para marcadores dos combustíveis apresentam inconvenientes como a natureza invasiva dos testes e, geralmente, o uso de soluções muito diluídas que requerem o manuseio, estocagem e medição de grandes volumes da solução do marcador o que torna uma condição de certa forma inadequada do ponto de vista econômico (KELLER, 1977). Além disso, a facilidade de mascaramento da técnica possibilita a aplicação de várias táticas enganosas para evasão fiscal (SCOTT, WRIGHT, 2011).

3.3.2 Espectrofotometria

Diversos marcadores absorvem nas regiões UV-Vis e infravermelho. Assim, a aplicação da espectrofotometria juntamente com o uso desses marcadores proporcionam métodos analíticos para a identificação de adulteração de combustíveis. O Quadro 3 apresenta diversos exemplos da aplicação desses marcadores em associação com a espectrofotometria, onde se tem a detecção direta do marcador em um comprimento de onda de absorção específico, como na patente CN1259667 (A) (BALLS, STOYELL, FURRY, 2000); ou por via de uma extração ou reação anterior para detecção desse comprimento de onda, como na patente US6007744, proposta por Nacker (1998).

Quadro 3 – Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando a espectrofotometria como técnica de detecção.

Matriz	Marcador	Concentração	Procedimento/aspectos	Referência
Derivados de petróleo	Corantes diazo.	≈20 ppm;	Extração com sílica ou argila. $\lambda = 580 \text{ nm}$	(ORELUP, 1975)
Derivados de petróleo	Corantes diazo novos	≈20 ppm;	Extração com sílica ou argila. $\lambda = 550 \text{ nm}$	(ORELUP, 1977)
Derivados de petróleo	Derivados acrílicos	5 – 25 ppm	Reação de polimerização com ácido metacrílico + fenil - acridina.	(NACKER, 1998)
Derivados de petróleo	Dois marcadores: cianobenzeno, ftalocianinas, ácidos azulenoessquáricos	Sem informação	Identificação da razão das concentrações dos marcadores por infravermelho	(ASHER, CLARKE, FARAHAT, 1998)
Derivados de petróleo	Antraquinonas	≤1 ppm ;	Adição e leitura direta. $\lambda = 550\text{-}700 \text{ nm}$	(BALLS, STOYELL, FURRY, 2000)

Quadro 3 – Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando a espectrofotometria como técnica de detecção (continua).

Matriz	Marcador	Concentração	Procedimento/aspectos	Referência
Derivados de petróleo	Compostos com grupos fenileno ou naftileno, com anel de lactonas	0,5 – 5 ppm.	Reação com hidróxido metálico ou hidróxido quaternário de amônio. $\lambda = 500-650$ nm	(SMITH, BHARAT, 2002)
Combustíveis	Cianobenzeno; segundo marcador, cianobenzeno isotopicamente enriquecido	100 ppm	Relação das concentrações determinadas pelo multi- canal infravermelho.	(ASHER, CLARKE, FARAHAT, 1999)
Derivados de petróleo	Derivado do bis-fenil-isobenzofuranona,	Não informado	Reação com um derivado de tetra-alkilamônio.	(NAM, 2002)
Derivados de petróleo	Di-n-butyl éster de o-cresoltaleina.	0,5 a 100 ppm	Reação com hidróxido metálico ou quaternário de amônio. $\lambda = 50 - 600$ nm	(ASGAONKAR, 2002)
Derivados de petróleo	Grupo constituído por 1,4,5,8-tetrassubstituída antraquinonas e dímeros de antraquinonas	0,1 a 10 ppm;	Reação com base forte. $\lambda = 710$ a 850 nm.	(SANG, YU-MIN, 2003)
Derivados de petróleo	Compostos pirazinoporfirazina	0,1 a 10 ppm;	Adição e leitura direta $\lambda = 700$ a 900 nm	(BANAVALI, 2004)
Derivados de petróleo	Pirazinoporfirazinas	0,01 - 10 ppm	Adição e leitura direta $\lambda = 700 - 900$ nm	(BANAVALI, HO, 2004)
Derivados de petróleo	Ésteres aromáticos	0,1 a 10 ppm;	Reação com uma base. $\lambda = 560-590$ nm	(SMITH, BHARAT, 2002)
Gasolina e álcool	Complexo orgânico de níquel	100 a 600 ppb	Reação com um azo composto e um surfactante cetilpiridínio; ajuste de pH entre 4-5; $\lambda = 500-650$ nm	(TEIXEIRA, et al., 2007)
Derivados de petróleo e álcool combustível	Derivados de dicetona,	100 ppm;	Cetilpiridínio, como surfactante; sais de metais de transição (acetato de níquel, cobre ou zinco), como reagentes; ajuste de pH entre 1-4. $\lambda = 370-390$ nm	(TEIXEIRA, et al, 2008a)
Gasolina e álcool combustível	Dicetonas de zinco	20 ppm;	Cetilpiridínio, como surfactante; azo compostos como reagentes; ajuste de pH entre 6-7. $\lambda = 530-600$ nm	(TEIXEIRA, et al, 2008b)

Orelup (1977) utilizou soluções de diazos na marcação de derivados de petróleo, podendo identificá-los em concentrações de cerca de 0,5 ppm por cromatografia de camada delgada ou por espectrofotometria UV-Vis na faixa de 550 – 590 nm. Na patente KR20040007273 (A), Banavali e Ho (2004) apresentam um corante pirazinoporfirazina, como marcador de hidrocarbonetos de petróleo líquidos em concentrações entre 0,1 e 10 ppm, com máximo de absorção de 700 à 900 nm.

As ftalocianinas metálicas, naftalocianinas metálicas, complexos de Ni-ditioleno, compostos amínicos de aminas aromáticas, *methin* corantes ou corante ácido azuleno-esquárico são usados como agentes de marcação em diversos líquidos, com o máximo de absorção na faixa de 700-1200 nm. Aplicados para óleo

combustível, principalmente ao óleo diesel, esses marcadores têm absorção bastante forte no infravermelho próximo (NIR) (BRENHARD et al., 1993).

Asher, Clarke e Farahat (1999), na patente WO 1999000666, apresentam dois marcadores (ex.: cianobenzeno e cianobenzeno isotopicamente enriquecido), onde são misturados ao combustível, e a razão das concentrações desses marcadores é utilizada para identificação desse combustível, comparando-se a relação entre as concentrações medidas em um analisador infravermelho de multi-canal para combustível, com os valores pré-definidos na mistura de marcação.

Nacker (1998), na patente US6007744, apresenta uma técnica peculiar em que associa uma reação de polimerização do marcador com a determinação espectrofotométrica. O marcador, presente no combustível líquido, apresenta uma unidade química de identificação, tendo, pelo menos, um pico de absorção forte dentro do espectro de UV-Vis-IR e pelo menos uma porção química polimerizável; sendo que um catalisador de polimerização é adicionado ao combustível para promover a polimerização. Como exemplo, o marcador *Solvent yellow 58* é completamente esterificado com anidrido metacrílico para produzir um marcador tendo a funcionalidade de acrilato. À gasolina marcada, adiciona-se ácido metacrílico, juntamente com fenil acridina, expondo-se a mistura a uma lâmpada de foto flash para iniciar a polimerização. Após 1 minuto, o líquido é retirado da cubeta, deixando um revestimento com um resíduo amarelo, podendo-se efetuar a análise espectrofotométrica desse resíduo.

Em outras patentes, como a KR20020033033 (NAM, 2002), aplicam-se dois agentes (um derivado bisfenil-isobenzofuranona e um derivado tetra-alkilamônio), sendo um o marcador e o outro um agente (reagente) de desenvolvimento de cor, com posterior medição da absorção.

Os métodos envolvendo a espectrofotometria nas regiões UV, Vis e IR, em conjunto com a aplicação de marcadores aos combustíveis, são mais elaborados, mais seletivos e mais seguros do que a simples colorimetria, para a identificação de adulteração de combustíveis. Contudo, as limitações já assinaladas em relação a determinados marcadores também valem aqui, considerando ainda que, em vários casos, necessita-se de uma etapa de extração com um solvente orgânico ou até uma reação química, nem sempre proporcionando uma boa medição quantitativa desses marcadores, em combustíveis líquidos (FRISWELL, 1995). Muitas vezes, o solvente utilizado na extração apresenta elevada toxidez (BIGGS, TOMAN, 1998;

SMITH, BARAHT, 2002), além de requerer muita manipulação por parte do técnico analista, como ocorre também na patente US 4918020 (NOWAK, 1990), onde se analisa corantes marcadores em gasolinas usando-se a extração em fase sólida em uma coluna empacotada, seguida da formação de um complexo colorido na coluna, pela reação do marcador extraído com um reagente formador de cor, e posterior determinação da intensidade da cor do complexo colorido para indicar a concentração do marcador na amostra do combustível.

3.3.3 Espectrofluorimetria

De acordo com o levantamento de patentes relacionadas à questão da adulteração de combustíveis, verificou-se que a técnica mais aplicada para detecção da marcação e identificação de adulteração de derivados de petróleo e combustíveis é a espectrofotometria de fluorescência. A seguir, serão apresentados exemplos de patentes onde se tem a detecção direta da fluorescência ou a utilização de estratégias para sua geração, como reações, e posterior detecção.

Uma das formas mais simples da utilização da espectrofluorimetria, juntamente com a marcação, é apresentada por Orelup (1980), na patente US4209302. Nessa patente, propõe-se um método para conferir marcações invisíveis para fins de identificação de hidrocarbonetos de petróleo, incorporando um ou mais compostos fluorescentes no infravermelho. Certos fluoróforos infravermelhos das classes das ftalocianinas, naftalocianinas e esquarainas (derivado do ácido esquárico), e derivados do ácido crocônico, são úteis na marcação invisível de hidrocarbonetos de petróleo, como o próprio petróleo, óleos lubrificantes, ceras, óleo de gás (óleo forno), óleo diesel, querosene e, em especial, a gasolina. Os fluoróforos são adicionados aos hidrocarbonetos em níveis extremamente baixos e são detectados pela exposição das composições de hidrocarbonetos marcados à radiação no infravermelho próximo com um comprimento de onda na faixa de 670-850 nm, e, em seguida, detecta-se a luz fluorescente emitida (KRUTAK, 1995).

Ainda aplicando a espectrofluorimetria, Smith (2000), na patente GR3034049, também registrada como patente US5498808, apresenta um diéster derivado da fluoresceína como marcador. A presença desse marcador é detectável pela reação com um hidróxido de metal, ou, mais preferivelmente, com um hidróxido quaternário de amônio. Apesar da simples reação, essa aplicação, como outras que envolvem

etapas de extração ou reação para detecção do marcador, envolve mais manipulação, reagentes, mais tempo e resíduos.

A fluorescência, associada à substâncias deuteradas (como: compostos de ftalocianinas, naftalocianina, complexos de níquel-ditioleno, compostos amíno de aminas aromáticas, corantes metino, corantes de ácidos azuloesquárico, antraquinonas, rilenos, naftiltetracarboximides, ácido dibenzantrona, Isodibenzantrona), está aplicada na patente WO2009065789 (A1) (AHLERS, SENS, VAMWAKARIS, 2009). O uso de marcadores deuterados torna-se uma desvantagem por geralmente serem caros.

A aplicação da fluorescência, presente na patente US6991914 (HWAN-HO, 2004), usa de um marcador “silencioso” (não visível), que pode ser detectado através da medição da fluorescência gerada a partir da hidrólise seletiva do grupo éster (ésteres derivados de cumarinas, ésteres derivados da resorufina, éster derivados da fluoresceína) sob a ação das enzimas do grupo das esterase, celulose e lipase, com ligante de cloreto cianúrico. Apesar de bem elaborada, envolve a etapa de ação enzimática, o que também envolve manipulação de reagente, tempo e resíduos, como desvantagens da aplicação.

No Quadro 4, apresenta-se as patentes relacionadas com a marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando-se a espectrofluorimetria como técnica de detecção.

Quadro 4 - Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando a espectrofluorimetria como técnica de detecção. λ_{abs} (comprimento de onda de absorção); λ_{em} (comprimento de onda de emissão).

Matriz	Marcador	Concentração	Procedimento/aspe- ctos	Referência
Solventes	16,17- Dialcoquixiviolantrolina	Não indicada	Leitura direta: λ_{abs} = 350-700 nm	(BERGMARK, 1968)
Óleo diesel	Ftalocianina, naftalocianina, complexos de níquel-ditiolano, cpds de amoníó de aminas aromáticas	≤ 1 ppm	Leitura direta: λ_{abs} = 700-1200 nm ; λ_{em} = 700-1200 nm	(BERNHARD et al., 1993)
Petróleo e derivados	Esquarainas, ftalocianinas e naftalocianinas	≤ 1 ppm	Leitura direta: λ_{abs} = 670-850 nm	(SCHLOESE R, 1996)
Petróleo e derivados	Esquarainas (derivado do ácido esquárico), ftalocianinas e naftalocianinas	Não indicada	Leitura direta: λ_{abs} = 670-850 nm	(KRUTAK, CUSHMANN, WEAVER, 1996)
Combustíveis	Naftalocianinas, cianina, metino, croconio e squarílio	1 a 100 ppb	Leitura direta: λ_{abs} = 600-2500 nm ; λ_{em} = 600-2500 nm	(RUTLEDGE, ROGINSKI, VICKERS, 1997)
Derivados de petróleo	Ftalocianina, naftalocianina, complexos de níquel-ditioleno, compostos de amoníó de aminas aromáticas, corantes metino azuloesquárico,	1 ppm	Leitura direta: λ_{abs} = 600 a 1.200 nm; λ_{em} = 620 a 1.200 nm	(BERNHARD, et al ,1998)

Quadro 4 - Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando a espectrofluorimetria como técnica de detecção. λ_{abs} (comprimento de onda de absorção); λ_{em} (comprimento de onda de emissão). (continua)

Matriz	Marcador	Concentração	Procedimento/aspectos	Referência
Derivados de petróleo	Naftalocianina, ftalocianina, cianina, metino, rocônio e esquarílio	0,01 – 1000 ppb	Leitura direta: $\lambda_{\text{abs}} = 600-2500 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 600-2500 \text{ nm}$	(RUTLEDGE, ROGINSKI, VICKERS, 1998)
Derivados de petróleo	Ftalocianinas	100 a 500 ppb	Leitura direta: $\lambda_{\text{abs}} = 600$ a 1.200 nm ; $\lambda_{\text{em}} = 620$ a 1.200 nm	(MEYER, VAMVAKAIS, BECKKARIN, 1998)
Derivados de petróleo	Ftalocianina, naftalocianina, complexos de níquel-ditioleno, compostos de amônio de aminas aromáticas, corantes metino azuloesquárico, complexos de níquel ditioleno.	0,005 a 0,1 ppm	Leitura direta: $\lambda_{\text{abs}} = 600$ a 1.200 nm ; $\lambda_{\text{em}} = 620$ a 1.200 nm	(BERNHARD, et al., 1998)
Derivados de petróleo	Ftalocianina, naftalocianina, complexos de ditioleno,	1 a 1000 ppb;	Leitura direta: $\lambda_{\text{abs}} = 600$ a 1.200 nm ; $\lambda_{\text{em}} = 620$ a 1.200 nm .	(MEYER, 1999)
Combustíveis	Pigmento cianina	Não indicada	Leitura direta: $\lambda_{\text{abs}} = 550$ a 810 nm ; $\lambda_{\text{em}} = 560$ a 850 nm	(CAPUTO, CIANA, 2000)
Derivados de petróleo	Derivado da fluoresceína	0,5 – 5 ppm	Reação com um hidróxido de amônio quaternário	(SMITH, 2000)
Combustíveis	Porfinas ou derivados de porfirina	Não indicada	Absorção na região do ultravioleta próximo	(MCCALLIEN, WILLIAM, 2001)
Líquidos	Ftalocianinas, metal-ftalocianina, naftalocianinas, metal-naftalocianinas, complexos de níquel-ditioleno, compostos de amônio de aminas aromáticas, metino, ácido esquárico e ácido crôconico	100 - 500 ppb	$\lambda_{\text{abs}} = 600$ a 1.200 nm e $\lambda_{\text{em}} = 620$ a 1.200 nm	(MEYER, et al. 2001)
Derivados de petróleo	Ésteres derivados de hidroxicumarinas, e ésteres derivados de resorrufina, ésteres derivados de fluoresceína	0,5 - 10 ppm	Ação enzimática de grupo de enzimas de estearase, celulose e lipase com ligante cloreto cianúrico	(HWAN-HO, et al. 2004)
Derivados de petróleo	Copolímeros do fluoreno	10 – 100 ppb	Leitura direta: $\lambda_{\text{em}} = 380-800 \text{ nm}$	(NGUYEN, XIAO RAYMOND, 2004)
Derivados de petróleo	Antraquinonas substituídas	0,5 - 10 ppm	Leitura direta: $\lambda_{\text{abs}} = 690$ a 1000 nm	(SANG, BAXTER, 2005)
Derivados de petróleo	Ftalocianinas	0,01 – 10 ppm	Leitura direta: $\lambda_{\text{abs}} = 600-700 \text{ nm}$	(EBERT, GESSNER, RUDIGER, 2006)
Derivados de petróleo	Violantronas e derivados ou isoviolantrona e derivados	1 a 1000 ppb	Leitura direta: $\lambda_{\text{abs}} = 500-900 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 500-900 \text{ nm}$	(FORSHEE, KOTTENSTETT E, 2006)
Óleos	Rilenos	1 a 1000 ppb	Leitura direta: $\lambda_{\text{abs}} = 600-1000 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 600-1000 \text{ nm}$	(GESSNER, 2007)
Combustível	Marcadores não definidos	Não informado	Razão das concentrações dos marcadores	(WILKINSON, DORLAND, 2008)
Óleos	Aril ou alquiloxiftalocianinas	1 -1000 ppb	Leitura direta: $\lambda_{\text{abs}} = 600-800 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 600-900 \text{ nm}$	(GESSNER, SENS, EBERT, 2008)

Quadro 4 - Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando a espectrofluorimetria como técnica de detecção. λ_{abs} (comprimento de onda de absorção); λ_{em} (comprimento de onda de emissão). (continua)

Matriz	Marcador	Concentração	Procedimento/aspectos	Referência
Óleos	Ftalocianinas, naftalocianinas, complexos ditilene de níquel, compostos amino de aminas aromáticas, corantes metino, corantes ácidos azulenosquáricos, antraquinonas, rilenos, como marcadores; etanol, metanol	ppb ou ppm	λ_{abs} = 380-750 nm. Hidreto de lítio alumínio deuterados, como agentes deuterantes.	(AHLERS, SENS, VAMWAKARIS, 2009)
Derivados de petróleo	Grupo éster- sistema carbocíclico aromático C6-C20	0,01-100 ppm	Sal metálico alcanólico como promotor de cor.	(HYUN, 2009)
Derivados de petróleo	Violantrona e derivados; isoviolantrona e derivados	1 ppb a 1000 ppm	Reação com agente oxidante forte, exemplo, um peroxioxalato orgânico λ_{abs} = 670-2500 nm e λ_{em} = 670-2500 nm	(FORSHEE, KOTTENSTETTE, 2010)
Derivados de petróleo	Dois ou mais marcadores (indefinidos)	Indefinido	Marcação criptografada, relação entre as concentrações.	(BABICHENKO, 2010)
Derivados de petróleo	Antraquinonas e ftalocianinas	100 ppb – 10 ppm	Agentes deuterantes (ex.: hidreto de lítio, alumínio deuterados). λ_{abs} = 600-1200 nm	(SENS, 2010)
Diesel	Corante Sudan III	Não informado	Corante realça a fluorescência da clorofila residual.	(QUINTELLA, et al. 2012)

A espectrofluorimetria, como técnica de detecção de marcação, tem como vantagem utilizar a sincronização dos comprimentos de onda de absorção e emissão do marcador como meio de identificação de um combustível, tornando mais eficaz e mais segura essa identificação devido à seletividade, possibilitando também a quantificação do marcador. Outra vantagem é que a determinação direta da fluorescência sem a necessidade de ativação do marcador por reação ou extração, como indicado em várias patentes, eliminando processos de manipulação e uso de reagentes, que geram resíduos, torna o processo mais rápido, mais limpo e mais eficiente.

No entanto, diversas aplicações que não usam a detecção direta da fluorescência do marcador e que utilizam de etapas extras de extração ou reação para desenvolvimento da fluorescência apresentam as desvantagens citadas de maior manipulação, uso de reagentes, mais tempo de análise e geração de resíduos.

Além disso, derivados de petróleo, com múltiplos fluoróforos, apresentam elevados valores de densidade óptica e espectros de fluorescência largos. Outra característica destas amostras é a presença de extensa transferência de energia de ressonância devido à forte sobreposição nos espectros de absorção e emissão

(TAKSANDE, 2006). Assim, por se tratar de detecção de adulterantes na gasolina e no diesel, as idênticas características espectrais entre os combustíveis e os adulterantes, podem dificultar a detecção da adulteração empregando a espectrofluorimetria.

3.3.4 Cromatografia

A técnica cromatográfica também é bastante aplicada para identificação de marcadores. Na patente US3964294 (SHAIR et al, 1976), esferóides microencapsulados contendo uma substância captora de elétrons (ex.: hidrocarbonetos halogenados e quinonas) são dispersos no produto a ser marcado, como óleo cru em um tanque. Amostras, tais como do derramamento desse óleo marcado, são coletadas e analisadas por cromatografia à gas com detector por captura de elétrons. Essa técnica proporciona um sistema de identificação da origem do óleo derramado, como controle ambiental. Microcápsulas do marcador (< 10 µm) podem ser adicionadas a produtos refinados como combustíveis e não afetarão a queima ou combustão. A patente US4141692 (KELLER, 1977) também apresenta hidrocarbonetos clorados como marcadores de combustíveis e a cromatografia à gás com detector por captura de elétrons para quantificação do mesmo.

Na patente US5755832 (TOMAN, BIGS, 1996), a cromatografia por exclusão de tamanho, acoplada com a varredura de espalhamento de luz foi aplicada ao resíduo da evaporação de amostra de derivados de petróleo para identificação de marcadores nitrogenados de alta massa molecular > 15 mil (como poli-isobutil aminas, poli(oxialquilenos) aminocarbamatos e polibutenos succinimidas).

Na patente US5512066 (TOMAN, BIGS, 1995), gasolinas são diferenciadas entre si pela adição de um marcador com massa molecular média de pelo menos 15 mil (ex.: poliestireno), e concentração menor que 1,0 ppm. Esse marcador não evapora nem sofre degradação térmica a temperaturas inferiores a 120 °C. A presença desse marcador é determinada pela distribuição da massa molecular, usando-se a cromatografia por exclusão de tamanho por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) a partir de um resíduo líquido de uma amostra da gasolina vaporizada.

Na patente US5981283 (ANDERSON, GONZALES, VALENTI, 1999), o agente de marcação (ex.: marcadores com isótopos de C, H, O, N, S e halogênios) está presente no combustível numa concentração entre 0,5 e 500 ppb e é

identificado por cromatografia à gás acoplada à espectrômetro de massa (GC-MS). Na patente KR20080072607 (MANOHAR, WAINE, 2008) também propõe-se a técnica GC-MS, utilizando-se de marcadores com anel cianúrico, anel isocianurato ou triazina.

Uma variante da aplicação de GC-MS para combustível é apresentada na patente US 5234475 (MALHORTA, LORENTS, 1993), onde se aplicam marcadores fulerenos com C60, C70, C74, C76, C78, C82, C84, para servirem como um meio de identificação do combustível, com a possibilidade de se utilizar um único marcador ou diversos marcadores em concentrações diferentes para diferenciar os tipos de combustíveis. Assim, por exemplo, se 7 fulerenos diferentes são utilizados em combinações de 1, 2, ou 3 e em 5 diferentes concentrações, existe uma possibilidade de até 4935 diferentes combinações de marcação de combustíveis, que podem todos serem identificados separadamente pela presença de tais combinações de fulerenos.

Os marcadores microesferóides, de acordo com Shair (1976) (verificar se é colorimétrico) são partículas sólidas microesferoidal, em geral, com diâmetro entre 10-50 microns, sendo necessárias apenas cerca de 103 partículas por litro. Diversos materiais podem ser preparados em microesferóides: metais, cerâmicas, nitretos, carbonetos, celulosas, amidos, poliestireno, resinas fenólicas, e muitos compostos orgânicos. Essas partículas podem ser facilmente separadas a partir das amostras de óleos; entretanto, outras partículas presentes na amostra, tais como esporos, pólenes, microalgas, etc, podem interferir ou complicar a separação e caracterização da marcação. A preparação desses marcadores não é um processo simples. Além disso, a microsfera pode sofrer oxidação ou ataque microbiano sob o ambiente de derrames de petróleo, por exemplo. As amostras são coletadas e a origem é determinada por cromatografia com detecção por captura de elétron.

Na patente US5279967 (BODER, 1994), apresenta-se a fluorescência acoplada à CLAE ou à cromatografia em camada fina para identificação e rastreamento de hidrocarbonetos líquidos. A patente lista uma faixa de excitação em 350-440 nm e uma faixa de emissão em 450-550 nm para amostras de gasolina e indica as naftalamidas que emitem em 550 nm como marcadores de gasolina. Assim, um sistema de rastreamento de combustível líquido com marcadores naftalimidas, como N-substituído ou *N,N'*-dialquil-4-amino-1,8-naftalimidas, baseia-se num sistema de código binário (binomial, 2^n-1), usando-se dois marcadores,

proporcionando o monitoramento extremamente preciso e sensível de identificação da origem do combustível. Trindade, Zanoni e Matysik (2010) apresentam também a técnica CLAE/UV-Vis para identificação dos marcadores Solvent Blue 14 (SB-14), Solvent Orange 7 (SO-7) e Solvent Red 24 (SR-24) na gasolina e a técnica CLAE com detecção eletroquímica para os mesmos marcadores.

Atualmente, a metodologia aplicada oficialmente no Brasil pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, para a identificação de adulteração da gasolina, utiliza a técnica de cromatografia à gás para análise de marcadores que, se presentes nesta, constata a adulteração através de uso de solventes, regulado pela Portaria nº 274 de 2001 (ANP, 2001).

No Quadro 5, as diversas patentes relacionadas com as técnicas de cromatografia aplicadas conjuntamente com a marcação de combustíveis para identificação de adulteração são apresentadas.

Quadro 5 – Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando as técnicas de cromatografia como técnicas de detecção.

Matriz	Marcador	Concentração	Procedimento/aspectos	Referência
Derivados de petróleo	Hidrocarbonetos halogenados, quinonas em microcápsula diâmetro <math><10\mu\text{m}</math>.	1000 partículas L^{-1}	GC -FID	(SHAIR, et al., 1976)
Combustíveis	Hidrocarbonetos clorados	0,2 – 4 mg L^{-1}	GC -FID	(KELLER, 1977)
Derivados de petróleo	Grupos do 1-(4-morfolino)-3-(α -naftilamino)-propano e 1-(4-morfolino)-3-(β -naftilamino) propano	0,25 – 5 ppm	GC – detector de nitrogênio e fósforo (NPD)	(ZOUMALAN, 1993)
Combustíveis	Fulerenos	0,01 a 100 ppm	GC-MS	(MALHORTA, 1993)
Derivados de petróleo; gasoline	N-substituído ou <i>N,N</i> -disubstituído 4-amino-1,8 naftalimida	0.1 ppm	CLAE / Fluorescência. Código binário: 2 marcadores. $\lambda_{\text{ex}}=450 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}}=550 \text{ nm}$	(BODER, 1994)
Gasolina	Polímero de peso molecular médio de pelo menos 15 mil (poliestireno)	$\approx 1,0 \text{ ppm}$	Evaporação com aplicação de CLAE ao resíduo	(TOMAN, BIGGS, 1995)
Petróleo e derivados	Marcadores nitrogenados de alto peso molecular >15000: poli-isobutil aminas; poli(oxialquilenos) aminocarbamatos; polibutenos succinimidas	$\leq 1 \text{ ppm}$	Evaporação com aplicação de CLAE ao resíduo	(TOMAN, BIGGS, 1996)
Derivados de petróleo	Marcadores (dois) com isótopos de C,H,O,N, S e halogênios.	0,5 - 500 ppb	GC-MS	(ANDERSON, GONZALES, VALENTI, 1999)
Derivados de petróleo	Dois marcadores - azo compostos - antraquinonas substituídas	5 - 1000 ppm	Extração ácida ou básica e CLAE / UV absorção máxima $\lambda_{\text{em}} \leq 500 \text{ nm}$	(VAMVAKARIS, 2004)
Combustíveis e biodiesel	Compostos de butil terciário em anel cianúrico, anel isocianurato ou triazina	0.01 - 50 ppm	GC-MS	(MANOHAR, 2008)

Quadro 5 – Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando as técnicas de cromatografia como técnicas de detecção (continua).

Matriz	Marcador	Concentração	Procedimento/aspectos	Referência
Combustíveis	Bifenóis	0,01 – 20 ppm	GC-MS	(GREEN, SWEDO, 2013a)
Combustíveis	Derivados de acetofenona	0,05 – 20 ppm	GC-MS	(GREEN, SWEDO, 2013b)
Combustíveis	4,4'-bis(2,5-dimethylbenzyl)-1,1'-biphenyl	0,05 – 20 ppm	GC-FID	(GREEN, SWEDO 2014)
Combustíveis	Éteres aromáticos e derivados	0,01 – 100 ppm	GC-MS	(GREEN, 2014)
Combustíveis	Compostos aromáticos com anéis de C ₆ a C ₂₀ com substituintes aquila, alquênica e heteroalquila	0,01 – 100 ppm	GC-MS	(GRAS, RONDA, 2015)
Combustíveis	Éteres aromáticos e derivados – dois marcadores	0,01 – 100 ppm	GC-MS – dois canais	(GRAS, et al, 2015)

As análises por cromatografia à gás são bastante utilizadas para a identificação de adulteração na gasolina, principalmente, considerando a seletividade e a exatidão dos métodos, possibilitando uma melhor quantificação do marcador e, portanto, do nível de adulteração. No entanto, as técnicas cromatográficas são geralmente lentas e dispendiosas para a análise de um grande número de amostras, desfavorecendo a sua aplicação em rotina, segundo Teixeira et al. (2004), o que é reforçado também por Rutledge et al. (1998). Além disso, a utilização de padrões internos, para construção de curvas analíticas, é necessária para obtenção de resultados confiáveis no caso de CG, CG-MS e CLAE. Considerando ainda para a análise por CLAE, solventes caros são necessários para a separação de compostos da amostra, na eluição. A cromatografia de camada delgada é uma técnica analítica barata, mas não é confiável, pois a precisão é baixa, e, também, sensível à umidade.

Além dos aspectos desfavoráveis citados como tempo de análise, reagentes e insumos caros, as técnicas CG e CLAE precisam de logística de coleta de amostras, requerem pessoal técnico bastante habilitado e geralmente são realizadas apenas em laboratórios especializados, além do alto custo dos equipamentos e das respectivas manutenções.

3.3.5 Outras técnicas de detecção de marcadores em combustíveis

No Quadro 6, são apresentadas outras técnicas também aplicadas conjuntamente com a marcação de combustíveis para a detecção de adulteração.

Quadro 6 – Patentes relacionadas à marcação de combustíveis ou derivados de petróleo, empregando outras técnicas de detecção.

Matriz	Marcador	Concentração	Procedimento/aspectos	Referência
Petróleo	Sais graxos de rádio, tório ou urânio	Não indicada	Medição direta da radioatividade do marcador	(COLLIGAN, et al, 1934)
Óleos	Sais de metais Group VIB metals, Group VIIB metais de lantanídeos e terras raras de ácidos graxos	10 – 5000 ppm	Medição direta da absorção atômica do marcador	(SHOWALTER, GOLDISH, LUKASIEWICZ 1988)
Combustíveis	Composto nitrogenado de massa molecular (poli-isobutil aminas)= 15000	1ppm	Destilação do combustível com medida de densidade do resíduo	(BIGGS, TOMANN, 1998)
Gasolina	Marcador – não informado.	50 ppm	Espectrometria de massas por introdução por membrana (MIMS) – extração do marcador	(SPARRAPAN, EBERLIN, 2003)
Gasolina	Dodecilamina	Não indicada	Espectrometria de massa com ionização a pressão atmosférica.	(HADAD, et al.,2005)
Derivados de petróleo	Ftalocianina, esquaraina	1 ppb – 100 ppm	Espectroscopia de Mobilidade do Ion (IMS)	(SPALL, et al., 2007)

O uso de compostos radioativos como técnica de marcação, apresentada na patente US2058774 (COLLIGAN et al., 1934), utiliza sais graxos de rádio, tório ou urânio, podendo ser aplicada a qualquer sólido ou líquido que estejam presentes hidrocarbonetos de petróleo, como: combustíveis para motores, querosenes, óleos lubrificantes, graxas, parafinas, inseticidas e emulsões de produtos petrolíferos. A radioatividade pode ser medida quantitativamente com alto grau de exatidão; além disso, como a radioatividade é um fenômeno atômico, não afetado por temperatura, luz ou condições ordinárias, os produtos marcados manterão essa característica por longo tempo. Porém, marcadores radioativos não têm boa aceitação devido aos riscos de distúrbios fisiológicos humanos e grande potencial de contaminação ambiental, o que exige procedimentos criteriosos preventivos de manuseio e controle operacional de alto grau de exigência.

A espectrometria de absorção atômica, não sendo muito comum em método para a marcação de óleos derivados de petróleo, foi aplicada na patente US4755469 (SHOWALTER, GOLDISH, LUKASIEWICZ, 1988), onde se usou um material traçador dispersível de sal de ácido graxo de um metal dos Grupo VI ou VIIB, ou da série do lantânio ou terra rara. O método é particularmente útil na detecção de uma substância oleaginosa e petrolífera de modo que pode ser identificada após um roubo ou derramamento, ou, para rastrear o fluxo de injeção de um óleo através de um reservatório subterrâneo. As vantagens da técnica são a sensibilidade e seletividade; contudo, os equipamentos e manutenção não são baratos e,

geralmente, a técnica exige o pré-tratamento das amostras. Outro aspecto, é que os compostos organometálicos apresentam baixa solubilidade em óleo e relativamente baixa estabilidade para armazenamento (SHAIR, et al., 1976).

A técnica de espectroscopia de mobilidade de íon (IMS) é aplicada na patente US2007212785 (SPALL, et al., 2007) para a identificação de produtos petrolíferos marcados quimicamente por ftalocianinas e esquaraínas. Apesar dos marcadores serem geralmente imunes à extração por absorventes convencionais e o equipamento não ser muito caro, a técnica IMS ainda está em fase de desenvolvimento.

As técnicas de espectrometria de massa (HADAD et al., 2005; 2012) e Ressonância Magnética Nuclear (FIGUEIRA, 2011), aplicadas com a marcação de combustíveis, são técnicas analíticas altamente seletivas; contudo, são caras e, geralmente, de pouca aplicabilidade em análises de rotina.

3.3.6 Técnicas sem aplicação de marcadores

Apresenta-se, no Quadro 7, patentes que foram prospectadas no banco de patentes do INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), relacionadas com a identificação da adulteração de combustíveis que não envolvem o uso de marcadores adicionados. A grande maioria dessas patentes apresenta a aplicação de instrumentos e dispositivos aplicados para a detecção de adulteração de combustíveis. Assim, não foram disponibilizadas informações mais detalhadas sobre as técnicas e os dispositivos aplicados.

Quadro 7 – Patentes relacionadas com a adulteração dos combustíveis que não envolvem aplicação de marcadores.

Matriz	Instrumentos / Dispositivos	Referência
Gasolina	Aparelho eletrônico capaz de identificar gasolina adulterada com etanol combustível – princípio da condutividade elétrica	(De ARAÚJO, 2001)
Combustíveis	Equipamento eletrônico para monitoramento da qualidade de combustíveis, com base na absorção de ondas eletromagnéticas na faixa de RF, com determinação da constante dielétrica.	(SANTOS, 2002)
Combustíveis	Analisador portátil para combustíveis	(MARIN, 2002)
Combustível	Sistema para qualificar e inibir automaticamente o fluxo de combustível adulterado ou contaminado - Densidade ou Massa Específica	(LIMA, 2002)
Combustíveis	Detector de combustível adulterado	(MAIOLINO, 2003)
Diesel	Detector de diesel adulterado	(MAIOLINO, 2004)
Combustíveis	Dispositivo - sistema e método para análise e monitoramento de combustíveis via espectroscopia em infravermelho (FTIR)	(GOMES, 2004)
Combustíveis	Dispositivo com a finalidade de alertar quando do abastecimento de combustível adulterado	(LARA, 2004)

Quadro 7 – Patentes relacionadas com a adulteração dos combustíveis que não envolvem aplicação de marcadores (continua).

Matriz	Instrumentos / Dispositivos	Referência
Combustíveis	Sistema de telemetria de postos de combustível. Equipamento eletrônico para monitoramento remoto de nível de combustível nos tanques de estocagem.	(PALM SOLUTION, 2004)
Combustíveis	Sensoriamento eletrônico das bocas de carregamento e descarga de caminhões de combustíveis e tampas de tanques de posto de revenda	(RIBEIRO, 2005)
Combustíveis	Dispositivo embarcado em veículo, proporcionando análises e testes instantâneos da condutividade elétrica (resistência ôhmica) do combustível.	(CALDAS, 2005)
Combustível	Aparelho identificador de adulteração de combustível, acoplado preferentemente á bomba de combustível de postos de abastecimento, ou em veículos de distribuição	(DA SILVA, 2005)
Combustíveis	Dispositivo espectrofotométrico e sistema de celas e método para monitorar qualidade dos combustíveis na região do infravermelho próximo	(SILVA, LIMA ALBUQUERQUE, 2005)
Combustíveis	Sistema de identificação de abastecimento de combustíveis por infravermelho	(HARTMAN N, DE LIMA, 2006)
Combustíveis	Sistema em tanque de veículo com detector de adulteração de combustível	(ARISSINOS, 2006)
Combustíveis	Determinação de absorção de onda luminosa por captação por fotoreceptores de luz emitida por LED, em dispositivo embarcado em veículo	(CALDAS, 2007)
Gasolina e álcool	Aparelho digital microprocessado que utiliza o princípio heteródino para análise da variação de impedância do combustível	(AGUIAR , 2007)
Diesel e biodiesel	Equipamento para verificação da qualidade de combustível em tempo real - microdensímetro	(LARA, 2008)
Combustíveis	Sistema para detecção de combustível adulterado por método ótico (espectroscopia infravermelho) e capacitivo (determinação da constante dielétrica do líquido)	(FARIA, PRADO NETO, 2008)
Combustíveis	Sensoriamento por fibra ótica – índice de refração	(MERCADO, 2009)
Diesel	Aplicação de Análise Multivariada como modelo matemático para dados espectroscópicas e ou físico-químicas, tais como, viscosidade cinemática, massa específica, como de fulgor e estabilidade oxidativa	(QUINTELLA, et al., 2010)

De acordo com o Quadro 7, vários dispositivos foram criados para a detecção da adulteração de combustíveis. Muitos deles são instalados no próprio veículo ou de acompanhamento remoto no veículo ou na bomba de combustível, utilizando-se de diversas técnicas e princípios físico-químicos; contudo, as informações apresentadas nas patentes não foram suficientes para uma melhor avaliação da capacidade real de identificação de adulteração do combustível.

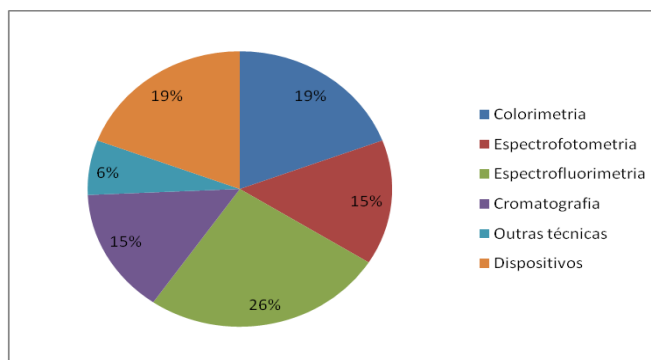
3.3.7 Prospecção de patentes

A prospecção das patentes referidas nesse trabalho foi realizada no período do mês de outubro de 2011 e mais recentemente (maio de 2015). Além das prospectadas no INPI, utilizou-se a ferramenta de busca da *worldwide.espacenet.com*, da *European Patent Office* (EPO), empregando, inicialmente, algumas palavras chaves relacionadas com o tema marcadores de combustíveis. Posteriormente, empregou-se os códigos de busca mais apropriados para o tema em questão: *C10L1- Liquid carbonaceous fuels*; e *G01N -*

INVESTIGATING OR ANALYSING MATERIALS BY DETERMINING THEIR CHEMICAL OR PHYSICAL PROPERTIES.

Na Figura 5, apresenta-se um gráfico que mostra a distribuição percentual das patentes, em função das diferentes técnicas aplicadas para identificação de adulteração de combustíveis.

Figura 5 - Distribuição percentual das técnicas relacionadas com a detecção de adulteração de combustíveis nas patentes levantadas.



De acordo com o gráfico da Figura 5, verifica-se a aplicação das diferentes técnicas para a identificação de adulteração de combustíveis, sendo que a espectrofluorimetria foi a técnica mais utilizada.

Com a síntese de novas moléculas fluorescentes no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e considerando algumas desvantagens da aplicação da técnica cromatográfica, na detecção de adulteração de combustíveis e utilizada pela ANP, foi definida a espectrofluorimetria como a técnica utilizada nesse trabalho para a detecção da adulteração dos combustíveis, considerando as vantagens, principalmente, da aplicação da leitura direta da fluorescência do marcador para detecção deste.

4 METODOLOGIA

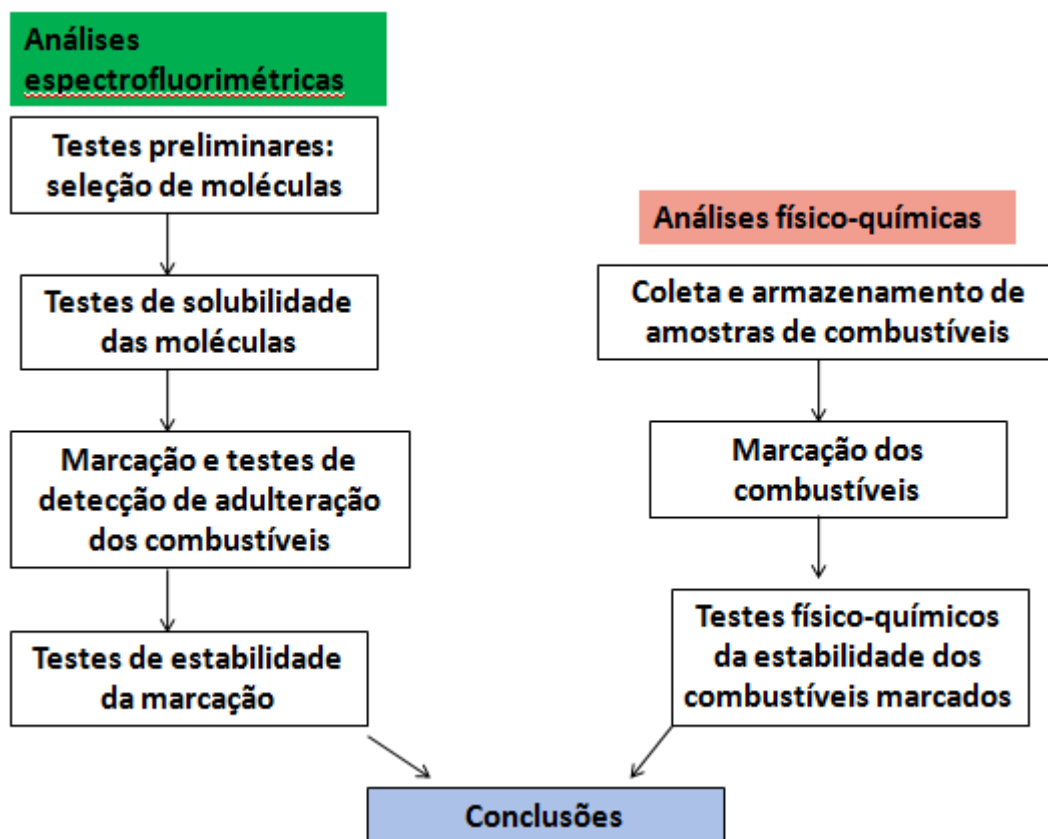
Esse trabalho consistiu na aplicação de moléculas fluorescentes como marcadores para identificação de adulteração de combustíveis (álcool etílico hidratado combustível, gasolina e óleo diesel), usando a técnica de espectrofotometria de fluorescência.

Considerou-se cinco aspectos para a realização deste trabalho: a coleta das amostras de combustíveis; a definição e aplicação dos marcadores nessas amostras; a adulteração dessas amostras; as análises das amostras de combustíveis pelos métodos analíticos preconizados pela ANP; e as análises das amostras de combustíveis, por espectrofluorimetria.

A aplicação dos métodos analíticos da ANP, apresentados na sequência, objetivou, principalmente, a avaliação da qualidade das amostras de combustíveis tanto marcadas como não marcadas, por um período de oito meses (tempo, geralmente, que a ANP conserva as amostras para possível re-análise); enquanto que as análises espectrofluorimétricas, também durante esse período, foram para verificar o comportamento da fluorescência dessas amostras e a detecção da adulteração.

A Figura 6 apresenta o fluxograma para o processo de amostragem e análises.

Figura 6 – Fluxograma do processo de amostragem, marcação e análises físico-químicas e espectralfluorimétricas das amostras de combustíveis.



4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.1.1 Amostras de combustíveis

Foram utilizadas amostras de gasolina, óleo diesel (metropolitano, com 5 % de biodiesel) e álcool etílico hidratado combustível, coletadas em postos de combustíveis de diferentes regiões da Bahia. As amostras para simulação e detecção de adulteração, geralmente, foram coletadas em postos de gasolina próximos da Universidade Federal da Bahia (UFBA), no período de 2011 a 2014, mas também obtidas da ANP, e utilizadas para testes logo que coletadas.

As amostras de combustível para avaliação da estabilidade e testes físico-químicos, foram adquiridas diretamente da Unifacs, em 2011, através do programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis e armazenadas nas dependências do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CEPED). Foram coletados cerca de 20 L para cada combustível. Cada combustível foi fracionado em três partes: amostra original; amostra marcada (original mais marcador); amostra

adulterada (amostra marcada e adulterada). Então, tanto a amostra original (combustível não marcado) como a amostra marcada (combustível com marcador específico) foram distribuídas em garrafas PET âmbar de 500 mL. A amostra adulterada foi guardada em recipiente único de 1 L. Essas garrafas PET foram rotuladas, com indicação: do tipo de combustível; marcador (se presente); o mês da análise (de 0 a 8) a ser feita. O mês “0” foi considerado o mês inicial, aquele do engarrafamento das amostras, e os números subsequentes, até 8, foram cada mês posterior. As amostras ficaram armazenadas em armário escuro, e foram sendo analisadas de acordo com o mês marcado no rótulo.

4.1.1 Equipamentos/Instrumentos

Inicialmente, foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência da Jasco, modelo FP-777, com lâmpada de xenônio, faixa de leitura de comprimento de onda de 200 a 800 nm para as análises de fluorescência dos combustíveis (álcool, gasolina e diesel). Em seguida, foi utilizado o espectrofotômetro de fluorescência da Varian, modelo Cary Eclipse (NS EL04123811), com lâmpada de xenônio, com faixa de leitura de 200 a 800 nm.

Para os testes de massa específica dos combustíveis (álcool, gasolina e diesel), de acordo com a norma ASTM D4052 (ASTM D4052, 2002), foi utilizado o densímetro digital da marca KEM, modelo Density Meter DA-500, onde a determinação da massa específica é definida, quando uma célula de medição preenchida com um líquido ou gás é espontaneamente oscilada e os ciclos oscilantes resultantes variam com a densidade da amostra na célula de medição (KEM, 1999).

Para os testes de destilação de gasolina e de óleo diesel, de acordo com a norma ASTM D86 (ASTM D86, 2005), foram utilizados os destiladores automáticos da Herzog, modelo HDA 628 e os ISL, modelo AD86 5G, ambos utilizando os termosensores PT 100, para o acompanhamento das temperaturas das curvas de destilação dos respectivos combustíveis.

Para os testes da composição da gasolina, foi utilizado o analisador de gasolina GS 1000 Petrospec, modelo plus VOC, onde as amostras são analisadas na região do infravermelho médio e comparada com uma matriz de dezenas de amostras de gasolina, num banco de dados, utilizando uma calibração multivariada,

sendo que para a determinação da concentração de benzeno, utiliza-se o método baseado na Norma ASTM D6277 (ASTM D6277, 2001),

As análises do teor de enxofre em óleo diesel, de acordo com a norma ASTM D4294 (ASTM D4294, 2003), foram efetuadas em um analisador de enxofre Horiba, modelo SLFA 110-H, que utiliza a espectrometria de fluorescência por difração de raios X, com faixa de medição de 0 - 5% de enxôfre.

Para os testes de ponto de fulgor do óleo diesel, de acordo com a norma ASTM D93 (ASTM D93, 2002), foi utilizado o medidor de ponto de fulgor Herzog Pensky-Marten, de vaso fechado, modelo HFP 360, com o termosensor PT 100 para acompanhamento da temperatura.

Para os testes da condutividade do álcool combustível, de acordo com a NBR 10547 (ABNT NBR 10547, 1988), foi utilizado o condutímetro Digimed, modelo DM 31, com célula DMC-001M Digimed, com constante $k = 0,1 \text{ cm}^{-1}$.

Para as análises de pH do álcool combustível, de acordo com a norma NBR 10891 (ABNT NBR 10891, 1990), foi utilizado o medidor de pH Digimed, modelo DM 20, com eletrodo DME CV6 específico para álcool.

4.2.3 Reagentes e padrões

Os solventes para preparação das soluções dos marcadores foram: acetato de etila p. a. (Vetec, 99%); acetato de butila p. a. (Synth, 99,5%); tolueno (petroquímico, teor 99,8%), n-butanol (Synth, 99%) e 2-etil-hexanol (petroquímico, teor 99,6%), hexano (F. Maia $\geq 98,5\%$).

Os padrões para calibração de pHmetro (pH 4,0 e 7,0) foram das marcas Digimed e Merck; os padrões de condutividade (5 e 25 μScm) foram da marca Digimed.

Foram utilizados como adulterantes: tolueno (teor 99,8%), de origem petroquímica; querosene KO (comercial); aguarrás SOLVELUSA (comercial); thyner Renascer (comercial); óleo de cozinha queimado (caseiro); metanol p. a. (F. Maia, 99,8%); álcool etílico hidratado combustível; óleo diesel; água (potável).

4.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Os ensaios analíticos para a avaliação da qualidade dos combustíveis seguiram os métodos preconizados pela ANP no monitoramento da qualidade dos

combustíveis. Para a detecção dos marcadores das amostras de combustíveis, empregou-se a espectrofluorimetria.

4.3.1 Análise de gasolina

Como referência para a análise da gasolina, utilizou-se as especificações definidas pela ANP, na época da coleta das amostras, resumidas no Quadro 8.

Quadro 8 – Especificações dos parâmetros avaliados na gasolina

Características / parâmetros	Especificação
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C kg/m ³	Anotar
Teor de álcool (etílico anidro) % vol.	21 ± 1
Destilação (°C)	(°C)
Ponto Inicial de Ebulição (PIE)	Anotar
10% de evaporados, máximo	65
50% de evaporados, máximo	80
90% de evaporados, máximo	190
Ponto Final de Ebulição (PFE), máximo	220
Resíduo, % vol., máximo	2%
Olefinas	Anotar
Aromáticos	Anotar
Saturados	Anotar
Benzeno, % vol., máximo	1

* Especificação do teor de álcool na gasolina no período dos ensaios (MAPA). Fonte: RESOLUÇÃO ANP Nº 57, DE 20.10.2011

A) Teor de álcool

O procedimento para a determinação do teor alcoólico na gasolina, que seguiu a norma NBR 13992 (ABNT 13992, 1997) consistiu em medir uma alíquota de 50 mL da amostra em uma proveta graduada, acrescentar 50mL de uma solução aquosa de NaCl à 10% (m/v), agitar, deixar separar as fases por cerca de 15 min e fazer a leitura da fase aquosa. O princípio do método é a extração com solvente, no caso, a água, que extrai o álcool presente na gasolina. O teor alcoólico, em porcentagem volumétrica, foi determinado pelo aumento do volume da fase aquosa.

B) Destilação automática

Os ensaios de destilação foram efetuados de acordo com o método ASTM D86 (ASTM D86, 2005) fornecendo em termos de volatilidade, uma medida das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos que compõe uma amostra de

gasolina. O ensaio consiste em destilar 100mL de uma amostra de gasolina, condensar o destilado e registrar as temperaturas nas quais as várias porcentagens destilam. A destilação é conduzida em uma unidade em série de destilação em laboratório, à pressão ambiente. Registros de leituras de temperaturas e volumes de condensado são feitos progressivamente, com o decorrer da destilação. Os volumes do resíduo e das perdas são também reportados. Ao término da destilação, as temperaturas de vapor podem ser corrigidas para a pressão barométrica e os dados examinados como taxas de destilação. Os resultados do ensaio são expressos como percentagem evaporada ou percentagem recuperada versus as temperaturas correspondentes, numa tabela ou graficamente, numa plotagem da curva de destilação.

C) Massa específica

As determinações de massa específica foram realizadas num densímetro digital, onde uma amostra passa por um tubo de vidro e sofre oscilações, de acordo com o método ASTM D4052 (ASTM D4052, 2002). Quando uma célula de medição preenchida com um líquido ou gás é oscilada, ciclos oscilantes resultantes variam com a densidade da amostra na célula de medição (KEM, 1999). A equação 2, a seguir, expressa a relação entre a densidade do material e o ciclo oscilante (T).

$$d = \frac{K}{4\pi^2 Vc} \cdot T - \frac{Mc}{Vc} \quad (2)$$

Onde,

d = densidade da amostra na célula de medição

Vc = volume da amostra na célula de medição, ou volume interno da célula de medição.

Mc = massa da célula de medição.

K = constante

T = ciclo oscilante

Supondo que os ciclos oscilantes T_a e T_w são obtidos através da medição de materiais de referência de densidades conhecidas (densidades d_a e d_w), o fator F é a relação entre os ciclos oscilantes e as densidades dos respectivos materiais, e é calculado por:

$$F = \frac{K}{4\pi^2 Vc} = \frac{d_a - d_w}{T_a^2 - T_w^2} \quad (3)$$

A partir da medição dos ciclos oscilantes e da densidade do material de referência se calcula a densidade de uma amostra:

$$d = d_a - F(T_a^2 - T^2) \quad (4)$$

Onde,

d_a = densidade do material de referência;

T_a = medida do ciclo oscilante de referência

d = densidade da amostra;

T = medida do ciclo oscilante da amostra

F = fator calculado a partir de dois materiais de referência.

D) Composição da gasolina

Para a determinação da composição da gasolina, injetou-se a amostra no analisador portátil de gasolina GS 1000 e procedeu-se a análise. A determinação da composição é feita a partir da comparação dos espectros do infravermelho (IR) da amostra com os espectros de referência dos componentes de padrões de gasolina, do banco de dados contidos na memória eletrônica do analisador GS 1000 e a calibração multivariada. Este equipamento utiliza 17 filtros que selecionam as bandas espectrais de interesse, correspondentes ao infravermelho médio (Mid IR), e pela quantidade de luz absorvida por cada componente.

4.3.2 Análise de álcool etílico hidratado combustível (AEHC)

Como referência para a análise do AEHC, utilizou-se as especificações definidas pela ANP, na época da coleta das amostras, resumidas na Quadro 9.

Quadro 9 – Especificação dos parâmetros avaliados para o álcool etílico hidratado combustível.

Características	Especificação
Cor	Incolor a levemente amarelada
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C kg/m ³	807,6 – 811,0
pH	6,0 – 8,0
Teor alcoólico °INPM	95,1 – 96,0
Condutividade elétrica, máxima µS/m	389

Fonte: RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011

A) Teor alcoólico

Primeiramente, determinou-se a massa específica a 20 °C, num densímetro, através do mesmo procedimento descrito anteriormente para a gasolina. Posteriormente, utilizando-se a tabela de conversão da norma NBR 5992 (ABNT NBR 5992, 1980) converteu-se a massa específica em grau INPM.

B) pH

Para a determinação do pH, inseriu-se o eletrodo do potenciômetro na amostra e efetuou-se a leitura direta, de acordo com a norma NBR 10891 (ABNT NBR 10891, 1990).

C) Condutividade

Para a determinação da condutividade, inseriu-se o eletrodo do condutímetro na amostra e efetuou-se a leitura direta, de acordo com a NBR 10547 (ABNT NBR 10547, 1988).

4.3.3 Análise de óleo diesel

Como referência para a análise do diesel, utilizou-se as especificações definidas pela ANP, na época da coleta das amostras, resumidas na Quadro 10.

Quadro 10 – Especificação dos parâmetros estudados do óleo diesel.

Características	Especificação
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C kg/m ³	820 – 850 kg/m ³
Teor de enxofre, % massa, máximo	10 ou 50 ± 10 mg/kg
Destilação (°C)	
Ponto Inicial de Ebulição (PIE)	-
10% evaporados	Anotar
50% de evaporados	245 – 310
85% de evaporados, máximo	360
Ponto Final de Ebulição (PFE)	-
Ponto de fulgor (°C), mínimo	38

Fonte: RESOLUÇÃO ANP Nº 65, DE 9.12.2011

A) Teor de Enxofre

A amostra foi inserida num porta-amostra, com cobertura de filme plástico, e colocada no compartimento de amostra de um analisador de enxofre, seguindo a norma ASTM D4294 (ASTM D4294, 2003). A amostra foi submetida a um feixe de raios X e a energia resultante da excitação característica do enxofre foi medida e relacionada com a radiação difratada, gerando um fator K, que é proporcional a quantidade de átomos de enxofre presentes.

B) Massa específica

O método foi o mesmo que o aplicado para a gasolina, de acordo com a ASTM D4052.

C) Destilação automática

O método foi o mesmo que o aplicado para a gasolina, ASTM D86.

D) Ponto de Fulgor

Para a determinação do ponto de fulgor nas amostras de óleo diesel, empregou-se o método ASTM D93 (ASTM D93, 2002). Colocou-se cerca de 60 mL de amostra em uma cuba metálica, e esta no respectivo compartimento do equipamento, no caso, um Herzog Pensky-Marten de vaso fechado. Em seguida, encaixou-se os dispositivos (termoelementos) na cuba e iniciou-se o processo de aquecimento da amostra, com conseqüente exposição dos vapores liberados à uma

fonte de ignição, até o momento da centelha que é detectada pelo equipamento. O ponto de fulgor é a temperatura na qual o líquido, quando aquecido, emite vapores suficientes para formar, com o ar, uma mistura inflamável quando em presença de uma chama ou fonte de ignição.

4.3.4 Análises espectrofluorimétricas

As análises espectrofluorimétricas foram realizadas por medição direta das amostras dos combustíveis nos espectrofluorímetros da Jasco e da Varian, modelo Cary Eclipse, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm.

4.4 PROCEDIMENTOS DE MARCAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

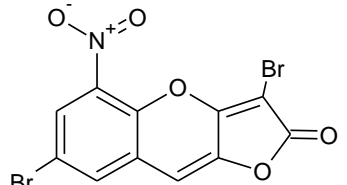
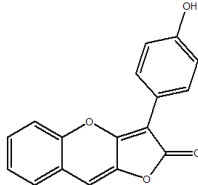
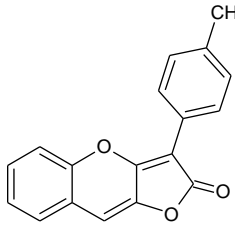
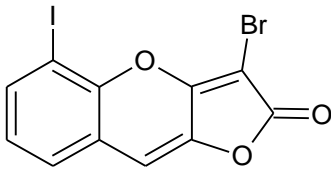
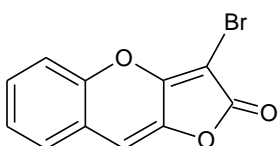
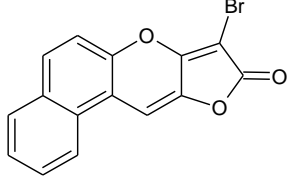
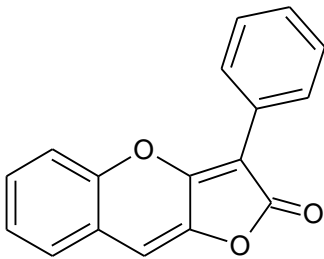
Os procedimentos realizados consistiram em testes de aplicação de moléculas fluorescentes derivadas das furobenzopiranonas como marcadores de combustíveis, testes de estabilidade de amostras de combustíveis e desenvolvimento e otimização do método de identificação de adulteração de combustíveis por detecção de marcador por espectrofluorimetria.

As medições (leituras das intensidades de fluorescência) no espectrofluorímetro foram feitas tomando-se a média de três leituras do equipamento, tanto para os pontos das curvas analíticas, como para as análises das amostras.

4.4.1 Testes preliminares com as moléculas fluorescentes derivadas da 2H-furo[3,2-*b*]benzopiran-2-ona

Nesta etapa, foram testadas as moléculas derivadas da 2H-furo[3,2-*b*]benzopiran-2-ona, indicadas no Quadro 11, como marcadores nos combustíveis (gasolina, álcool e óleo diesel). Essas moléculas apresentam fluorescência devido ao caráter aromático e à rigidez devido aos núcleos conjugados. Inicialmente, cerca de 1 mg L⁻¹ de marcador foi individualmente adicionado aos combustíveis e, em seguida, foram feitas as varreduras dos espectros de excitação e de emissão fluorescente, no espectrofluorímetro, para obtenção dos respectivos comprimentos de onda (λ), tanto dos combustíveis puros como dos combustíveis marcados. Essa varredura foi efetuada, utilizando-se o recurso do software do equipamento (prescan) que já define o comprimento de onda de excitação e o de emissão.

Quadro 11 – Estruturas das moléculas fluorescentes testadas.

RC 495	 <p>3-(4-hidroxiifenil)-2H-furo[3,2-b]cromen-2-ona</p>	RC 21	 <p>3-(4-hidroxiifenil)-2H-furo[3,2-b]cromen-2-ona</p>
RC 17	 <p>3-p-toluil-2H-furo[3,2-b]cromen-2-ona</p>	RCX	 <p>3-bromo-5-iodo-2H-furo[3,2-b]cromen-2-ona</p>
RC 90	 <p>3-bromo-2H-furo[3,2-b]cromen-2-ona</p>	RC 98	 <p>3-bromo-2H-furo[3,2-b]-7,8-naftocromen-2-ona</p>
RCY	 <p>3-fenil-2H-furo[3,2-b]cromen-2-ona</p>		

4.4.2 Testes de solubilidade

Devido à baixa solubilidade de alguns marcadores, principalmente em álcool combustível, optou-se pela solubilização preliminar dos marcadores, para os testes posteriores de aplicação nos combustíveis. Os solventes testados para solubilização dos marcadores foram: tolueno, hexano, acetato de etila, acetato de butila e 2-etil-hexanol. A escolha por esses solventes foi a partir de indicações de referências de diversas patentes (MX9700116(A); US5804447; US3630941; US4049393; US4303407; 5525516; US6002056; US6482651), como também, pelas características físico-químicas e disponibilidade comercial e no laboratório. Foi

também considerada a solubilidade desses solventes nos respectivos combustíveis, como também, alguma similaridade dos grupos funcionais envolvidos em relação aos combustíveis. Como exemplos testados:

- a) o tolueno, como solvente para alguns marcadores para a gasolina e óleo diesel, por ser facilmente solúvel nestes;
- b) o acetato de etila, como solvente para marcadores no álcool etílico combustível e na gasolina (que contem etanol na composição);
- c) o acetato de butila, como solvente para marcadores no óleo diesel, por ter uma cadeia orgânica maior e similaridade como função orgânica em relação ao biodiesel (mistura de ésteres) que faz parte, hoje, da composição do óleo diesel; como uma alternativa para o tolueno, pois este é geralmente utilizado como adulterante.
- d) o hexano, pela solubilidade na gasolina e no diesel.

A solubilidade foi testada pesando-se a massa do marcador, cerca de 10 mg, e foi adicionando-se o solvente e agitando-se até completa solubilização.

4.4.3 Aplicação dos marcadores e testes iniciais com adulterantes

Após as definições dos marcadores (e seus respectivos comprimentos de onda) e solventes para os combustíveis, foram desenvolvidos testes de aplicação desses marcadores em combustíveis originais e em combustíveis propositadamente adulterados, para o estudo do comportamento da fluorescência em ambos. Nessa etapa, foram feitas curvas analíticas relacionando a concentração dos marcadores nos combustíveis e as respectivas intensidades de fluorescência. Em seguida, a partir de uma amostra do combustível marcado, foram feitos testes preliminares de adulteração para avaliação da intensidade da fluorescência:

- a) Curvas analíticas de combustíveis marcados – foram preparados padrões a partir da adição de solução de marcador ao combustível e posterior leitura da intensidade da fluorescência desses padrões.
- b) Amostras de combustíveis marcados adulterados – a partir de uma amostra padrão de combustível marcado (cerca de 1 mg L^{-1} de marcador), foram feitas adulterações neste padrão para avaliação da intensidade de fluorescência.

4.4.4 Testes de validação e otimização do método

Nesta etapa, foram feitos testes para otimização do método, ampliando-se as faixas de adulteração (1 a 100% de adulteração), ou seja, aumentando-se o teor de adulterantes nos combustíveis para avaliar a influência na intensidade da fluorescência e aplicando alguns parâmetros de validação, considerando-se dois aspectos distintos: a marcação do combustível e a posterior adulteração deste.

Em termos da validação da marcação dos combustíveis, considerou-se, a partir da curva analítica (concentração do marcador x intensidade da fluorescência), as figuras de mérito:

- Limite de detecção, $LD = 3,3 \cdot s / a$
- Limite de quantificação, $LQ = 10 \cdot s / a$

Onde,

s = desvio-padrão do branco da curva

a = coeficiente angular da curva de calibração

Em termos da validação da detecção da adulteração, considerou-se o limite de detecção (LD) como a porcentagem mínima de adulteração, onde se distinguem as intensidades da fluorescência dessa e da amostra marcada e não adulterada, considerando os respectivos desvios-padrão.

4.4.5 Testes de marcação de solventes adulterantes

Estes testes foram uma alternativa ao anterior; ou seja, em vez de marcar os combustíveis, foram marcados alguns potenciais solventes adulterantes que são comumente adicionados aos combustíveis. A marcação dos solventes foi feita na concentração de 1 mg L^{-1} de marcador e as adulterações nos combustíveis (álcool, gasolina e diesel) foram feitas, em geral, na faixa de 1 a 100%. O nível de adulteração foi avaliado em termos da intensidade da fluorescência.

4.4.6 Testes de estabilidade da fluorescência de solventes marcados

Nesses testes, foi avaliada a estabilidade da fluorescência, por mais de um ano de armazenamento, de alguns solventes marcados que são comumente usados como adulterantes. A avaliação foi feita gerando-se, periodicamente, a curva

analítica de padrões do marcador no solvente (de 0 a 2 mg L⁻¹) e as respectivas fluorescências, durante um ano.

4.4.7 Testes de estabilidade das amostras de combustíveis

Os combustíveis marcados e não marcados foram avaliados durante oito meses, através das análises preconizadas pela ANP, e apresentadas anteriormente, para verificação da estabilidade dessas amostras, em termos das especificações de cada combustível.

4.4.8 Testes de estabilidade da fluorescência das amostras de combustíveis marcados

Nessa etapa de testes, amostras de combustíveis não marcados, marcados, marcados e adulterados foram avaliadas durante oito meses de armazenamento, através do acompanhamento das intensidades da fluorescência para avaliação do comportamento da fluorescência entre essas amostras.

Em seguida, serão apresentados os resultados desses experimentos e as respectivas discussões.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES INICIAIS DE MARCADORES

As moléculas indicadas no Quadro 11 foram testadas como marcadores fluorescentes para combustíveis (álcool, gasolina e diesel). Os ensaios iniciais a obtenção dos espectros de fluorescência e testes de solubilidade. Verificou-se que alguns desses compostos não apresentaram uma boa solubilidade nos combustíveis, como também, não apresentaram uma correlação consistente entre a concentração destes e a intensidade da fluorescência nos combustíveis. A seguir, os resultados mais relevantes.

5.1.1 Espectros de excitação e emissão

Os testes iniciais realizados no espectrofluorímetro já sinalizavam a possibilidade da aplicação de algumas moléculas como marcadores. Assim, tentou-se definir um marcador específico para cada combustível, e um outro, como opção, considerando, principalmente, a distinção dos picos de comprimentos de onda e as intensidades da fluorescência e posterior correlação com a concentração do marcador. No Quadro 12, apresentam-se os comprimentos de onda de excitação e emissão obtidos dos espectros de varredura do combustível puro e marcado.

Quadro 12 – Comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) e emissão (λ_{em}) de combustíveis puros e marcados.

Combustível	Marcador	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)
Álcool	Ausente	278	329
	RCX	356	426
	RC98	386	459
	RC90	346	424
Gasolina	Ausente	344	384
	RC90	378	428
	RC98	386	453
Diesel	Ausente	442	479
	RCY	412	454

Assim, como deveria se ter, no mínimo, um marcador distinto para cada combustível, o RCX foi logo definido para o álcool por ter apresentado apenas neste resultados promissores, tendo ainda como opções o RC90 e o RC98. Para a gasolina, o RC90 foi o que apresentou mais repetidamente, melhor essa distinção dos comprimentos de onda e a correlação entre concentração de marcador e fluorescência, tendo como opção o RC98. Para o óleo diesel, conseguiu-se resultados satisfatórios apenas para o marcador RCY. Portanto, foram definidos como marcadores principais: RCX, para o álcool; RC90, para a gasolina; e RCY, para o diesel.

Contudo, existia uma preocupação com a solubilidade desses marcadores, pois a visualização da solubilização era as vezes prejudicada pela cor do combustível, principalmente da gasolina e diesel e, principalmente, que essas amostras iriam ser armazenadas por um bom tempo (mínimo de oito meses), para os teste posteriores.

Assim, foram feitos testes de fluorescência para possíveis solventes. O Quadro 13, apresenta os comprimentos de onda de excitação e de emissão fluorescente dos espectros de varredura obtidos de solventes puros e marcados com os compostos que obtiveram resultados mais promissores. O Apêndice B apresenta alguns desses espectros.

Quadro 13 – Comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) e emissão (λ_{em}) de solventes puros e marcados.

Solvente	Marcador	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)
Acetato de etila	Ausente	260	285
	RC90	370	417
	RC98	418	447
	RCX	388	417
Acetato de butila	Ausente	262	285
	RCY	422	459
	RC98	420	447
Metanol	Ausente	220	285
	RCX	356	427
Tolueno	Ausente	376	433
	RC90	346	421
Querosene	Ausente	330	343
	RCY	372	459

De acordo com esses testes, fica caracterizada a distinção entre os comprimentos de onda de excitação e emissão obtidos para os solventes na presença e na ausência dos marcadores.

A seguir, apresenta-se os resultados dos testes de solubilidade dos marcadores em alguns solventes.

5.1.2 Teste de solubilidade dos marcadores

Apesar de quase todas as moléculas testadas apresentarem fluorescência característica nos combustíveis estudados, em alguns casos, apresentavam dificuldade de solubilidade. Dessa forma, optou-se em adicionar o marcador na forma de solução. Para isso, testou-se a solubilidade dos potenciais marcadores em diferentes solventes (Quadro 14).

Quadro 14 – Teste de solubilidade de marcadores

Marcador	Solubilidade g mL⁻¹	Solvente
RCX	0,0033	Acetato de etila
RCX	0,0200	Tolueno
RCX	0,0023	Hexano
RCY	0,0025	Acetato de butila
RCY	0,0100	Tolueno
RCY	< 0,0010	Hexano
RC90	0,0033	Acetato de etila
RC90	0,0100	Tolueno
RC90	< 0,0010	Hexano
RC98	< 0,0010	Hexano
RC98	< 0,0010	Acetato de etila
RC98	< 0,0010	Acetato de butila
RC98	≈ 0,0010	Tolueno

Obs.: testes foram realizados no próprio laboratório à temperatura de cerca de 25 °C.

O tolueno apresentou-se como o melhor solvente, em termos de solubilização dos marcadores; contudo, foi evitado por ser um adulterante em potencial, como também, o hexano. Assim, de acordo com a solubilidade e também das características do solvente e do combustível, definiu-se por:

- a) marcador RCX – solvente, acetato de etila;
- b) marcador RC90 – solvente, acetato de etila;
- c) marcador RCY – solvente, acetato de butila;
- d) marcador RC98 – solvente, acetato de butila.

Assim, os marcadores foram solubilizados no solvente, de forma que a concentração desses marcadores fossem no máximo de 1 mg L^{-1} nos respectivos combustíveis, e o teor de solvente em cerca de cerca de 0,15% (em volume), no combustível.

É preciso salientar que os marcadores poderiam ser utilizados diretamente nos respectivos combustíveis, principalmente em gasolina e diesel; contudo, como a coloração dos marcadores e respectivos combustíveis dificultavam a definição da solubilidade, decidiu-se pela solubilização prévia dos marcadores em solvente adequado.

Definidos os marcadores e solventes para os respectivos combustíveis, apresenta-se, a seguir, os testes de adulteração de combustíveis marcados.

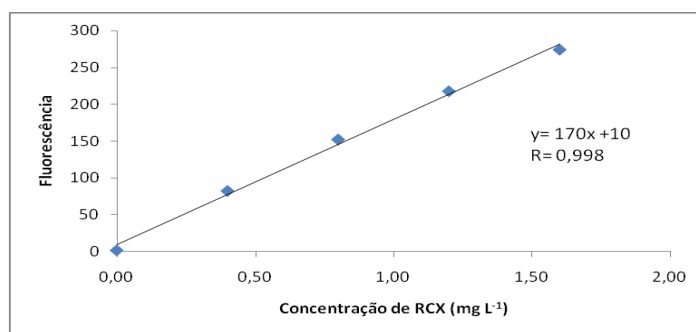
5.2 USO DOS MARCADORES FLUORESCENTES EM COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS AUTOMOTIVOS

Nessa parte do trabalho, apresenta-se as curvas analíticas relacionando a concentração do marcador no combustível e as intensidades de fluorescência; como também, os testes de adulteração dos combustíveis marcados.

A) Álcool Etílico Hidratado Combustível

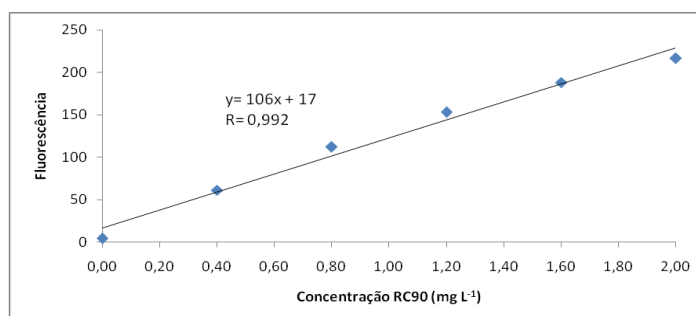
Nas Figuras 7 e 8 são apresentadas as curvas analíticas do marcador RCX e RC90, respectivamente, em uma amostra de AEHC. As curvas foram construídas na presença de até $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada marcador e observou-se linearidade na resposta fluorescente, evidenciando-se o potencial de uso desses marcadores no etanol combustível. O marcador RCX foi escolhido preferencialmente para os testes seguintes por apresentar maior intensidade da fluorescência e maior sensibilidade no AEHC. Com base na curva analítica e no branco, os do limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) encontrados para o sistema empregando RCX foram $10,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $24,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Obteve-se um coeficiente de variação de 0,6%, determinado com amostras de AEHC contendo $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($n=10$).

Figura 7 – Curva analítica do marcador RCX em álcool combustível ($\lambda_{\text{ex}} = 356 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 426 \text{ nm}$).



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

Figura 8 - Curva analítica do marcador RC90 em álcool combustível ($\lambda_{\text{ex}} = 346 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 424 \text{ nm}$).



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

A seguir a Tabela 1 apresenta equações de outras curvas analíticas típicas, correlacionando a concentração do marcador RCX e a intensidade da fluorescência em álcool.

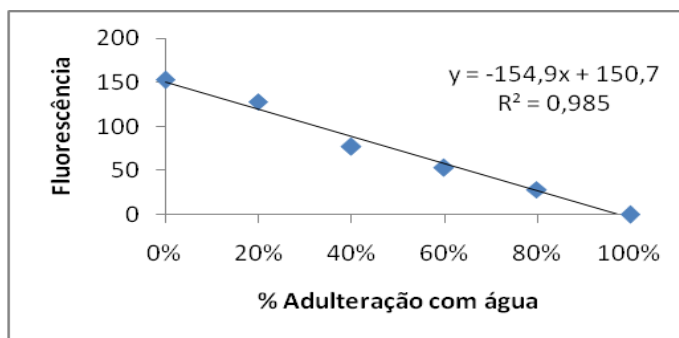
Tabela 1 - Curvas analíticas correlacionado o marcador RCX e a fluorescência em álcool

Equação da curva	Coefficiente de correlação	Faixa de concentração do marcador RCX
$y = 105,7x + 17,44$	$R = 0,991$	$0 - 2 \text{ mg L}^{-1}$
$y = 165,0x + 10,12$	$R = 0,997$	$0 - 2 \text{ mg L}^{-1}$
$Y = 169,8x + 10,01$	$R = 0,998$	$0 - 2 \text{ mg L}^{-1}$

Em um segundo teste típico, fixou-se a concentração do marcador RCX em $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ no AEHC e adulterou-se a amostra com quantidades crescentes de água de torneira, metanol e com adição de AEHC não marcado. Nas Figuras 9, 10 e 11, são apresentadas as fluorescências da amostra de álcool marcado com RCX, em função do volume adicionado de água, de metanol e de outro álcool, respectivamente. Conforme pode ser observado, o sistema respondeu linearmente com a diminuição

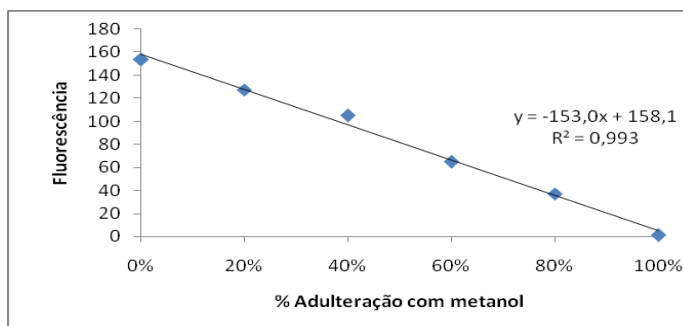
da intensidade do sinal na medida em que a percentagem de água, metanol e de AEHC não marcado aumentaram no combustível. Tal decréscimo pode ser atribuído pela diluição, com os adulterantes, da amostra de AEHC marcado, com consequente diluição do marcador fluorescente. A detecção das adulterações foram percebidas já a partir de 2% do adulterante (APÊNDICE D).

Figura 9 – Influência na intensidade da fluorescência do AEHC marcado com RCX com a adulteração com água.



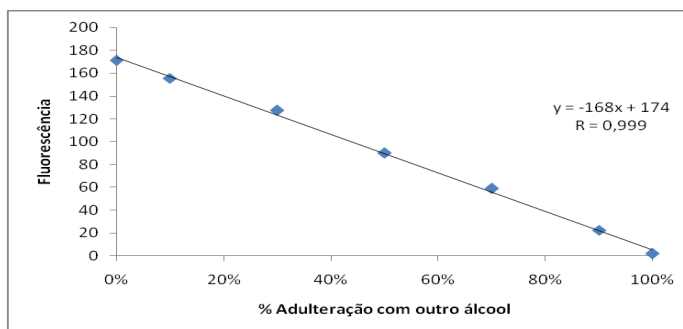
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

Figura 10 – Influência na intensidade da fluorescência do AEHC marcado com RCX com a adulteração com metanol.



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

Figura 11 – Influência na intensidade da fluorescência do AEHC marcado com RCX com a adulteração com outro álcool.



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

De acordo com esses testes com o álcool combustível, verificou-se a linearidade da intensidade da fluorescência com o aumento da concentração dos marcadores. Verificou-se, também, a diminuição da intensidade de fluorescência das amostras de álcool combustível marcadas com o aumento da adulteração com água, com metanol e com outro álcool combustível. Esses resultados mostram o potencial de uso do RCX como marcador fluorescente para amostras de AEHC, tanto para detecção de fidelidade comercial do revendedor em relação ao distribuidor de combustível, como também para detecção de adulterações com água e metanol. O Apêndice C apresenta um teste de adulteração com água, do álcool marcado com RC90 (1 mg L^{-1}), mostrando também o potencial de uso dessa molécula para identificação de adulteração em AEHC.

A seguir, a Tabela 2 apresenta outros resultados de testes típicos, em termos de curva analítica, considerando o comportamento da intensidade da fluorescência de amostras de álcool marcada com RCX (1 mg L^{-1}), com adulterantes citados anteriormente.

Tabela 2 – Resultados de curvas analíticas de adulterações de amostras de álcool marcadas com RCX (1 mg L⁻¹).

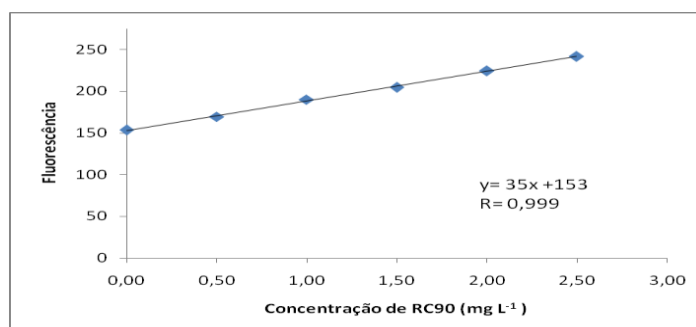
Marcador (1mg L ⁻¹)	Adulterante	Faixa de adulteração	Curva analítica da Faixa	Coefficiente de correlação
RCX	Água	0 – 100%	y= -154x + 150	R = 0,992
RCX	Água	0 – 70%	y= -178x + 160	R = 0,940
RCX	Água	0 – 100%	y= -139x + 169	R = 0,998
RCX	Água	0 – 50%	y= -167x + 174	R = 0,995
RCX	Metanol	0 – 100%	y= -155x + 150	R = 0,992
RCX	Metanol	0 – 100%	y= -153x + 158	R = 0,996
RCX	Metanol	0 – 70%	y= -150x + 168	R = 0,997
RCX	Metanol	0 – 50%	y= -166x + 175	R= 0,999
RCX	Álcool	0 – 100%	y= -2,889x + 3,085	R= 0,998
RCX	Álcool	0 – 100%	y= -14,23x + 98,53	R= 0,938
RCX	Álcool	0 – 100%	y= -165,1x + 171,3	R= 0,998

B) Gasolina

A seguir, serão apresentadas as curvas analíticas, relacionando a concentração dos marcadores RC90 e RC98 e a fluorescência em amostras de gasolina, e os testes de detecção da adulteração, com diferentes solventes, na gasolina marcada.

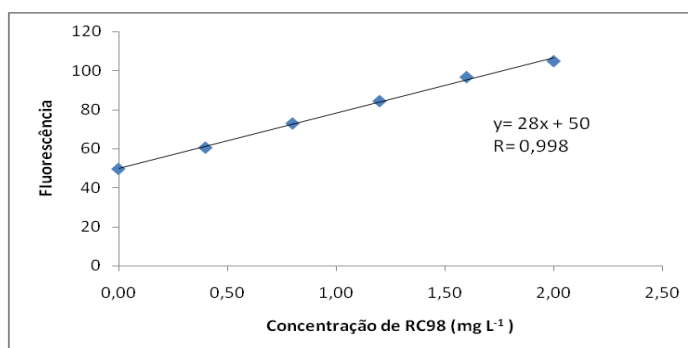
Nas Figuras 12 e 13, respectivamente, estão apresentadas as relações entre as concentrações dos marcadores RC90 e RC98 com a intensidade da fluorescência na gasolina. As curvas foram construídas na presença de até 2,0 mg L⁻¹ de cada marcador e observou-se linearidade na resposta fluorescente, evidenciando-se o potencial de uso desses marcadores na gasolina. O marcador RC90 foi escolhido preferencialmente para os testes seguintes por apresentar maior intensidade da fluorescência e maior sensibilidade, nos testes preliminares. Com base na curva analítica e no branco, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o sistema empregando RC90 foram 75 µg L⁻¹ e 227 µg L⁻¹, respectivamente. Obteve-se um coeficiente de variação de 0,5%, determinado com amostras de gasolina contendo marcador com 1,0 mg L⁻¹ (n=10).

Figura 12 - Curva analítica do marcador RC90 em gasolina ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 428 \text{ nm}$).



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

Figura 13 - Curva analítica do marcador RC98 em gasolina ($\lambda_{\text{ex}} = 388 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 453 \text{ nm}$).



A seguir, a Tabela 3 apresenta equações de outras curvas analíticas típicas, correlacionando a concentração do marcador RC90 e a intensidade da fluorescência em gasolina.

Tabela 3 - Curvas analíticas correlacionado o marcador RC90 e a fluorescência em gasolina.

Equação da curva	Coefficiente de correlação	Faixa de concentração do marcador R90
$y = 20,5x + 72,6$	$R = 0,992$	$0 - 2 \text{ mg L}^{-1}$
$y = 20,4x + 30,0$	$R = 0,997$	$0 - 2 \text{ mg L}^{-1}$
$y = 52,2x + 168$	$R = 0,994$	$0 - 2 \text{ mg L}^{-1}$

Também se testou o comportamento fluorescente da amostra de gasolina marcada com RC90 e RC98 (em concentração de 1 mg L^{-1}), na presença de potenciais adulterantes. O Apêndice C apresenta teste típico de adulteração em gasolina marcada com RC98, marcador alternativo.

Os gráficos apresentados nas Figuras 14 a 19 mostram as variações do sinal de fluorescência da amostra de gasolina marcada com RC90 na presença de quantidades crescentes de álcool (etanol), querosene, diesel, tolueno aguarrás e outra gasolina, respectivamente.

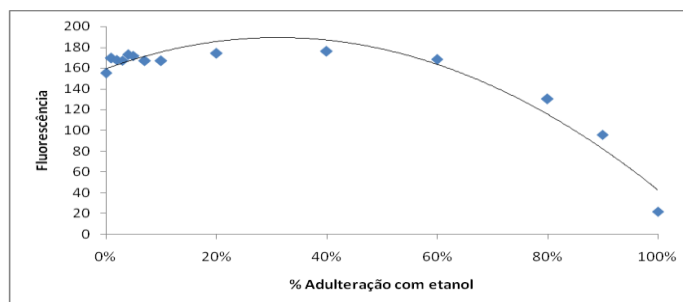
Para as adulterações com diesel, tolueno e aguarrás, ocorre um aumento linear nos sinais fluorescentes (Figuras 16, 17 e 18). De acordo com o espectro de emissão do diesel puro (APÊNDICE H), com excitação em $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm (excitação no mesmo comprimento de onda para o marcador RC90 na gasolina), verifica-se uma banda de emissão que vai de 400 a 450 nm, sendo que o máximo se apresenta em 420 nm; ou seja, ocorre uma contribuição significativa na intensidade de fluorescência, quando da adulteração com diesel na gasolina, marcada com RC90, que apresenta $\lambda_{\text{em}} = 428$ nm. Para o tolueno e a aguarrás, ocorre o mesmo tipo de interferência positiva; ou seja, uma contribuição na fluorescência, contudo, em menor intensidade, pois as bandas de emissão eram de menor intensidade para esses adulterantes. Pode-se inferir que o diesel apresenta, em sua composição, mais compostos fluoróforos que contribuem para o aumento da intensidade da fluorescência na mesma região de comprimento de onda do marcador RC90.

Verificou-se que, para o etanol e o querosene, Figuras 14 e 15, na medida em que se aumentou a concentração destes adulterantes, houve um aumento não linear nos sinais fluorescentes da amostra marcada até cerca de 50% e depois decaimento do sinal. De acordo com as bandas de emissão destes adulterantes, para a excitação em $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm (excitação no mesmo comprimento de onda para o marcador RC90 na gasolina), a contribuição é muito pequena na faixa de 400 a 450 nm. De acordo com a teoria (GUIBAULT 1990), outro efeito que pode colaborar com a intensidade de fluorescência é o aumento da viscosidade do meio, que proporciona a diminuição dos choques entre moléculas, inclusive as de estado excitado, o que diminui a perda dessa energia do estado de excitação por colisões entre moléculas. Contudo, essas contribuições prevaleceram até certo ponto (até cerca de 50% de adulteração), em proporções maiores de adulteração o efeito da diluição então prevaleceu e ocorreu a diminuição da intensidade da fluorescência.

No caso da adulteração com outra gasolina, não marcada (ex.: adição de gasolina de outro fornecedor: infidelidade de “bandeira”), seguiu a regra da simples diluição do marcador com conseqüente redução da intensidade da fluorescência.

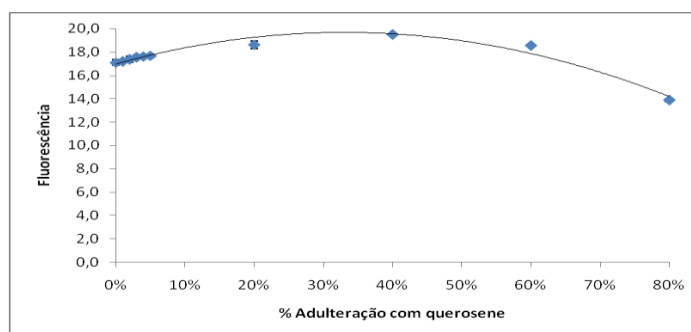
Outro aspecto importante é que com a diluição a partir de 40%, com os adulterantes, a excessão do diesel, já se percebe claramente visualmente a redução da intensidade do tom amarelo da gasolina, fato que colaboraria com a detecção da adulteração. A detecção das adulterações foi percebida já a partir de 1% dos adulterantes diesel, tolueno e álcool; e a partir de 5%, quando com aguarrás ou outra gasolina (APÊNDICE E).

Figura 14 – Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com etanol.



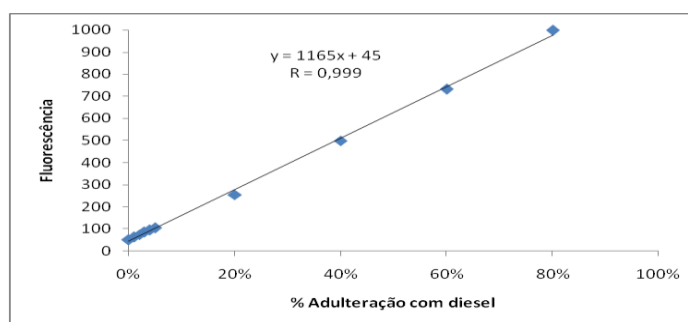
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

Figura 15 – Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com querosene.



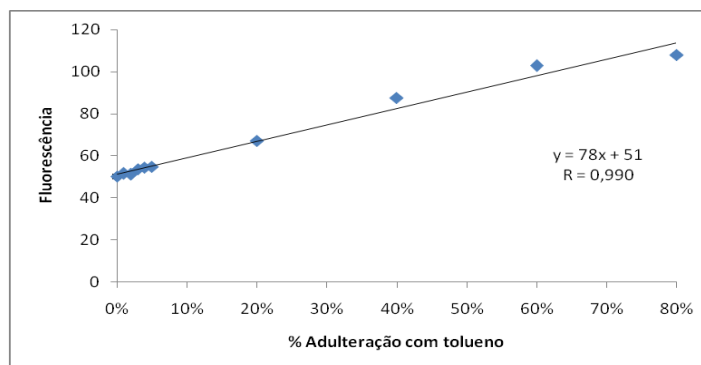
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

Figura 16 – Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com diesel.



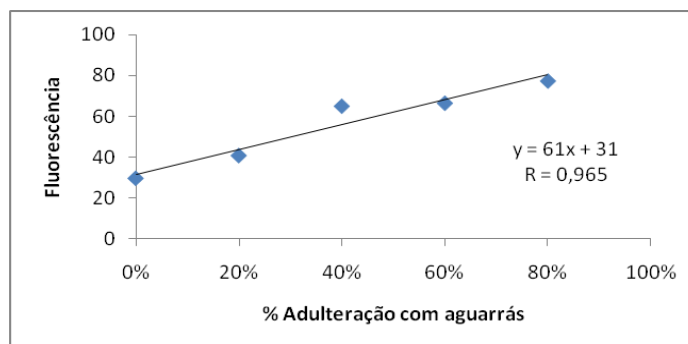
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

Figura 17 – Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com tolueno.



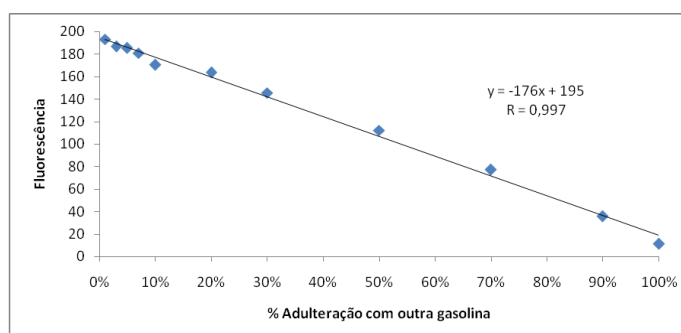
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

Figura 18 – Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com aguarrás.



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

Figura 19 – Influência na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90 com a adulteração com outra gasolina.



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos

Nesse caso, verifica-se que a marcação da gasolina com a molécula fluorescente teria uma aplicação mais limitada e suscetível a dúvidas devido aos diferentes comportamentos fluorescentes da amostra marcada a depender do

adulterante adicionado. Assim, seria necessária também a verificação da cor desse combustível para quando a intensidade da fluorescência da amostra estivesse próxima da amostra padrão marcada, já que a partir de cerca de 50% de adulteração (com alguns adulterantes) começa a diminuição da intensidade da fluorescência, com tendência de retorno a valores próximos da amostra marcada e não adulterada.

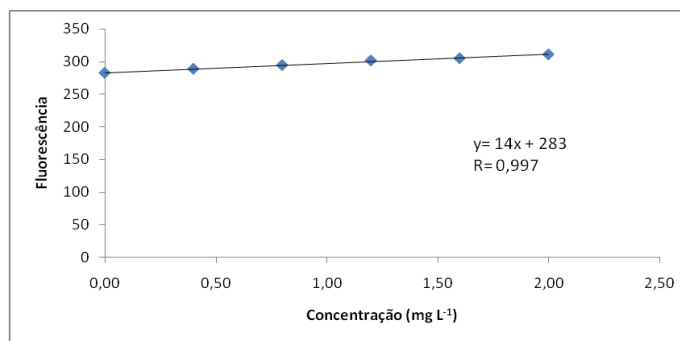
A seguir, a Tabela 4 apresenta outros resultados de testes típicos, em termos de curva analítica, considerando o comportamento da intensidade da fluorescência de amostras de gasolina marcada com RC90 (1 mg L⁻¹), com adulterantes citados anteriormente.

Tabela 4 – Resultados de curvas analíticas de adulterações de amostras de gasolina marcadas com RC90 (1 mg L⁻¹).

Marcador (1mg L ⁻¹)	Adulterante	Faixa de adulteração	Curva analítica da Faixa	Coefficiente de correlação
RC90	Tolueno	0 – 50%	y= 200x + 86,5	R = 0,992
RC90	Tolueno	0 – 80%	y= 78,1x+51,4	R= 0,990
RC90	Diesel	0 – 100%	y= 1165x + 44,86	R= 0,999
RC90	Querosene	0 – 50%	y= 5,803x + 17,28	R= 0,985
RC90	Aguarrás	0 – 80%	y= 65,35x + 28,73	R= 0,980
RC90	Gasolina	0 – 100%	y= -144,9x + 235,0	R= 0,973

C) Diesel

Na Figura 20, é apresentada a curva analítica, relacionando a concentração do marcador RCY e a fluorescência em uma amostra de óleo diesel. A curva foi construída na presença de até 2,0 mg L⁻¹ do marcador e observou-se linearidade na resposta fluorescente, evidenciando-se o potencial de uso desse marcador no diesel. Com base na curva analítica, o limite de detecção (LD) foi calculado como sendo três vezes o desvio padrão de dez medidas do branco dividido pelo coeficiente angular da reta, e o de quantificação (LQ) como sendo dez vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da reta. Os valores para o LD e LQ encontrados para o sistema empregando RCY foram 28 µg L⁻¹ e 84 µg L⁻¹, respectivamente. Obteve-se um coeficiente de variação de 0,3%, determinado com amostras de diesel contendo marcador com 1,0 mg L⁻¹ (n=10).

Figura 20 - Curva analítica do marcador RCY em diesel. $\lambda_{\text{ex}} = 412 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 454 \text{ nm}$ 

Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

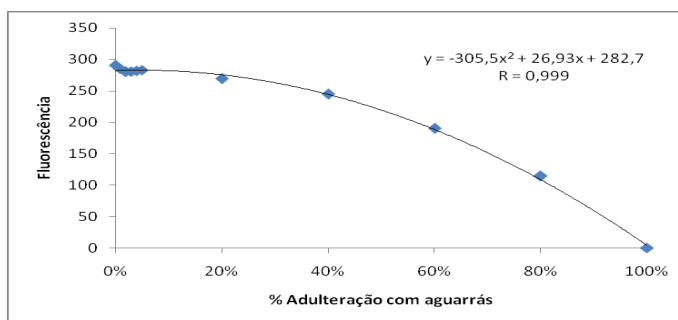
A seguir, a Tabela 5 apresenta equações de outras curvas analíticas típicas, correlacionando a concentração do marcador RCY e a intensidade da fluorescência em diesel.

Tabela 5 - Curvas analíticas correlacionado o marcador RCY e a fluorescência em diesel.

Equação da curva	Coefficiente de correlação	Faixa de concentração do marcador RY
$y = 17,2x + 190$	$R = 0,996$	$0 - 2 \text{ mg L}^{-1}$
$y = 14,2x + 283$	$R = 0,997$	$0 - 2 \text{ mg L}^{-1}$
$y = 15,7x + 318$	$R = 0,996$	$0 - 2 \text{ mg L}^{-1}$

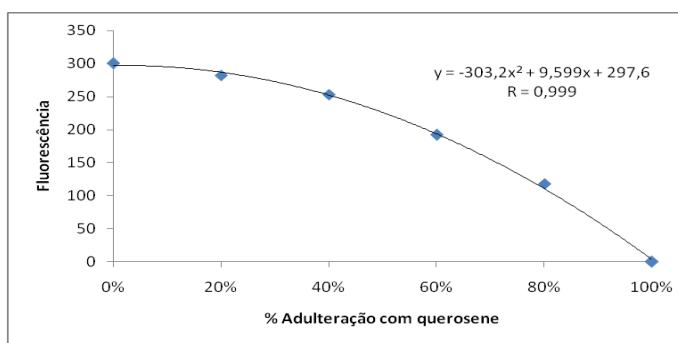
Em um segundo teste, fixou-se a concentração do marcador RCY em $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ no diesel e adulterou-se a amostra com quantidades crescentes de aguarrás, querosene, óleo residual de fritura e com adição de um diesel não marcado. Nas Figuras 21 a 24, são apresentadas as fluorescências da amostra de diesel marcado com RCY, em função do volume adicionado de aguarrás, de querosene, de óleo residual de fritura e de um diesel não marcado, respectivamente. Conforme pode ser observado, o sistema respondeu sempre com a diminuição da intensidade do sinal na medida em que a percentagem de aguarrás, querosene (não lineares), óleo residual de fritura e com adição de um diesel não marcado (lineares) aumentaram no combustível. Tal decréscimo pode ser atribuído pela diluição da amostra de diesel com os adulterantes com conseqüente diluição do marcador fluorescente. A detecção das adulterações foi percebida já a partir de 1% do adulterante (APÊNDICE F).

Figura 21 – Influência na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY com a adulteração com aguarrás.



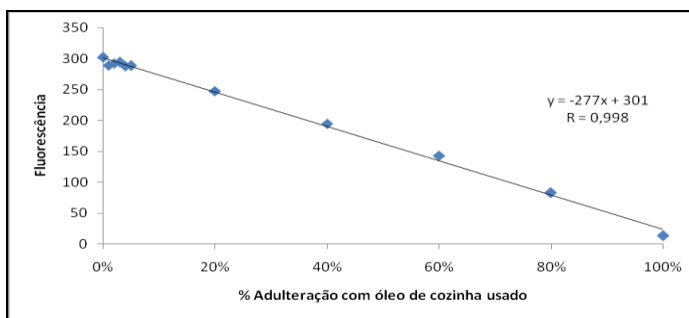
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

Figura 22 – Influência na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY com a adulteração com querosene.



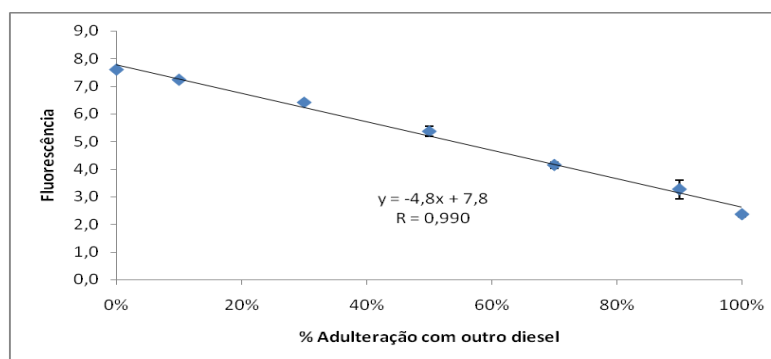
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

Figura 23 – Influência na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY com a adulteração com óleo de cozinha usado.



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

Figura 24 – Influência na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY com a adulteração com outro diesel.



De acordo com esses testes com o óleo diesel, verificou-se a linearidade da intensidade da fluorescência com o aumento da concentração do marcador RCY. Verificou-se, também, a diminuição da intensidade de fluorescência da amostra de óleo diesel marcada com o aumento da adulteração com os adulterantes (querosene, aguarrás, óleo de cozinha usado e outro diesel). Esses resultados mostram o potencial de uso do RCY como marcador fluorescente para amostras de óleo diesel, tanto para detecção de fidelidade comercial do revendedor em relação ao distribuidor de combustível, como também para detecção de adulterações.

A seguir, a Tabela 5 apresenta outros resultados de testes típicos, em termos de curva analítica, considerando o comportamento da intensidade da fluorescência de amostras de diesel marcada com RCY (1 mg L^{-1}), com adulterantes citados anteriormente.

Tabela 6 – Resultados de curvas analíticas de adulterações de amostras de diesel marcadas com RCY (1 mg L^{-1}).

Marcador (1 mg L^{-1})	Adulterante	Faixa de adulteração	Curva analítica da Faixa	Coefficiente de correlação
RCY	Óleo de cozinha	0 – 50%	$y = -99,55x + 207,3$	$R = 0,995$
RCY	Diesel	0 – 100%	$Y = -2,895x + 8,250$	$R = 0,996$
RCY	Diesel	0 – 100%	$Y = -245,5x + 365,9$	$R = 0,956$

5.2.1 Validação – resumo

A seguir, é apresentado o resumo dos parâmetros de validação aplicados na marcação dos combustíveis e na detecção da adulteração destes combustíveis marcados. Na Tabela 7, apresenta-se os combustíveis e os respectivos marcadores e seus limites de detecção e quantificação, a partir de curvas analíticas típicas representativas de marcação, correlacionando a concentração do marcador e a intensidade de fluorescência nos combustíveis. Além disso, a repetitividade de uma amostra padrão de cada combustível marcado (1 mg L^{-1}) foi determinado, considerando o coeficiente de variação.

Tabela 7 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os marcadores dos respectivos combustíveis. Repetitividade de amostra padrão com 1 mg L^{-1} do marcador.

Combustível	Marcador	Limite de detecção	Limite de Quantificação	Repetitividade (Coeficiente de variação)
Álcool	RCX	$10,5 \mu\text{g L}^{-1}$	$24,7 \mu\text{g L}^{-1}$	0,6%
Gasolina	RC90	$75,0 \mu\text{g L}^{-1}$	$227 \mu\text{g L}^{-1}$	0,5%
Diesel	RCY	$28 \mu\text{g L}^{-1}$	$84 \mu\text{g L}^{-1}$	0,3%

Na Tabela 8, apresenta-se os limites de detecção inferior, ou seja, menor concentração detectável do adulterante nos combustíveis marcados, a partir de curvas analíticas típicas de adulteração, correlacionando a concentração do adulterante e a intensidade de fluorescência nos combustíveis marcados. (APÊNDICE F).

Tabela 8 - Limites de detecção de adulteração em combustíveis marcados.

Combustível	Marcador	Adulterante	Limite de detecção
Álcool	RCX	Água	2%
Álcool	RCX	Metanol	2%
Álcool	RCX	Outro álcool	1%
Gasolina	RC90	Tolueno	1%
Gasolina	RC90	Álcool	1%
Gasolina	RC90	Diesel	1%
Gasolina	RC90	Águarras	5%
Gasolina	RC90	Outra gasolina	5%
Diesel	RCY	Óleo usado	1%
Diesel	RCY	Outro diesel	1%

Curvas analíticas de álcool marcado com RCX também foram obtidas em outros laboratórios da UFBA, no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química e no Instituto de Geociências, como também, no Instituto Federal da Bahia com coeficientes de correlação seimilares, indicando a reprodutibilidade deses resultaaos.

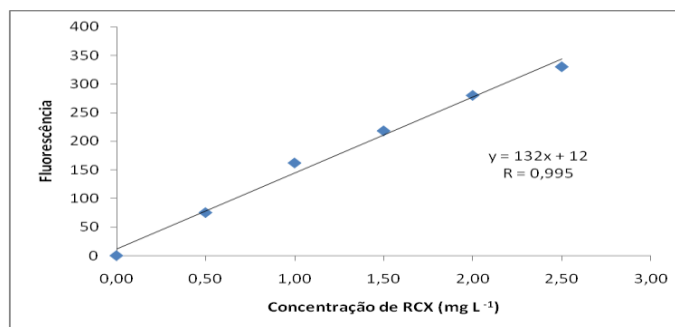
5.3 MARCAÇÃO DE SOLVENTES

Uma alternativa ao procedimento de marcação do combustível para verificação de adulteração é a marcação do solvente potencialmente adulterante. Com a marcação do solvente, uma vez detectada a presença do marcador no combustível, significa que o mesmo foi adulterado com um solvente. Esse procedimento de marcação é utilizada atualmente pela ANP na marcação de solventes para a identificação da adulteração da gasolina (ANP, 2011a).

A seguir, apresenta-se os testes de marcação de potenciais adulterantes; ou seja, a aplicação de marcador em solventes com posterior análise do combustível adulterado com o solvente marcado. Em seguida, foram realizados testes de adulteração, em que se adicionaram esses adulterantes marcados nos combustíveis. Efetuou-se, também, a avaliação da estabilidade da fluorescência das soluções de alguns solventes marcados durante o período de um ano. Assim, foram criadas soluções dos marcadores nos solventes potencialmente adulterantes, com concentrações variando de 0 a 2 mg L⁻¹ e realizadas as leituras das fluorescências.

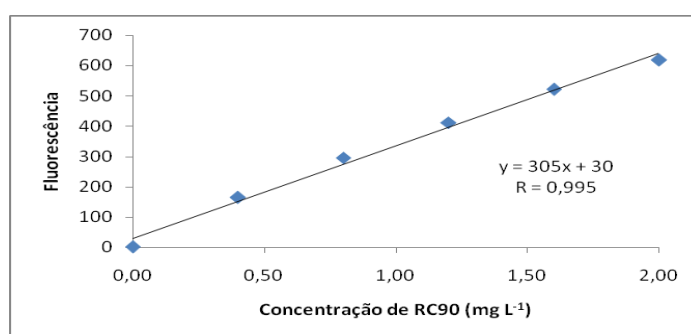
Nas Figuras 25, 26 e 27 são apresentadas as curvas analíticas dos marcadores RCX, RC90 e RCY em amostras de metanol, tolueno e querosene, respectivamente. Observou-se respostas lineares entre as concentrações dos marcadores e os sinais fluorescentes nas soluções preparadas nos solventes. Esses resultados mostraram o pontecial de utilização dos marcadores para identificação de adulteração de combustíveis com os solventes marcados e possível correlação da concentração do marcador com a quantidade de solvente adicionado na adulteração. Dessa forma, no teste seguinte, fixou-se a concentração do marcador no solvente adulterante e adicionou-se o adulterante em proporções crescentes nos combustíveis para se verificar o comportamento da fluorescência e correlação com a percentagem de solvente adicionado.

Figura 25 - Curva analítica do marcador RCX em metanol ($\lambda_{\text{ex}} = 356 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 427 \text{ nm}$).



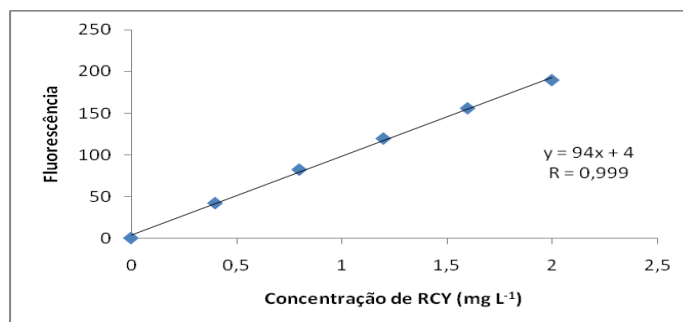
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

Figura 26 - Curva analítica do marcador RC90 em tolueno ($\lambda_{\text{ex}} = 346 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$).



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

Figura 27 - Curva analítica do marcador RCY em querosene ($\lambda_{\text{ex}} = 412 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 454 \text{ nm}$).



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

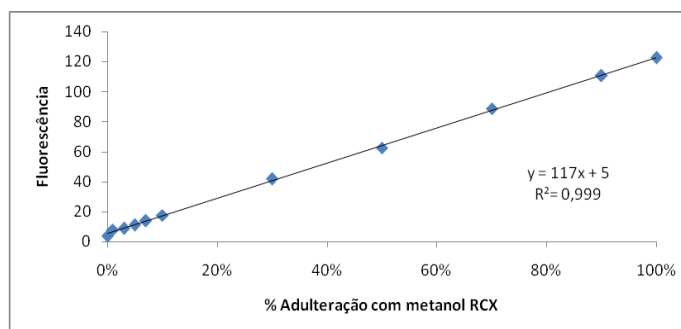
5.3.1 Adulteração dos combustíveis com os solventes marcados

Nessa parte do trabalho, foram adicionados, aos combustíveis, solventes potencialmente adulterantes marcados para acompanhamento do comportamento da fluorescência nos combustíveis.

Adulteração do AEHC

O álcool combustível foi adulterado com metanol marcado com RCX (1 mg L^{-1}) e avaliou-se a intensidade da fluorescência com a percentagem de adulterante adicionado, Figura 28.

Figura 28 – Intensidade da fluorescência com a adulteração do AEHC com metanol marcado com RCX.



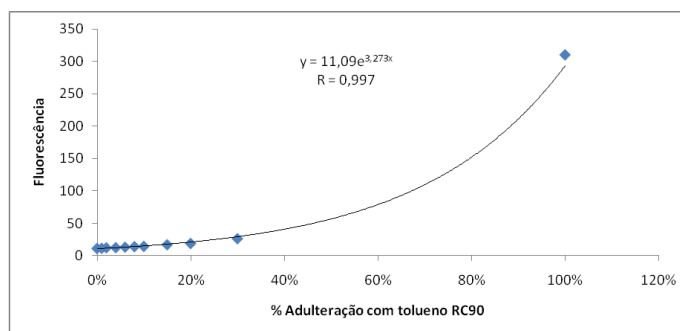
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

De acordo com o teste, verifica-se aumento linear da intensidade da fluorescência com a adulteração com metanol marcado com RCX. Verificou-se também que é possível a detecção desta adulteração a partir de 1% de metanol marcado adicionado (APÊNDICE G). Assim, os resultados mostram o potencial de uso do RCX como marcador fluorescente para o metanol, para detecção de adulteração no AEHC.

A) Adulteração da gasolina

A gasolina foi adulterada com o tolueno marcado com RC90 (1 mg L^{-1}) e avaliou-se a intensidade da fluorescência com a percentagem de adulterante adicionado, Figura 29.

Figura 29 – Intensidade da fluorescência com a adulteração da gasolina com tolueno marcado com RC90.

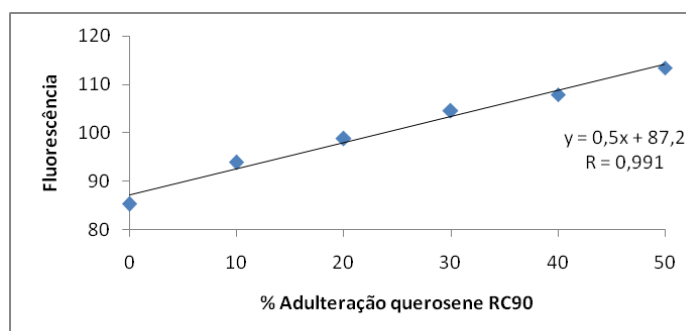


Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

De acordo com o teste, verifica-se a tendência de aumento da intensidade da fluorescência da gasolina com a adulteração com tolueno marcado com RC90. Verificou-se a possibilidade de detecção desta adulteração a partir de 2% (APÊNDICE G). Assim, os resultados mostram o potencial de uso do RC90 como marcador fluorescente para o tolueno para a detecção de adulteração deste em gasolina.

A Figura 30 apresenta o comportamento da intensidade da fluorescência com a adulteração da gasolina com querosene marcado com RC90 (1 mg L⁻¹).

Figura 30 – Intensidade da fluorescência com a adulteração da gasolina com querosene marcado com RC90.



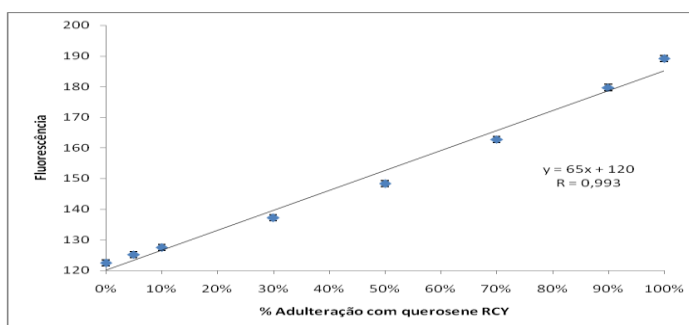
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

Esse resultado demonstra também a possibilidade da aplicação do RC90 como marcador do querosene para detecção da adulteração deste na gasolina.

B) Adulteração do diesel

O diesel foi adulterado com o querosene marcado com RCY (1 mg L⁻¹) e avaliou-se a intensidade da fluorescência com a percentagem de adulterante adicionado, Figura 31.

Figura 31 – Intensidade da fluorescência com a adulteração do diesel com querosene marcado com RCY.



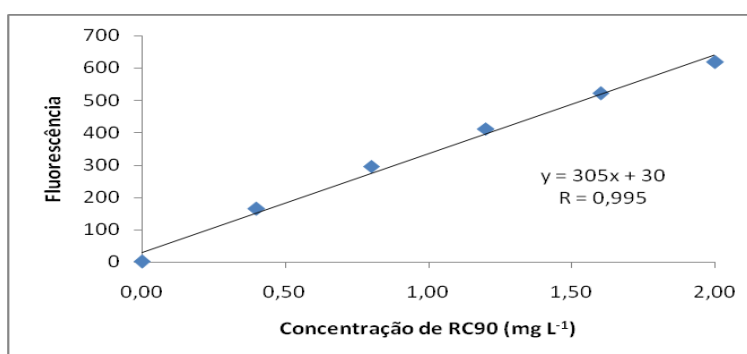
Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

De acordo com o teste, verifica-se o aumento linear da intensidade da fluorescência com o aumento da concentração de querosene marcado com RCY no diesel. Nesse caso, não foram avaliados adulterações menores que 5%, portanto, consideramos o LD a partir do 5%. Assim, os resultados mostram o potencial de uso do RCY como marcador fluorescente para o querosene para a detecção de adulteração deste no diesel.

A) Tolueno

Na Figura 32 é apresentada a curva analítica, relacionando a concentração do marcador RC90 e a fluorescência em uma amostra de tolueno, e observou-se linearidade na resposta fluorescente.

Figura 32 - Curva analítica do marcador RC90 em tolueno (λ_{ex} = 340 nm; λ_{em} = 420 nm).



Obs.: Os desvios padrão não aparecem na curva, por serem muito baixos.

5.3.2 Teste de estabilidade de soluções de potenciais adulterantes marcados

A seguir, serão apresentados os resultados dos testes de estabilidade da fluorescência de soluções de tolueno marcado com RC90 e de querosene marcado com RCY.

A) Tolueno

A Tabela 9 apresenta as curvas analíticas obtidas com as mesmas soluções padrão de tolueno, marcadas com RC90 (0 - 2 mg L⁻¹), durante um período maior que um ano.

Tabela 9 – Acompanhamento das curvas analíticas do marcador RC90 em tolueno, correlacionando intensidade de fluorescência e concentração, com as mesmas soluções padrão durante mais de um ano.

Adulterante	Marcador	Soluções	Curva analítica	Coeficiente de correlação
Tolueno	RC90	0 – 2 mg L ⁻¹	Y= 255x + 25	R = 0,996
Tolueno	RC90	0 – 2 mg L ⁻¹	Y= 308x + 31	R = 0,995
Tolueno	RC90	0 – 2 mg L ⁻¹	Y= 324x+ 33	R = 0,994

De acordo com as equações das curvas analíticas, apesar das variações de intensidade de fluorescência, a correlação se manteve estável; ou seja, o R apresentou-se, praticamente constante.

B) Querosene

A Tabela 10 apresenta as curvas analíticas obtidas com as mesmas soluções padrão de querosene, marcadas com RCY (0 - 2 mg L⁻¹), durante um período maior que um ano.

Tabela 10 – Acompanhamento das curvas analíticas do marcador RCY em querosene, correlacionando intensidade de fluorescência e concentração, com as mesmas soluções padrão durante um ano.

Adulterante	Marcador	Soluções	Curva analítica	Coeficiente de correlação
Querosene	RCY	0 – 2 mg L ⁻¹	Y= 94,1x + 3,9	R = 0,999
Querosene	RCY	0 – 2 mg L ⁻¹	Y= 94,9x + 3,8	R = 0,999
Querosene	RCY	0 – 2 mg L ⁻¹	Y= 95,20x + 4,588	R = 0,999

De acordo com as equações das curvas analíticas, as intensidades de fluorescência praticamente não se alteraram e a correlação se manteve estável.

5.4 ESTABILIDADE DOS COMBUSTÍVEIS NA PRESENÇA DOS MARCADORES

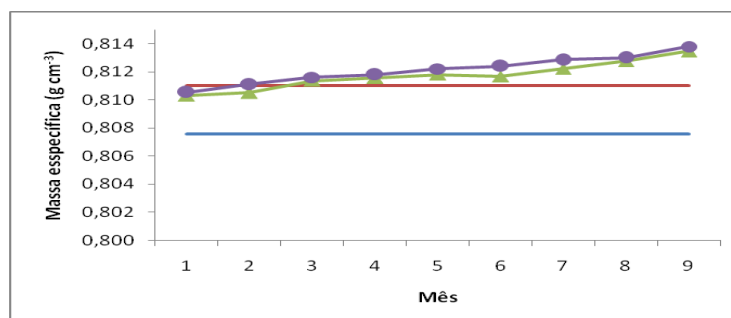
A) Álcool Etílico Hidratado Combustível

A seguir, serão apresentados os gráficos referentes a cada ensaio analítico, comparando-se o comportamento entre as amostras de álcool com marcador (Álcool RCX) e álcool sem marcador (Álcool), durante os oito meses de armazenamento.

- Massa específica

A Figura 33 apresenta os resultados dos testes da massa específica das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 33 - Comportamento da massa específica das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX durante os oito meses de armazenamento : (—) Limite mínimo; (—) Limite máximo; (▲) Álcool; (●) Álcool+RCX.

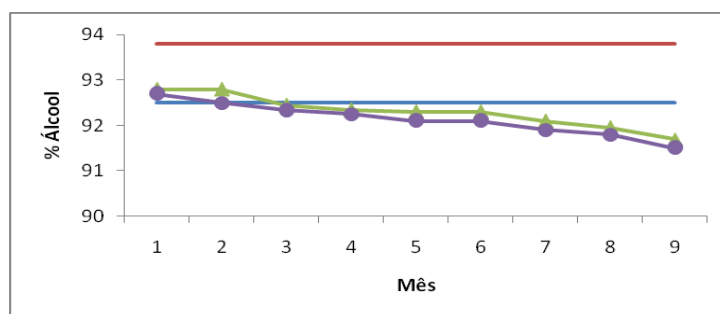


Verifica-se, de acordo com o gráfico, que os valores de partida das amostras de álcool, tanto puro como com o marcador, já estão, desde o início, próximas ao limite superior de aceitação para a massa específica. À medida que o tempo passou a massa específica para ambas amostras aumentou; ou seja, tanto álcool puro como com marcador apresentam o mesmo comportamento. Esse mesmo comportamento foi verificado no trabalho de estudo da estabilidade das amostras de combustíveis (QUEIROZ, 2006), onde se deduziu que, com o tempo, as amostras evaporam mais álcool e absorvem água, aumentando o teor dessa última, tendo como consequência o aumento da massa específica. Dessa forma, o comportamento de alteração da massa específica com o passar do tempo, não pode ser atribuído ao marcador.

- Teor de álcool

A Figura 34 apresenta os resultados dos testes de teor de álcool das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 34 - Comportamento de teor de álcool (% Álcool) das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (—) Limite máximo; (▲) Álcool; (●) Álcool+RCX.

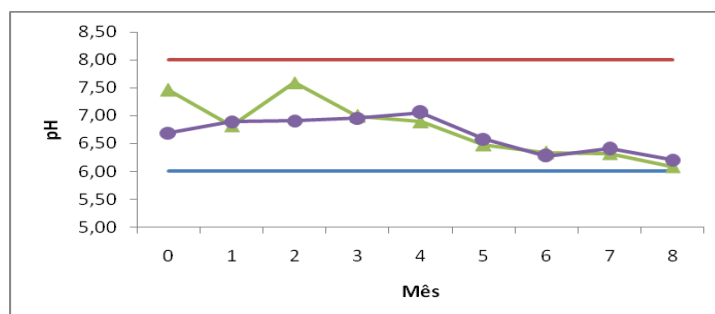


De acordo com o gráfico, verifica-se a diminuição do teor de álcool para ambas as amostras, com o tempo. O teor de álcool é calculado através da massa específica: quanto maior a massa específica, maior o teor de água, conseqüentemente, menor o teor de álcool. Assim, com o aumento do teor de água, explicado anteriormente, ocorreu o decréscimo do teor de álcool, para ambas as amostras. Dessa forma, o comportamento de alteração do teor de álcool com o passar do tempo, não pode ser atribuída ao marcador.

- pH

A Figura 35 apresenta os resultados dos testes de pH das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 35 - Comportamento de pH (% Álcool) das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (—) Limite máximo; (▲) Álcool; (●) Álcool+RCX.

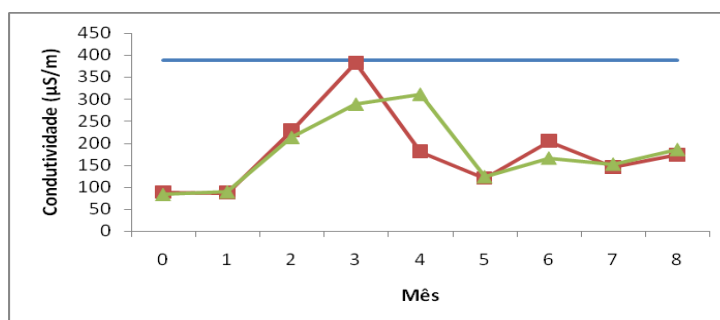


De acordo com o gráfico, ocorre a redução do pH com o tempo, tanto para o álcool puro como para o álcool marcado, mesmo comportamento apresentado no estudo já referido (QUEIROZ, 2006), onde se infere a possibilidade de oxidação do álcool (etanol) à ácido (acético), com o passar do tempo. Dessa forma, o comportamento de alteração do pH, com o passar do tempo, não pode ser atribuída ao marcador.

- Condutividade

A Figura 36 apresenta os resultados dos testes de condutividade das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 36 - Comportamento de condutividade ($\mu\text{S}/\text{m}$) das amostras de álcool puro e álcool marcado com RCX durante os oito meses de armazenamento ; (—) Limite máximo; (■) Álcool ; (▲) Álcool+RCX



De acordo com o gráfico, há uma tendência de aumento da condutividade, tanto para o álcool puro como para o álcool marcado, o que pode ser justificado pela possível formação do ácido acético e pelo maior teor de água (já explicado anteriormente) com o passar do tempo. Dessa forma, o comportamento de alteração da condutividade, com o passar do tempo, não pode ser atribuída ao marcador.

De acordo com todos os testes realizados, pode-se concluir que as amostras de álcool marcado com RCX e não marcado (puro) apresentaram, praticamente, o mesmo comportamento, durante os oito meses de armazenamento.

B) Gasolina

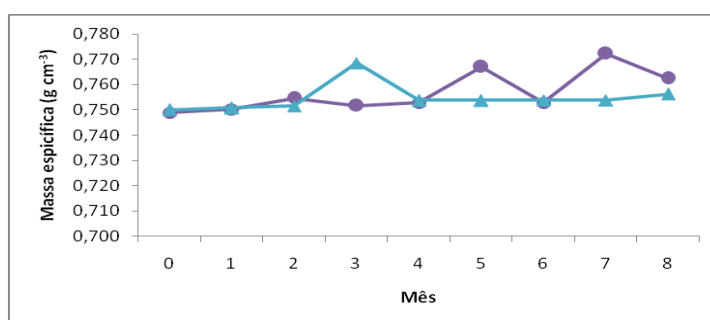
A seguir, são apresentados os gráficos referentes a cada ensaio analítico, comparando-se o comportamento entre as amostras de gasolina com marcador

(Gasolina+RC90) e gasolina sem marcador (Gasolina), durante os oito meses de armazenamento.

- Massa específica

A Figura 37 apresenta os resultados dos testes da massa específica das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 37 - Comportamento da massa específica ($\mu\text{S/m}$) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90

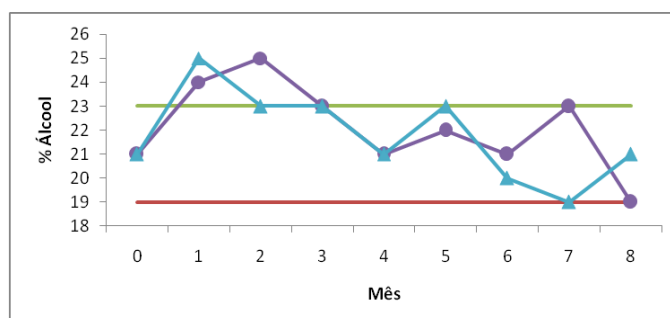


De acordo com o gráfico, há um ligeiro aumento da massa específica, durante o tempo de custódia. Isso também ocorreu no estudo realizado da estabilidade no trabalho de dissertação de mestrado realizado por Queiroz (2006). A causa provável é a absorção de água com o tempo, o que ocorre corriqueiramente quando esse tipo de amostra fica armazenada por muito tempo.

- Teor de álcool

A Figura 38 apresenta os resultados dos testes teor de álcool das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 38 - Comportamento de teor de álcool (% Álcool) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (—) Limite mínimo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.

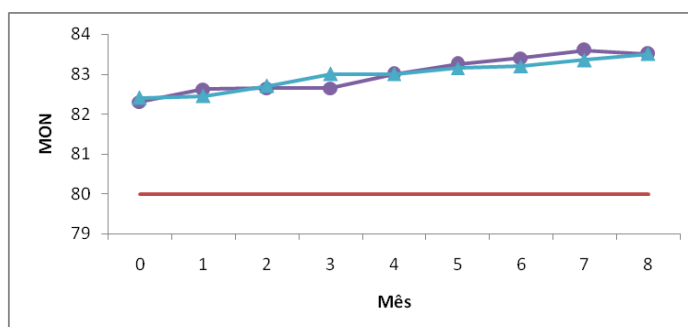


De acordo com o gráfico da Figura 38, há uma oscilação para ambas as amostras, durante o período, e no mês final os resultados voltam a normalidade, dentro da faixa de especificação. A principal causa de variação, principalmente no início, foi a constatação de que algumas provetas estavam descalibradas. Entretanto, os resultados mostram que a presença do marcador não influencia na alteração desse parâmetro, uma vez que as variações foram observadas tanto para a gasolina marcada, quanto para a gasolina não marcada.

- MON

A Figura 39 apresenta os resultados dos testes de MON (número de octanas motor) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 39 - Comportamento de MON das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (—) Limite mínimo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90

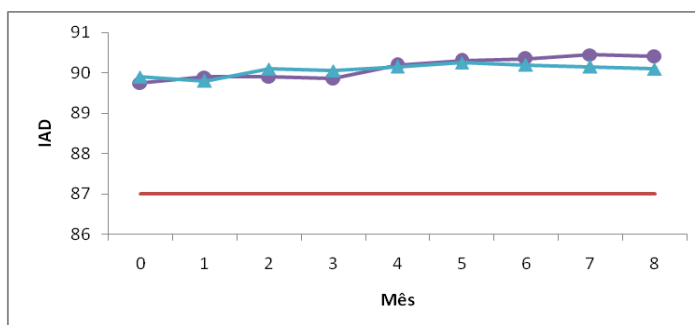


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o MON, acima do mínimo permitido pela ANP, tendo comportamentos semelhantes nas duas amostras durante o período de armazenamento.

- IAD

A Figura 40 apresenta os resultados dos testes IAD (índice anti-detonante) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 40 - Comportamento de teor de IAD das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90

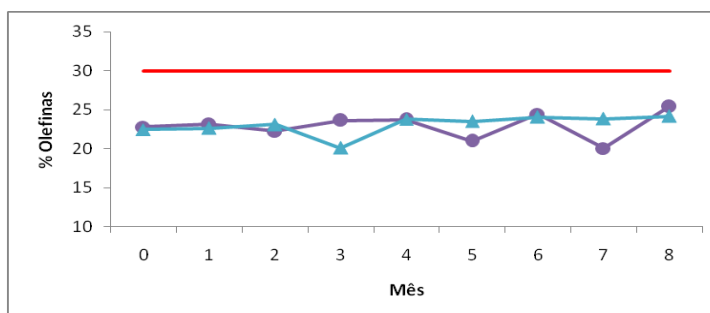


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o IAD, acima do mínimo permitido pela ANP, apresentando comportamentos semelhantes nas duas amostras durante oito meses de armazenamento.

- Teor de olefinas

A Figura 41 apresenta os resultados dos testes do teor de olefinas das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 41 - Comportamento de % Olefinas das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.

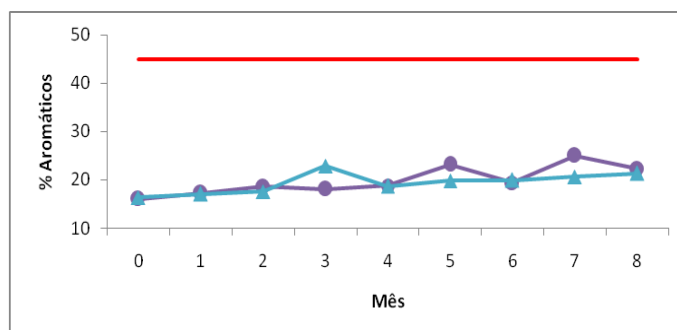


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o teor de olefinas abaixo do máximo permitido pela ANP, apresentando comportamentos semelhantes para as duas amostras durante oito meses de armazenamento.

- Teor de aromáticos

A Figura 42 apresenta os resultados dos testes de teor de aromáticos das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 42 - Comportamento de % Aromáticos das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.

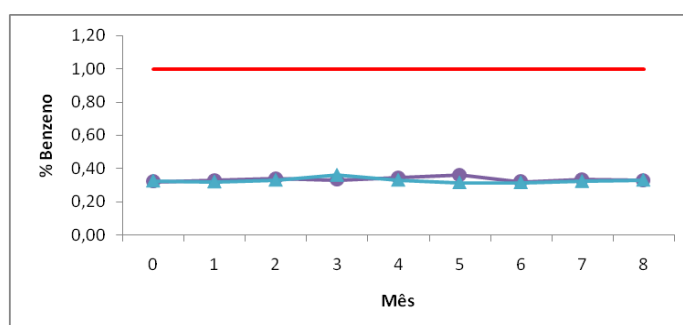


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o teor de aromáticos, abaixo do máximo permitido pela ANP, apresentando comportamentos semelhantes durante oito meses de armazenamento.

- Teor de benzeno

A Figura 43 apresenta os resultados dos testes de % Benzeno das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 43 - Comportamento de % Benzeno das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.

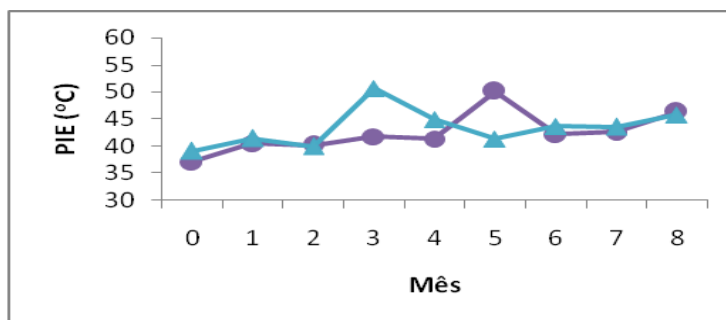


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o teor de benzeno abaixo do mínimo permitido pela ANP, apresentando comportamentos semelhantes durante oito meses de armazenamento.

- Ponto Inicial de Ebulição (PIE ; Destilação)

A Figura 44 apresenta os resultados dos testes de PIE das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 44 - Comportamento de PIE (°C) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (●) Gasolina; (▲) Gasolina+RC90

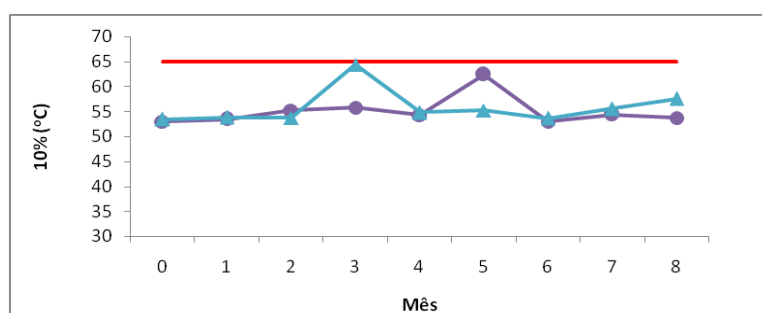


De acordo com o gráfico, ocorreu uma tendência de aumento do ponto inicial de ebulição com o tempo, provavelmente, pela perda dos mais voláteis durante o armazenamento e variações pontuais nos meses 3 e 5. Contudo, as amostras apresentaram comportamentos semelhantes, não havendo distinção significativa entre elas.

- 10% destilados

A Figura 45 apresenta os resultados dos testes de 10% destilados das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 45 - Comportamento de 10% (°C) Destilados das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina; (▲) Gasolina+RC90.

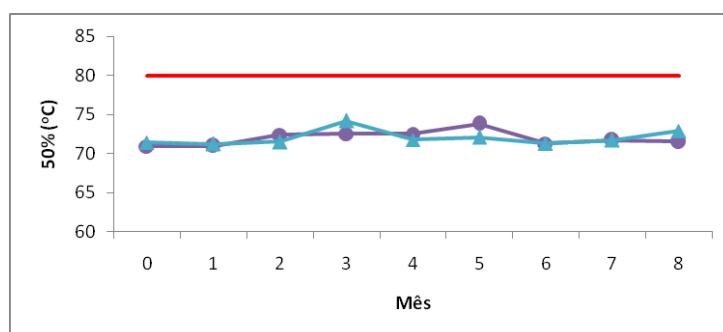


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o teor de 10% destilado, sempre dentro da especificação, sendo que com algumas variações acentuadas, nos meses 3 e 5; Contudo, as amostras apresentaram comportamentos semelhantes, não havendo distinção significativa entre elas.

- 50% destilados

A Figura 46 apresenta os resultados dos testes de 50% destilados das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 46 - Comportamento de 50% Destilados ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina; (▲) Gasolina+RC90.

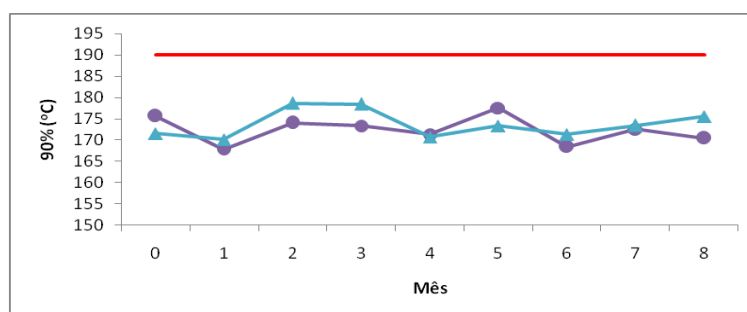


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o teor de 50% destilado, sempre abaixo do máximo (especificação) e comportamentos semelhantes; portanto, não havendo distinção significativa entre elas.

- 90% destilados

A Figura 47 apresenta os resultados dos testes de 90% destilados das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 47 - Comportamento de 90% Destilados ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina; (▲) Gasolina+RC90.

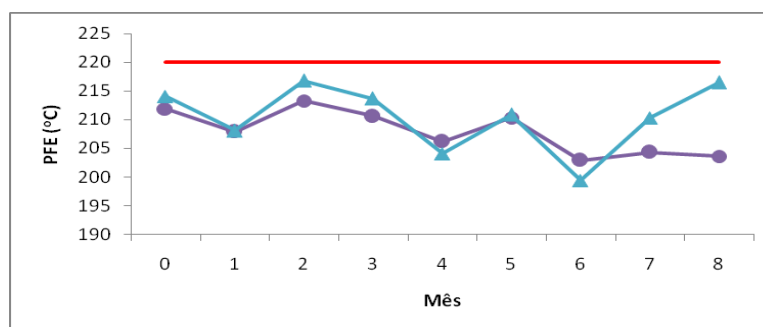


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o teor de 90% destilado, sempre abaixo do máximo (especificação) e comportamentos semelhantes; portanto, não havendo distinção significativa entre elas.

- Ponto Final de Ebulição (PFE)

A Figura 48 apresenta os resultados dos testes de PFE das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 48 - Comportamento de PFE (°C) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.

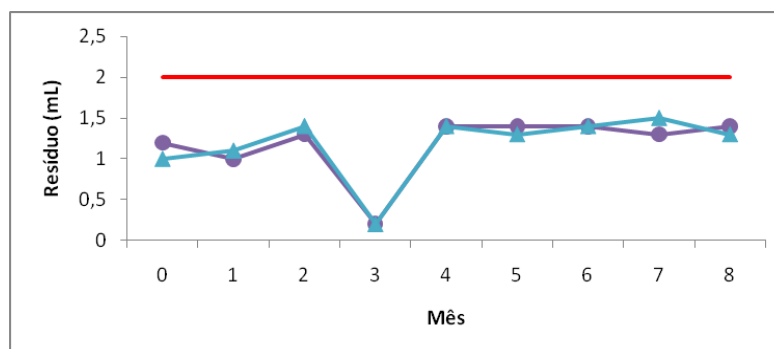


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o ponto final de ebulição, sempre abaixo do máximo permitido (especificação) e comportamentos semelhantes até o sexto mês; contudo, os resultados da amostra com o marcador apresentou uma tendência de aumento do PFE nos dois últimos meses.

- Resíduo

A Figura 49 apresenta os resultados dos testes de Resíduo (volume residual) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 49 - Comportamento de Resíduo (mL) das amostras de gasolina pura e gasolina marcada com RC90 durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Gasolina ; (▲) Gasolina+RC90.



De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o teor de resíduo sempre abaixo do máximo permitido (especificação) e com comportamentos semelhantes; portanto, não havendo distinção significativa entre elas.

De acordo com todos os testes realizados, verifica-se que as amostras de gasolina marcada com RC90 e não marcada apresentaram, praticamente, o mesmo comportamento, durante os oito meses de armazenamento, de acordo com os testes realizados. Assim, pode-se concluir que a presença do marcador RC90 não compromete as especificações exigidas para a gasolina.

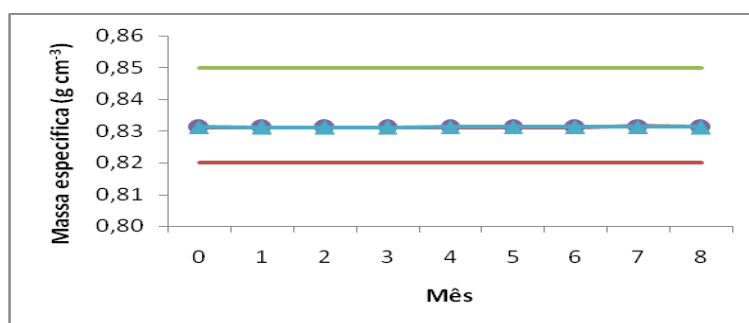
C) Óleo diesel

A seguir, são apresentados os gráficos referentes a cada ensaio, comparando-se o comportamento entre as amostras de diesel com marcador (Diesel+RCY) e diesel sem marcador (Diesel), durante os oito meses de armazenamento.

- Massa específica

A Figura 50 apresenta os resultados da massa específica das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 50 - Comportamento da Massa específica (g cm^{-3}) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (—) Limite máximo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY

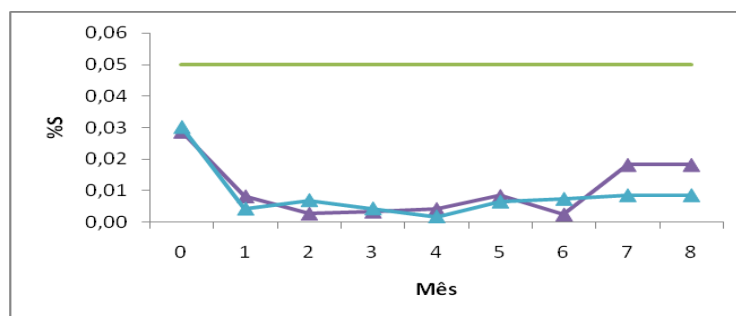


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram a massa específica sempre dentro da faixa (especificação) e com comportamentos similares; portanto, não havendo distinção significativa entre elas.

- Teor de enxofre

A Figura 51 apresenta os resultados do teor de enxofre das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 51 - Comportamento de teor de enxofre (%S) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.

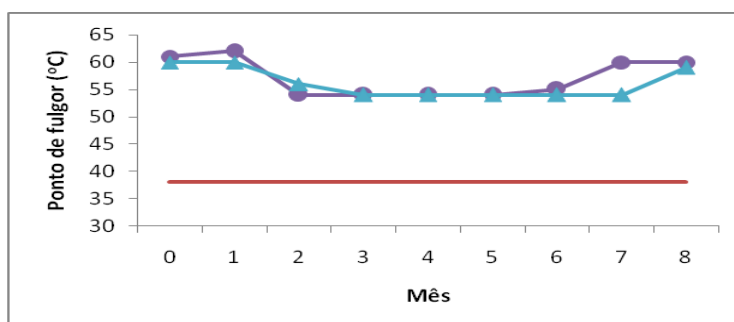


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o teor de enxofre sempre abaixo do limite superior (especificação) e com comportamentos semelhantes; portanto, não havendo distinção significativa entre elas.

- Ponto de Fulgor (°C)

A Figura 52 apresenta os resultados de Ponto de Fulgor (°C) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 52 - Comportamento de Ponto de Fulgor (°C) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.

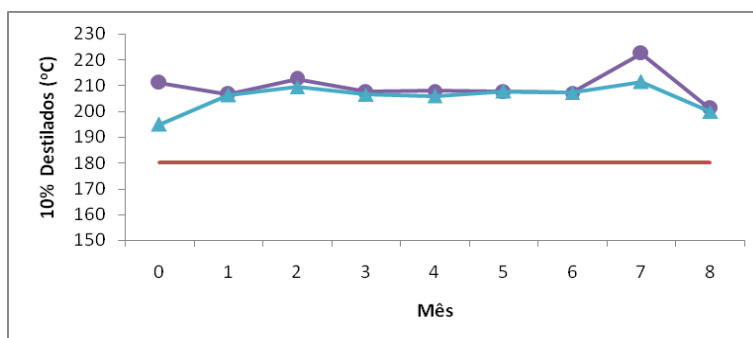


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o Ponto de Fulgor sempre acima do limite inferior (especificação) e com comportamentos semelhantes; portanto, não havendo distinção significativa entre elas.

- 10% destilados

A Figura 53 apresenta os resultados de 10% destilados ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 53 - Comportamento de temperatura de 10% Destilados ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite mínimo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.

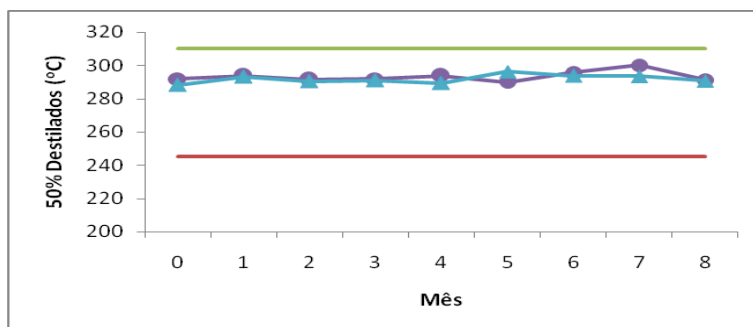


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o 10% destilados sempre acima do limite inferior (especificação) e com comportamentos semelhantes; portanto, não havendo distinção significativa entre elas.

- 50% destilados

A Figura 54 apresenta os resultados de 50% destilados ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 54 - Comportamento de temperatura de 50% Destilados ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento: (—) Limite máximo; (—) Limite mínimo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.

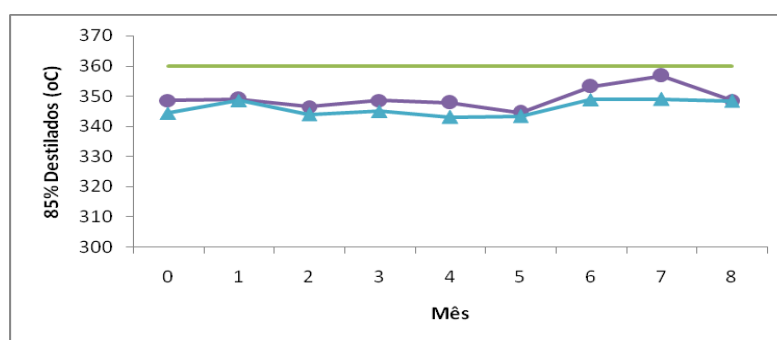


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o 50% destilados sempre dentro da faixa (especificação) e com comportamentos semelhantes; portanto, não havendo distinção significativa entre elas.

- 85% destilados

A Figura 55 apresenta os resultados de 85% destilados ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 55 - Comportamento de temperatura de 85% Destilados ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento:
(—) Limite máximo; (●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.

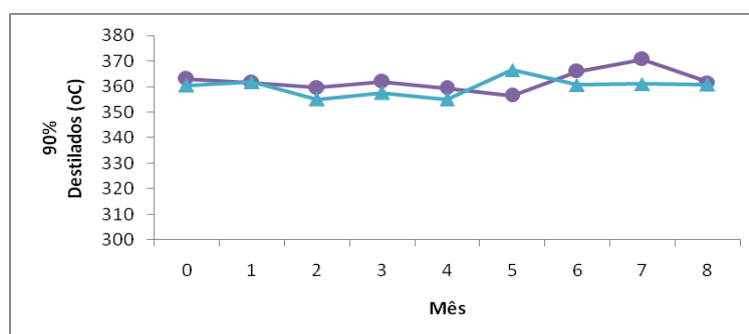


De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram o 85% destilados sempre abaixo do limite superior (especificação) e com comportamentos semelhantes; portanto, não havendo distinção significativa entre elas.

- 90 % destilados

A Figura 56 apresenta os resultados de 90% destilados ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, para comparação do comportamento destas, durante oito meses de armazenamento.

Figura 56 - Comportamento de temperatura de 90% Destilados ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de diesel puro e diesel marcado com RCY, durante os oito meses de armazenamento:
(●) Diesel; (▲) Diesel+RCY.



De acordo com o gráfico, as amostras apresentaram comportamentos semelhantes para o 90% destilados; portanto, não havendo distinção significativa entre elas.

De acordo com todos os testes realizados, verifica-se que as amostras de diesel marcado com RCY e não marcado apresentaram, praticamente, comportamentos semelhantes, durante o período de oito meses de armazenamento. Assim, pode-se concluir que a presença do marcador RCY não compromete as especificações exigidas para o diesel.

5.5 MONITORAMENTO DA DISTINÇÃO DA INTENSIDADE DA FLUORESCÊNCIA ENTRE AMOSTRAS

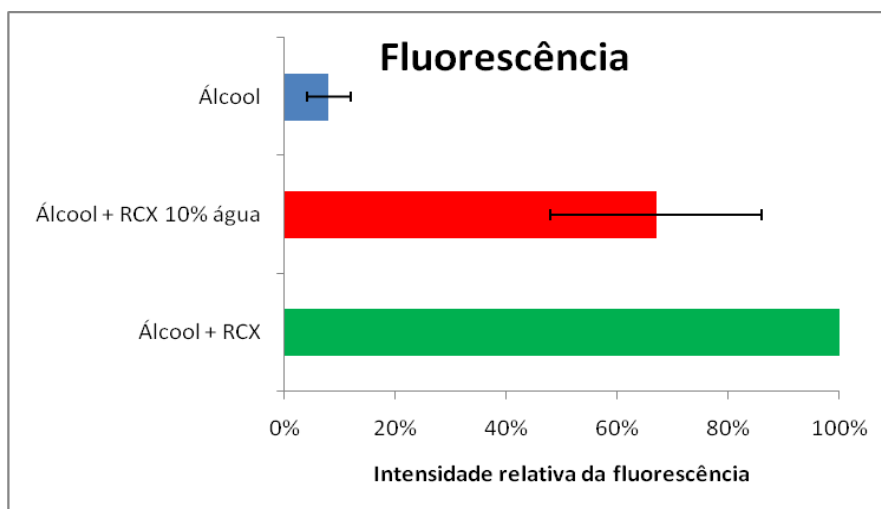
Nessa parte do trabalho, as amostras de combustíveis marcadas (adulteradas e não adulteradas) e não marcadas foram acompanhadas por 8 meses, comparando-se a intensidade da fluorescência entre elas.

A) Álcool

A Figura 57 apresenta um gráfico que representa o monitoramento dos sinais relativos de fluorescência de amostras de AEHC ao longo de 8 meses. A barra verde representa o sinal de fluorescência da amostra de álcool marcada com RCX e que serviu de referência por sempre manter a maior intensidade de fluorescência durante os oito meses, por isso, consideramos como 100%.

A barra vermelha representa as intensidades da fluorescência da amostra de álcool marcada com RCX, mas adulterada com 10% de água, e verifica-se que, durante os oito meses, apresentou uma média de intensidade de fluorescência 33% menor que a referência com um desvio padrão de 19%. A barra azul representa as intensidades da fluorescência da amostra de álcool puro (não marcado), e verifica-se que, durante os oito meses, apresentou uma média de intensidade de fluorescência 92% menor que a referência com um desvio padrão de 4%. Assim, constata-se que, durante os oito meses, manteve-se a distinção entre as amostras de álcool, em termos de intensidade de fluorescência.

Figura 57 – Monitoramento das intensidades de fluorescência relativas de amostras de álcool, durante oito meses de armazenamento

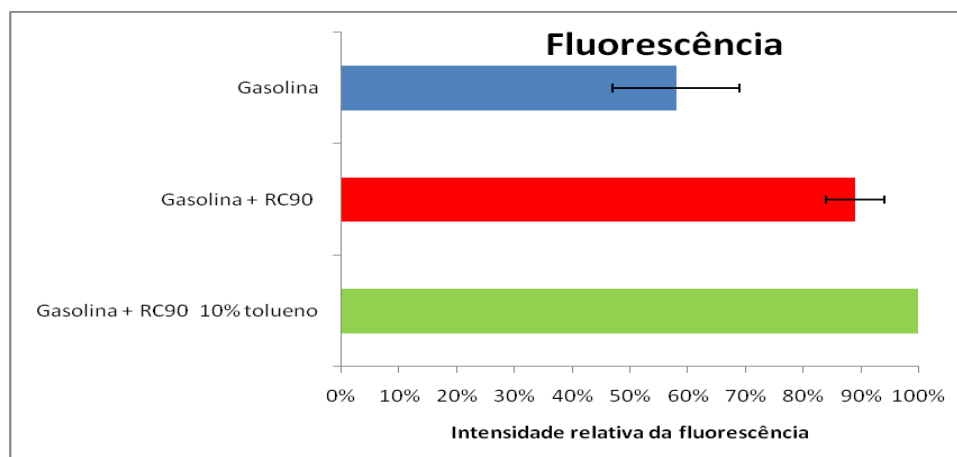


B) Gasolina

A Figura 58 apresenta um gráfico que representa o monitoramento dos sinais relativos de fluorescência de amostras de gasolina ao longo de 8 meses. A barra verde representa o sinal de fluorescência da amostra de gasolina marcada com RC90 e adulterada com 10% de tolueno e que serviu de referência por sempre manter a maior intensidade de fluorescência durante os oito meses, por isso, consideramos como 100%.

A barra vermelha representa as intensidades da fluorescência da amostra de gasolina marcada com RC90, e verifica-se que, durante os oito meses, apresentou uma média de intensidade de fluorescência 10% menor que a referência com um desvio padrão de 5%. A barra azul representa as intensidades da fluorescência da amostra de gasolina pura (não marcada), e verifica-se que, durante os oito meses, apresentou uma média de intensidade de fluorescência 40% menor que a referência com um desvio padrão de 11%. Assim, constata-se que, durante os oito meses, manteve-se a distinção entre as amostras de gasolina, em termos de intensidade de fluorescência.

Figura 58 – Monitoramento das intensidades de fluorescência relativas de amostras de gasolina, durante oito meses de armazenamento

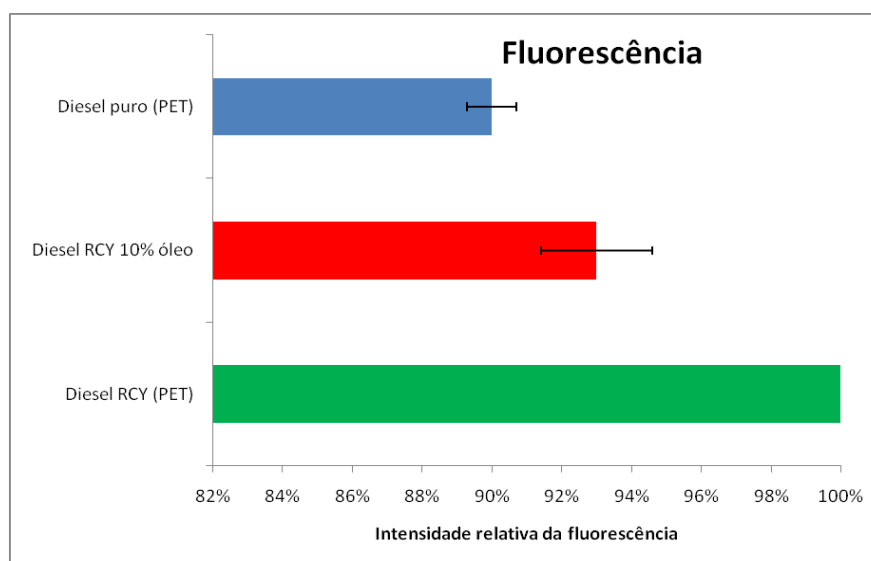


C) Diesel

A Figura 59 apresenta um gráfico que representa o monitoramento dos sinais relativos de fluorescência de amostras de gasolina ao longo de 8 meses. A barra verde representa o sinal de fluorescência da amostra de diesel marcado com RCY e adulterada e que serviu de referência por sempre manter a maior intensidade de fluorescência durante os oito meses, por isso, consideramos como 100%.

A barra vermelha representa as intensidades da fluorescência da amostra de diesel marcado com RCY, mas adulterado com 10% de óleo usado, e verifica-se que, durante os oito meses, apresentou uma média de intensidade de fluorescência 7% menor que a referência com um desvio padrão de 1,6%. A barra azul representa as intensidades da fluorescência da amostra de diesel puro (não marcado), e verifica-se que, durante os oito meses, apresentou uma média de intensidade de fluorescência 10% menor que a referência com um desvio padrão de 0,7%. Assim, constata-se que, durante os oito meses, manteve-se a distinção entre as amostras de diesel, em termos de intensidade de fluorescência.

Figura 59 – Monitoramento das intensidades de fluorescência relativas de amostras de diesel, durante oito meses de armazenamento



6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nos experimentos, pode-se concluir que a aplicação de moléculas derivadas da *2H*-furo[3,2-*b*]benzopiran-2-ona nos combustíveis, utilizando-se a técnica de espectrofluorimetria para detecção desses marcadores, pode ser uma estratégia analítica para a detecção de adulterantes nos combustíveis álcool, gasolina e óleo diesel, considerando a análise da intensidade da fluorescência nesses combustíveis, a partir da definição dos comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) e emissão (λ_{em}). Assim, ficaram definidos como marcadores: o RCX, para o álcool; o RC90, para a gasolina; e o RCY, para o óleo diesel. O estudo também mostrou que a distinção entre combustíveis adulterados e não adulterados pode ser verificada mesmo após oito meses de custódia das amostras, através dessa estratégia; como também, que a presença desses marcadores não alterou as especificações dos referidos combustíveis, nem mesmo o comportamento das propriedades físicas, após oito meses de custódia.

Pode-se concluir também, como uma variação do método, a aplicação dessas mesmas moléculas em potenciais adulterantes e a utilização da técnica de espectrofluorimetria, para a detecção desses adulterantes nos combustíveis citados, considerando-se ainda a grande estabilidade das soluções desses marcadores nesses potenciais adulterantes.

Portanto, a aplicação dessas moléculas nos combustíveis, ou nos adulterantes, e a facilidade e rapidez da leitura direta da fluorescência dessas moléculas possibilitam uma estratégia analítica rápida e eficaz para detecção de adulteração dos combustíveis, inclusive no ponto de amostragem, proporcionando um método mais limpo e mais barato para um monitoramento da qualidade dos combustíveis.

PERSPECTIVAS

Como o problema da adulteração é sempre recorrente e se dissemina em todo o mundo, a aplicação de novas técnicas e desenvolvimento de novas metodologias analíticas para a identificação deste problema são sempre recomendadas. A utilização da quimiometria é uma ferramenta já aplicada e que mostra um potencial para novas estratégias analíticas. O uso de nanopartículas

(dots) como marcadores, também pode vir a ser uma nova vertente em termos de aplicação para identificação de adulteração.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE LETRAS. DICIONÁRIO ESCOLAR DA LÍNGUA PORTUGUESA, 2ª EDIÇÃO. COMPANHIA EDITORA NACIONAL, P. 105, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 5992 – DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA E DO TEOR ALCOÓLICO ETÍLICO E SUAS MISTURAS COM ÁGUA. RIO DE JANEIRO, 1980.
- _ ABNT NBR 10547 - Determinação da Condutividade Elétrica. Rio de Janeiro, 1988.
- _ ABNT NBR 10891 – Determinação do pH. Rio de Janeiro, 1990.
- _ ABNT NBR 13992 – Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC). Rio de Janeiro, 1997.
- AGUIAR, M.A.B. processo e aparelho digital microprocessado para o controle de qualidade de combustíveis em bombas de abastecimento. **Patente PI0703564-0 A2**, 2007.
- AHLERS, W; SENS, R.; VAMWAKARIS, C. Deuteration of marking materials. **PATENTE WO2009065789 (A1)**, 2009.
- ALBERICI, R.M. et al. Analysis of fuels via easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta** **659**, p. 15–22, 2010.
- AL-GHOUTIA, M.; AL-DEGSB, Y. S.; AMERA, M. Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. **Talanta** **76**, p. 1105–1112, 2008.
- ANDERSON, D.K.; GONZALES, E.M.; VALENTI, N.P. Method of tagging hydrocarbon fuels. **Patente US5981283**, 1999.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. **Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos – PMQC**
WWW.anp.gov.br
- _ ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 3**, DE 19 DE JANEIRO DE 2011 - DOU 20.1.2011. 2011a.
- _ ANP. **PORTARIA ANP Nº 274**, DE 1º.11.2001 - DOU 5.11.2001.
- _ ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 7** DE 9.2.2011.
- _ ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 57** DE 20.10.2011.
- _ ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 65** DE 9.12.2011.
- _ ANP - **RESOLUÇÃO ANP Nº 36** de 06/12/2005.
- _ ANP. **Evolução do Mercado de Combustíveis e Derivados**. Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico, 2000-2012, disponível em www.anp.gov.br , acesso em março de 2013.
- _ ANP. **Orientações ao consumidor: Qualidade e Adulteração de Combustíveis.**; Página Principal > Conheça a ANP. Atualizado em 15/10/2015, disponível em www.anp.gov.br, acesso em 03/11/2015. 2015a.
- _ ANP. **Boletim Mensal do Monitoramento dos Combustíveis Líquidos Automotivos Brasileiros da qualidade**, abril. 2015. <http://www.anp.gov.br/> (30/05/2015). 2015b.

American Society for Testing and Materials - ASTM D4052- Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter 1 , 2002.

_ ASTM D93- Standard Test Methods for An American National Standard Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2003.

_ ASTM D086 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, 2005.

_ ASTM D4294 – Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, 2003.

_ ASTM D6277 – Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy, 2001.

ARISSINOS, P. System of vehicle's tank with built-in detector of adulterated fuel. **Patente GR1006536** (B2), 2006.

ASGAONKAR, A.S. Colorless petroleum marker dyes. **Patente EP1191084**, 2002.

ASHER, E.W.; CLARKE, R.H; FARAHAT, M.S. Method and apparatus for marking and identifying liquids. **Patente WO 1999000666 (A)**, 1999.

ASHER, W.; CLARKE, R. C.; FARAHAT, M.S. Método e aparelho para marcação e identificação de líquidos. **Patente PI9810639-2 B1**, 1998

BABICHENKO, S.; DUDELZAK, A.; PORYVKINA, L. Method for automatic encrypted marking and identifying the liquids. **Patente US 7763469**, 2010.

BAENA, J.R.M.; GALLEGO, M.; VALCARCEL, M. Markers in analytical chemistry. **Trends in analytical chemistry, vol. 21**, p. 878–891, 2002.

BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R.Z.; LOMAKINA, E.I., Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems . **Fuel** 93 58–62, 2008.

BALABIN, R.M.; SYUNYAEV, R.Z.; KARPOV, S.A. **Fuel** 86 p. 323–327, 2007.

BALAKRISHNAN, J.; BALASUBRAMANIAN, V. A Physicochemical Study of the Adulteration of Motor Gasoline with a Mixture of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons. **Petroleum Science and Technology** 30, p. 237-246, 2012.

BALLS, T. D.; STOYELL, S.I.; FURRY, B.A. Method for invisibly marking petroleum products by using visible dyes. **Patente CN1259667 (A)** , 2000.

BANAVALI, R. M. Método para marcar um hidrocarboneto de petróleo. **Patente KR20040007273 (A)**, 2004.

BANAVALI, R. M.; HO, K.S. Pyrazinoporphyrazines as markers for liquid hydrocarbons. **Patent TW200410974 (A)**, 2004.

BARBEIRA, P.J.S.; PEREIRA, R.C.C.;CORGOZINHO, C.N.C. **Energy & Fuels** 21, p. 2212, 2007.

BERGMARK, W.R. Infrared fluorescing systems. **Patente US 3630941**, 1968.

BERNHARD, A. et al. Use of compounds which absorb and/or fluoresce in the IR range as markers for liquids. **Patente CA 2140667 (C)**, 1993.

BERNHARD, A. et al. Use of compounds which absorb and/or fluoresce in the IR region as markers for liquids. **Patente US5804447**, 1998

BIGGS, R.W.; TOMAN J.J. Fuel additive concentrate containing tagging material. **Patente US5755832**, 1998.

- BIGGS, W.R.; TOMAN, J.J. Process of reducing friction loss in flowing hydrocarbon liquids. **Patente 3682187**, 1998.
- BIGGS, W.R.; TOMAN, J.J. Process of reducing friction loss in flowing hydrocarbon liquids and compositions thereof. **Patente 3687148**, 1998.
- BODER, H.E. Using fluorophore label. **Patente US5279967**, 1994
- BUENO, L.; PAIXÃO, T.L.C. A copper interdigitated electrode and chemometrical tools used for the discrimination of the adulteration of ethanol fuel with water. **Talanta 87**, p. 210–215, 2011.
- BUXBAUM, E.C. Anthraquinone dyes for gasoline. **Patente US3164449**, 1961.
- CALDAS, A. D. Processo e dispositivo embarcado em veículos para análise da qualidade do combustível. **Patente PI0701948-3 A2**, 2007.
- CALDAS, A.D. Processo e dispositivo para análise da qualidade do combustível através de eletrodo metálico embarcado em veículos. **Patente PI0506653-0**, 2005.
- CAMPOS, A. C.; Leontsinis, E. **Petróleo & Derivados: Obtenção, Especificações, Requisitos e Desempenhos** – Editora Técnica Ltda, p. 59-104, 1990.
- CAPUTO, G.; CIANA, L.D. Composto marcador fluorescente, método de ensaio usando dito composto marcador e kit para ensaio. **Patente PI0005843-2 A2**, 2000.
- CARNEIRO, H.S.P. et al. Determination of Ethanol Fuel Adulteration by Methanol Using Partial Least-Squares Models Based on Fourier Transform Techniques. **Energy Fuels 22 (4)**, p. 2767–2770, 2008.
- COLLIGAN, F.X. et al. Marking petroleum products. **Patente US2058774 (A)**, 1934.
- CUNHA, I.B.S.C. et al. Quantitation and Quality Control of Biodiesel/Petrodiesel (Bn) Blends by Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry. **Energy & fuels 26**, p. 7018–7022, 2012.
- DA SILVA, M. P. Aparelho identificador de adulteração de líquido combustível para veículos em geral. **Patente PI0503106-0 A2**, 2005.
- DE ARAÚJO, A.S. Aparelho eletrônico capaz de identificar a gasolina adulterada com álcool etílico combustível utilizando o princípio da condutividade elétrica **Patente PI0105205-5 A2**, 2001.
- DE PAULO, J.M. A study of adulteration in gasoline samples using flame emission spectroscopy and chemometrics tools. **Analyst**, 137, p. 5919-5924, 2012.
- DOSHI, H.; FREDERICO, J.J; Method for detecting acid- and base-extractable markers. **Patente EP0887644 (A1)**, 1998.
- EBERT, S.; GESSNER, T.; RUDIGER, S. Use of Phthalocyanines As Marking Substances For Liquids. **Patente KR20060131847 (A)**, 2006.
- FARIA, M.R.; PRADO NETO, C. Sistema para detecção de combustível adulterado por método óptico e capacitivo e equipamento. **Patente PI0800351-3A2**, 2008.
- FIGUEIRA, A.C.B. New porphyrins tailored as biodiesel fluorescent markers **Dyes and Pigments 91**, p. 383-388, 2011.
- FIGUEIREDO, M.K.K. Biofuel ethanol adulteration detection using an ultrasonic measurement method. **Fuel 91**, p. 209–212, 2012.

FLUMIGNAN, D. L.; BORALLE, N.; DE OLIVEIRA, J. E. Screening Brazilian commercial gasoline quality by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopic fingerprintings and pattern-recognition multivariate chemometric analysis. **Talanta** 82, p. 99–105, 2010.

FORSHEE, P.; KOTTENSTETTE, P. Tagged Petroleum Products And Methods Of Detecting The Same. **Patente KR20100014270**, 2010.

FORSHEE, P.; KOTTENSTETTE, P.; Tagged petroleum products and methods of detecting same. **Patente US8129190**, 2006

FRISWELL, M.R. Processo para preparação de uma solução de solvente imiscível em água, combustível de petróleo marcado com um composto, e processo para marcar um combustível de petróleo. **Patente PI9701916-0 B1**, 1997

FRISWELL, M.R.; HINTON, P.M. Processo de etiquetar um produto de petróleo líquido com um marcador e detectar o marcador. **Patente PI9300773-6 B1**, 1993.

FRISWELL, M.R.; HINTON, P.M.; HALLISY, M.J. C. Composição e processo de marcar um combustível líquido de petróleo e identificar o combustível. **Patente PI9501823-9 A2**, 1995.

FRISWELL, M.R.; ORELUP, R. B. Silent markers for petroleum, method of tagging, and method of detection. **Patente US5156653**, 1992.

GAYDOU, V. ??? Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Vol. 106, Issue 2, p. 190–197, 2011.

GESSNER, T. Use of rylenes as markers for liquids. **Patente US 2010/0011656 A1**, 2007.

GESSNER, T; EBERT. S.; SENS, R. Use of aryl- or alkyloxy-substituted phthalocyanines as marking substances for liquids. **Patente BRPI0708886 (A2)**, 2008.

GOMES, M.L.C. Sistema e método para análise e monitoramento de combustíveis via espectroscopia com luz em infravermelho. **Patente PI0402311-0 A2**, 2004.

GRAS, R. L et al. Analytical for detecting fuel markers. **Patent TW201502511(A)**, 2015.

GREEN, G. D.; SWEDO, R. J. Biphenol ether compounds as markers for liquid hydrocarbons and other fuels and oils. **Patent WO2013003573 (A1)**, 2013a.

GREEN, G. D.; SWEDO, R. J. Method for marking liquid hydrocarbons and other fuels and oils. **Patent ES2390305**, 2013b.

GREEN, G. D.; SWEDO, R. J. Marker compounds for liquid hydrocarbons and other fuels and oils. **Patent ES2524306**, 2014.

GREEN, G. D. et al. Distillable fuel markers. **Patent TW201435079 (A)**, 2014.

GUILBAULT, G. G.; General Aspects of Luminescence Spectroscopy. **Practical Fluorescence**. Second Edition, Revised and Expanded. New York. Marcel Dekken, (p. 1-40), 1990.

GUPTA, A.A. et al. Marker-R & D: a new marker system for kerosene. **Hydrocarbon Technology** 15, p. 137–151, 1992.

- HADAD, R. et al. Gasoline, Kerosene, and Diesel Fingerprinting via Polar Markers **Energy & Fuels** **26**, p. 3542–3547, 2012.
- HADAD, R. et al. Processo para identificação de gasolinas adulteradas por solventes de detecção de marcadores químicos por espectrometria de massas com ionização a pressão atmosférica. **Patente PI0503345-4 A2**, 2005.
- HARTMANN, D.C.; DE LIMA, R.H. sistema de identificação de abastecimento de combustíveis por infravermelho. **Patente PI 0604879-0 A2**, 2006.
- HWAN-HO, P. et al, Hydrolysis of 3,7-dialkanoyloxyphenoxazine derivative; measuring fluorescence. **Patente US6991914**, 2004.
- HYUN-HO, S. fluorescent marker comprising double bond ester group and method for marking and detecting the same. **Patente JP2009507782 (A)**, 2009.
- JONAH, S.A.; UMAR, I.M. Estimating adulteration of petroleum-based fuels using neutron reflectometry technique. **Radiation Physics and Chemistry** **71**, p. 889–890, 2004.
- KALLIGEROS, S. et al. A survey of the automotive diesel quality in the Athens area. **International Journal of Energy Research** **25**, p. 1381-1390, 2001.
- KALLIGEROS, S. et al. Fuel adulteration issues in Greece. **Energy** **28**, p. 15–26, 2003.
- KALLIGEROS, S. et al. Impact of using automotive Diesel fuel adulterated with heating Diesel on the performance of a stationary Diesel engine. **Energy Conversion and Management** **46**, p. 677–686, 2005.
- KELLER, J.L. Tagged fuel compositions. **Patente US4141692**, 1977.
- KEM – Kioto Electronics MFG. CO. LTD. **Density Meter DA-500 Operation Manual**. Japan, 1999.
- KNAPTON, J. D.; MANKA, J. S. Marker dyes for petroleum products. **Patente WO 2009120563 A1**, 2008
- KRAH, C. et al. Use of benzaldehydes to mark hydrocarbons. **Patente BG101156 (A)**, 1997
- KRUTAK, J.J.; CUSHMANN, M.R.; WEAVER, M.A. Method for tagging petroleum products. **Patente US5525516**, 1995.
- KRUTAK, J.J.; CUSHMANN, M.R.; WEAVER, M.A. Method for marking liquids with at least two marker substances and method for detecting them. **Patente ZA9508247 (A)**, 1996
- LAPUERTA, M. et al. Fuel formulation effects on passenger car diesel engine particulate emissions and composition. **SAE Paper** 2000-01-1850, 2000.
- LARA FILHO, E.O. Equipamento para verificação da qualidade de combustível em tempo real. **Patente C10600936-0**, 2008.
- LARA, E. O. Alerta de combustível adulterado **Patente PI0400404 -3**, 2004.
- LEE, R.; PEDLEY, J.; HOBBS, C.H. Fuel quality impact on heavy duty diesel emissions: a literature review. **SAE Paper** 982649, 1998.
- LEI Nº 9.478, DE 6 DE AGOSTO DE 1997.

- LEEWEN, J. A. V.; Jonker, R.J.; Gill, R. Octane Number Prediction Based on Gas Chromatographic Analysis with Non-Linear Regression Techniques. **Journal of Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 25, p 325 – 340, 1994.
- LIMA, C.A.L. Sistema para qualificar e inibir automaticamente o fluxo de combustíveis adulterado ou contaminado. **Patente MU8201256-3 U2**, 2002.
- LOPEZ, R.V. et al. Marcador derivado de dicetonas para combustíveis derivados do petróleo e álcoois combustíveis. **Patente PI0803126-6 A2**, 2008.
- LOPEZ, R.V. et al. Marcador para gasolina automotiva e método de preparação, detecção e quantificação do marcador para gasolina automotiva. **Patente PI0702092-9 A2**, 2007
- LOPEZ, R.V. et al. Traçador químico para marcação de combustíveis automotivos líquidos e método de quantificação do traçador. **Patente PI0801672-0 A2**, 2008.
- LUNT, N.E. et al. Oil composition and method of detecting a marker in an oil composition. **Patente US 2005/0170976**, 2005.
- MAIOLINO, P.W. DETECTOR DE COMBUSTÍVEL ADULTERADO **Patente PI0313607-8 A2**, 2003.
- MAIOLINO, P.W. Detector de diesel adulterado. **Patente PI0401226-7 A2**, 2004.
- MALHORTA, R.; LORENTS, D.C. Hydrocarbon fuels having one or more fullerenes therein as identification media. **Patente, US5234475**, 1993.
- MANOHAR, B.R. ; WAYNE, S.R. Chemical markers. **Patente KR20080072607 (A)**, 2008.
- MARANGELLI, U.; CIOCCI, C.; PAPA, S.S. Concentrated coloring solutions of a blue tinge based on mixture of 1.4-dialkyl-anthraquinones for the coloring of petroliferous products. **Patente US4303407**, 1980
- MARIN, S.H. Analizador portátil para combustíveis utomotivos. **Patente MU8200991-0 U2**, 2002
- MCCALLIEN, D.; WILLIAM, J. Method for invisibly tagging petroleum products using visible dyes. **GB2354070 (A)**, 2001.
- MERCADO, A.C. Sistema de sensoriamento óptico para combustíveis líquidos. **Patente PI0703260-9 A2**, 2009.
- MEYER, F. et al. Using markers which absorb in 600-1200 nm range and reemit fluorescent light; one marker has absorption range which overlaps with at least one other marker; for non-biological liquids such as fuels and oils. **Patente 6312958**, 2001.
- MEYER, F. Procède pour marquer des liquides avec au moins deux substances de marquage et procède pour leur detection. **Patente WO9955805 (A1)**, 1999.
- MEYER, F.; VAMVAKARIS, C; BECKKARIN, H. Phthalocyanines and their use as marker. **Patente DE19721399**, 1998.
- Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. **Relatório do Mercado de Derivados de Petróleo**. Número 111, março de 2015.

- MISHRA, D.; Yadav, Sh. R.; Murthy, K. V. ; Baral, B. **International Journal of Environmental Science & Technology**. Vol. 1, No. 4, p. 253-255, Winter 2005
- MISHRA, V. et al Fuel adulteration detection using long period fiber grating sensor technology. **Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)**, Vol. 46, p. 106-110. 2008.
- MORELLO-FROSCH, R. A. et al. Air toxics and health risks in California: The public health implications of outdoor concentrations. **Risk Analysis**, 20 (2), p. 273–291, 2000.
- NACKER, W.E.; Polymerizable dyes as taggants. **Patente 6007744**, 1998.
- NAM, L. A marker for petroleum products and method for marking and detecting petroleum products. **Patente KR20020033033 (A)**, 2002.
- NGUYEN, T.; RAYMOND, F.; XIAO, S. Photoluminescent markers and methods for detection of such markers. **Patente 6808542**, 2004.
- NOWAK, A.V. COLORIMETRIC ANALYSIS. **PATENTE US4918020**, 1955.
- NOWAK, A.V. Analyzing marker dyes in liquid hydrocarbon fuels **Patente US4918020**, 1990.
- NOWAK, A.V. Method for determining adulteration of gasolines. **Patente US5358873**, 1994.
- ORELUP, R.B. Disazo dye dissolved in gasoline, kerosene, fuel oils, lubricants. **Patente US4049393**, 1977.
- ORELUP, R.B. Disazo dyes resistant to adsorption. **Patente US3862120**, 1975.
- ORELUP, R.B. Marker for petroleum fuels. **Patente US4209302**, 1980.
- OSUJI, et al. Effects of Petroleum Condensate / Diesel Mixture on Diesel Engines. **Research Journal of Recent Sciences**. Vol. 2, p.1-8, January (2013).
- OSUJI, L.C.; OGALI, R.E.; USEN, M.U. Effect of Petroleum Condensate/Gasoline Mixture on Automotive Engines. **Helvetica ELVETICA Chimica ACTA**, Vol 92, Issue: 2, p. 328-334, 2009.
- PALM SOLUTION, **SISTEMA DE TELEMETRIA POSTOS DE COMBUSTÍVEL Patente PI0405119-0 A2**, 2004
- PATRA, P.; MISHRA, A.K. Study of diesel fuel contamination by excitation emission matrix spectral subtraction fluorescence. **Analytica Chimica Acta** Volume 454, Issue 2, p. 209–215, 2002.
- PEREIRA, R.C.C. et al. Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra **Energy & Fuels 20**, p. 1097, 2006.
- PEREIRA, R.C.C. et al. Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra. **Energy & Fuels 20**, p. 1097-1102, 2006.
- QUEIROZ, E. P. Estudo da integridade das amostras de combustíveis líquidos automotivos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2006.
- QUEIROZ, E.P.; TEIXEIRA, L.S.G.; CUNHA, S.D. Prospecção de Patentes relacionadas com marcadores de combustíveis líquidos. **Cadernos de Prospecção**,

v. 6, n. 1 pg. 81-90, <http://www.redenit-ne.net/ojs-.3.0/index.php/01/issue/view/19>, 2013.

QUINTELLA, C. M. et al. Identification of adulteration of biofuel by addition of residual oil instead of biodiesel to the diesel by total spectrofluorimetry and principal component analysis. **Química Nova**, Vol. 34, No. 4, p. 621-624, 2011.

QUINTELLA, M. C. et al. Método para determinação da adulteração de óleo diesel por óleos vegetais in natura e alternativamente óleos vegetais residuais. **Patente BR102012032021 (A2)**, 2012.

QUINTELLA, C. M. et al. Método para predizer propriedades químicas e físico-químicas de óleos através de análise multivariada associada com espectrofluorimetria. **Patente BRPI1005638 (A2)**, 2010.

RABACCHI, S.; SARTO, V.; PISCITELLI, F. Use of carbonyl compounds for marking hydrocarbons. **Patente MX9700119 (A)**, 1997.

RIBEIRO, J.A.P. Sensoramento eletrônico para as bocas de carregamento e descarga de caminhões de combustíveis e tampas de tanques de postos de revenda. **Patente, PI0506227-6 A2**, 2005

ROY, S. Fiber optic sensor for determining adulteration of petrol and diesel by kerosene. **Sensors and Actuators B** 55, p. 212–216, 1999.

RUTLEDGE, M. J.; ROGINSKI, R.T.; VICKERS, G. H. Tagging hydrocarbons for subsequent identification. **Patente US5843783**, 1997.

RUTLEDGE, M.J.; ROGINSKI, R.T.; VICKERS, G.H. Irradiating a sample containing gasoline and a metal-free fluorescent dye, detecting fluorescent radiation emanating from the sample and generating a detection signal. **Patente US5710046**, 1998.

SANG, H.K; YU-MIN, C. Method for marking hydrocarbons with anthraquinones. **Patente US2003126694 (A1)**, 2003.

SANG, K.H; BAXTER, D.R. Method for marking hydrocarbons with substituted anthraquinones. **Patente US6977177**, 2005.

SANTOS, E.J.P. Equipamento eletrônico para monitoramento da qualidade de combustíveis. **Patente PI0204519-2 A2**, 2002.

SCHLOESSER, U; BECK, K.H. Use of leucotriarylmethanes for marking hydrocarbons. **Patente MX9700116 (A)**, 1996.

SCOTT, D.H.; WRIGHT, B.W. Development of a simple field test for vehicle exhaust to detect illicit use of dyed diesel fuel. **Talanta** 86, p. 148–156, 2011.

SENS, R. et al. Deuteration of marking materials. **Patente WO2009065789 (A1)**, 2009.

SHAIR, F. H. et al. Technique and system for coding and identifying materials. **Patente US3964294**, 1976.

SHOWALTER, W.E.; GOLDISH, E.; LUKASIEWICZ, I. Oil tracing method. **Patente US4755469 A**, 1988.

SILVA, A.C. et al. Detection of adulteration in hydrated ethyl alcohol fuel using infrared spectroscopy and supervised pattern recognition methods. **Talanta** [0039-9140] vol:93, p. 129 -134, 2012.

SILVA, V. L.; ALBUQUERQUE, J. S.; LIMA, K. M. G. Dispositivo espectrofotométrico, seu sistema de celas e método para monitorar a qualidade de combustíveis automotivos. **Patente PI0501704-1 A2**, 2005

SIMONS, A; GBADAM, E.K. Analysis of Properties of adulterated fuel and its effects on internal combustion engines and environment – A case study Tema Metropolitan Assembly, Tema, Ghana – **Proceedings of the ASME Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference**, p. 903-909, 2010.

SMITH, M.J. Fluorescent petroleum markers. **Patente GR3034049 (T3), US5498808**, 2000.

SMITH, M; BHARAT, D. Aromatic esters for marking or tagging petroleum products. **Patente US6482651**, 2002.

SMITH, M; BHARAT, D. Colorless petroleum markers. **Patent US6002056**, 1999.

SMITH, M. J.; BHARAT, D.; JUSTIN, J. F. Molecular tags for organic solvent systems. **Patent WO 2003022942 A1**, 2003.

SPALL, W.D. et al. Ims detection of chemical markers in petroleum products. **Patente US2007212785 (A1)**, 2007.

SPARRAPAN, R.; EBERLIN, M.N. Um sensor sensível e seletivo para a detecção "in situ" de adulteração da gasolina com solventes. **Patente PI0307653-9 A2**, 2003.

TAKESHITA, E.V. et al. Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Fuel** 87, p. 2168–2177, 2008 .

TAKSANDE, A; HARIHARAN, C. Synchronous Fluorescence Method to Check Adulteration of Petrol and Diesel by Kerosene. **Spectroscopy Letters** 39, p. 345–356, 2006.

TEIXEIRA, L. S. G. et al. Marcador derivado de dicetonas para combustíveis derivados do petróleo e álcoois combustíveis. **Patente BRPI0803126 (A2)**, 2008.

TEIXEIRA, L. S. G. et al. Marcador para gasolina automotiva e método para preparação, detecção e quantificação do marcador para gasolina automotiva. **Patente PI0702092-9**, 2007.

TEIXEIRA, L. S. G. et al. Traçador químico para marcação de combustíveis automotivos líquidos e método de quantificação do traçador. **Patente PI0801672-0 A2**, 2008.

TEIXEIRA, L.S.G. et al. Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. **Fuel** 83, p. 917–923, 2004.

THOMPSON, J.W. Colored hydrocarbons. **Patente US2925333**, 1955.

TOMAN, J.J.; BIGGS, W.R. Fuel additive concentrate containing tagging material. **Patente US5755832**, 1996.

TOMAN, J.J.; BIGGS, W.R. Impinging workpiece surface with high velocity stream of spherical ferrous particles. **Patente US5512006**, 1995.

TRAVERSO, E. Process for marking industrial organic solvents and hydrocarbons used as fuels. **Patente EP 0677568 A1**, 1995.

TRINDADE, M. A. G.; ZANONI, M.V.B.; MATYSIK, F.M. Development of an HPLC–UV/Vis method for the determination of dyes in a gasoline sample employing different pre-treatments. **Fuel** 89, p. 2463–2467, 2010.

VALCÁRCEL, M.; RIOS, A. **Analyst** 119, p. 109, 1994.

VAMVAKARIS, C. Method for marking hydrocarbons with anthraquinones. **Patente US2004110302 (A1)**, 2004.

WATSON, R.T.; ZINYYOWERA, M.C.; MOSS, R.H. Technologies, Policies and Measures for Mitigating Climatic Change, Inter-Governmental Panel on Climatic Change, **Technical Paper- I**, Nov., p. 21–30, 1996.

WEEKS, I; HERBERT, S.A. Monitoring of chemical additives. **Patente US5879946 (A)**, 1999.

WIEDMANN, L. S. Brazilian gasoline quality: Study of adulteration by statistical analysis and gas chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 16(2), p. 139-146, 2005

WILKINSON, T.; DORLAND, E. Marking fuel for authentication. **Patente US2008/078775**, 2008.

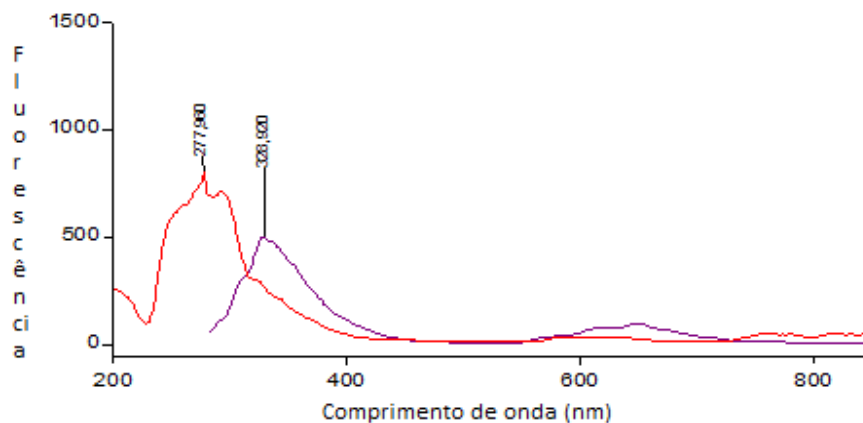
WOOK, K.S.; HO, L. J. A method for detcting the marker substances in petroleum products or solvents by complkex compound reaction. **Patente KR 20100081852**, 2010.

ZOUMALAN, S. Method of analyzing marker dye concentrations in liquids. **Patente 5229298**, 1993.

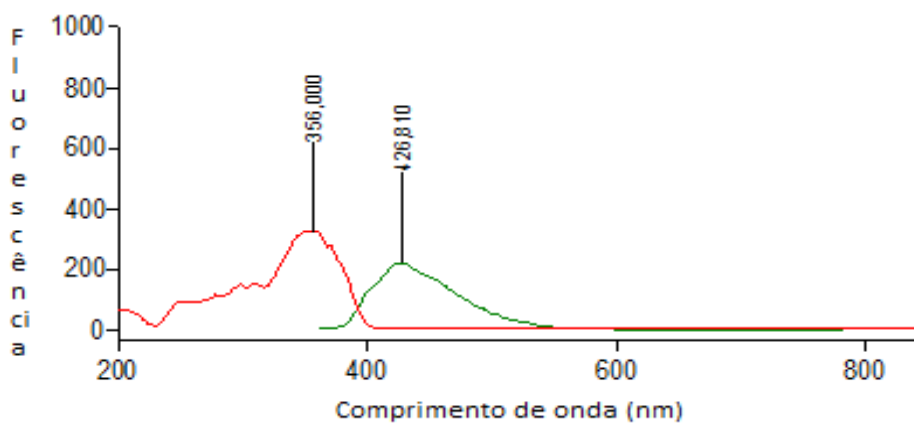
APÊNDICES

APÊNDICE A – Espectros de absorção e emissão dos combustíveis puros e marcados.

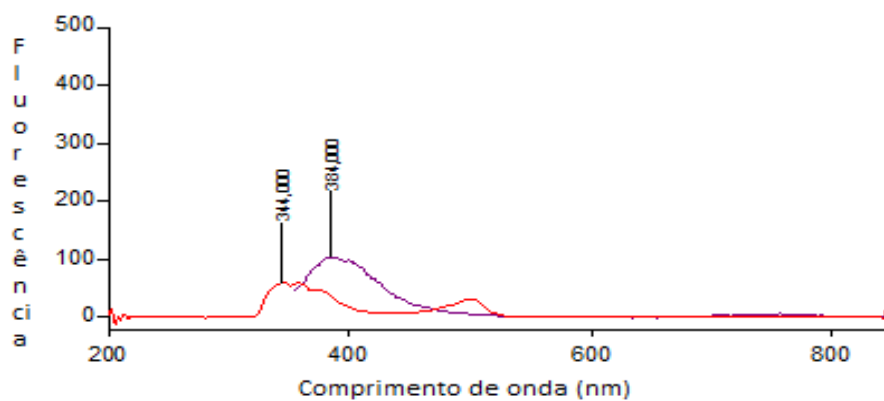
Espectro do álcool: $\lambda_{\text{ex}} = 278 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 329 \text{ nm}$.



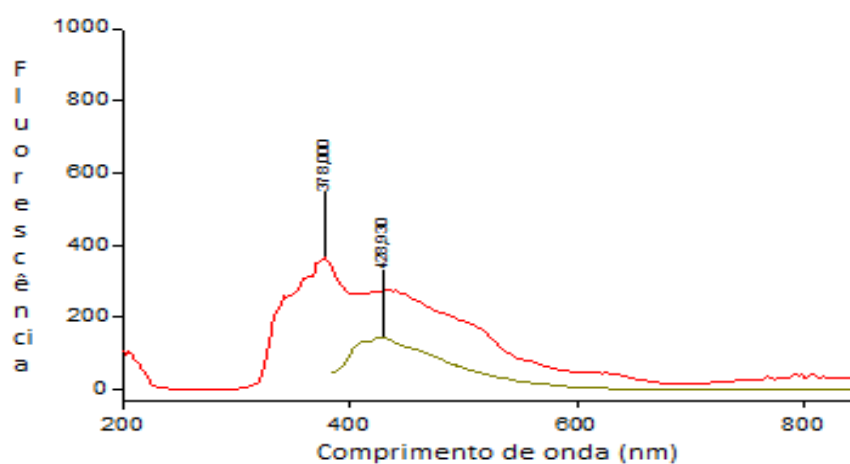
Espectro do álcool + RCX: $\lambda_{\text{ex}} = 356 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 426 \text{ nm}$.



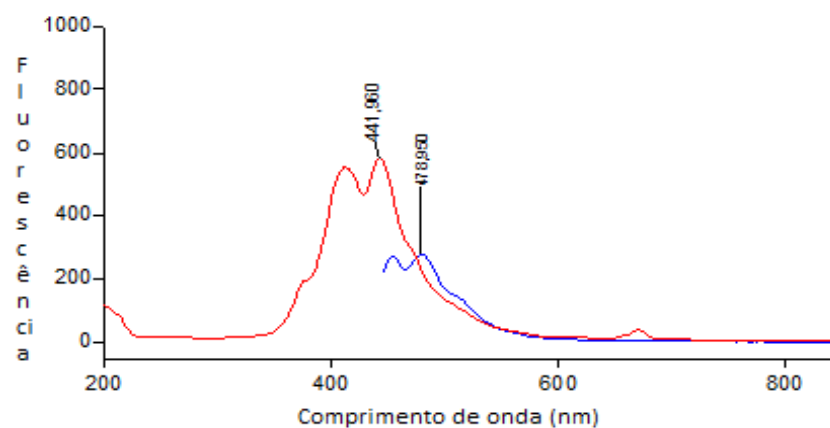
Espectro da gasolina: $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 384 \text{ nm}$.



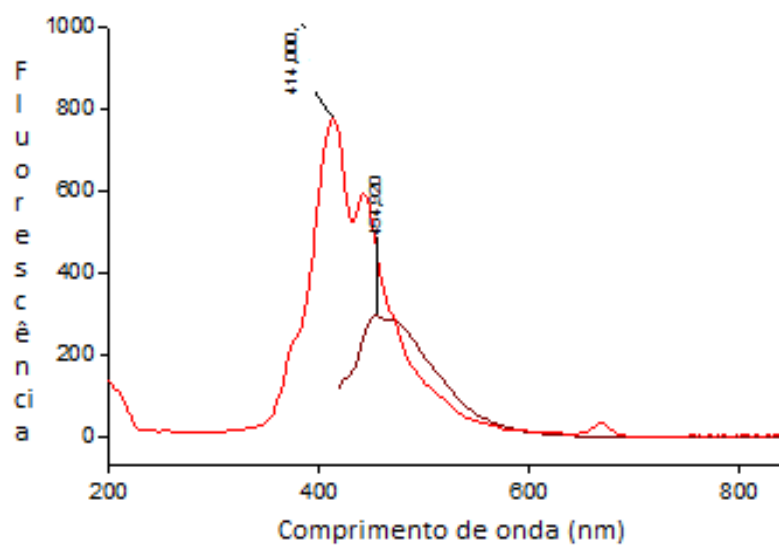
Espectro da gasolina + RC90: $\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 428 \text{ nm}$.



Espectro do diesel: $\lambda_{ex} = 442 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 479 \text{ nm}$.

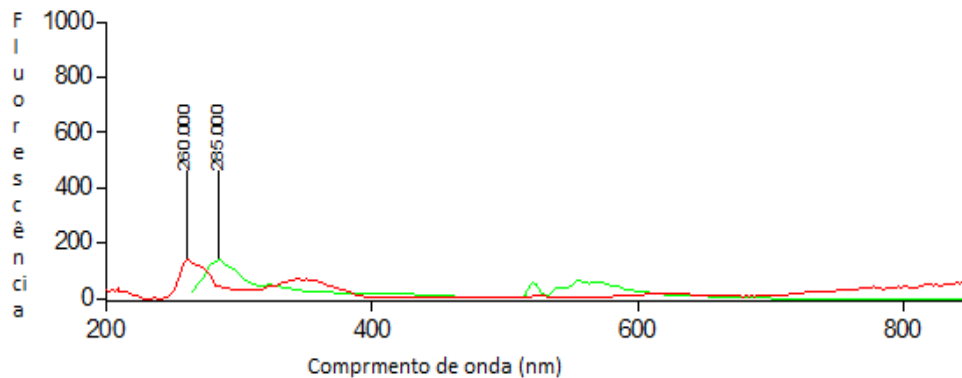


Espectro do diesel + RCY: $\lambda_{ex} = 414 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 455 \text{ nm}$.

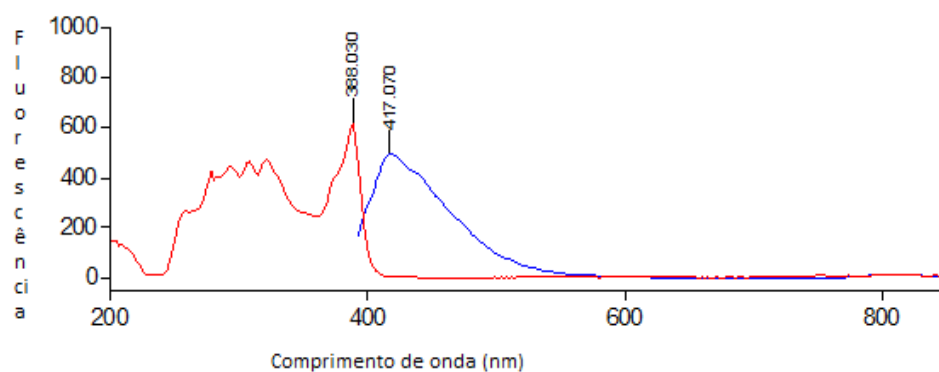


APÊNDICE B – Espectros de absorção e emissão de alguns solventes puros e marcados.

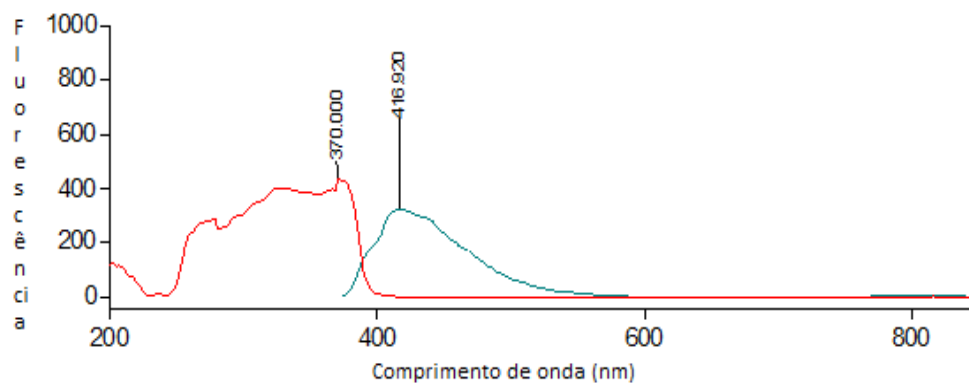
Espectro do acetato de etila: $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 285$.



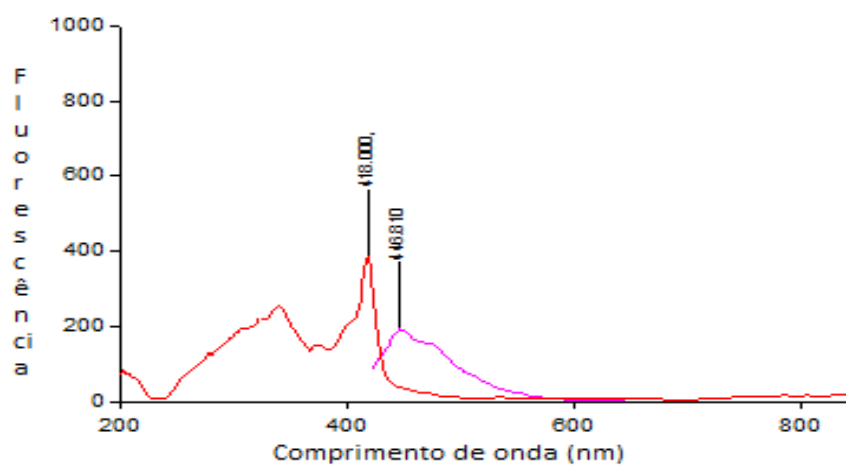
Espectro do acetato de etila + RCX: $\lambda_{ex} = 388 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 417$.



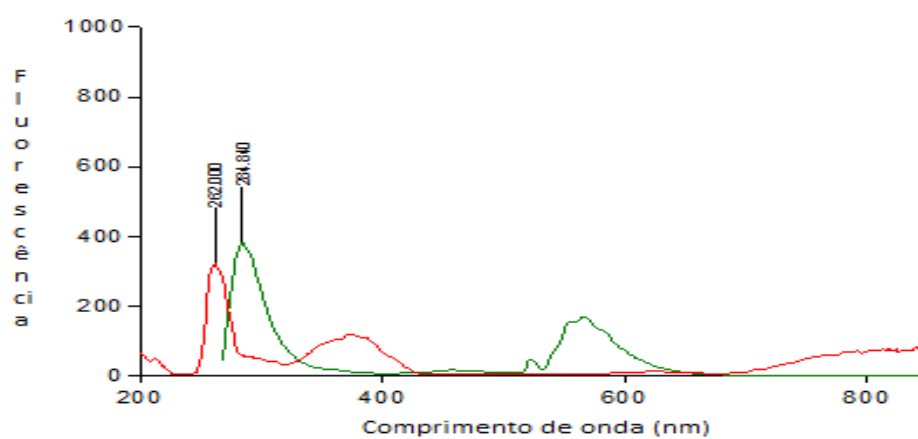
Espectro do acetato de etila + RC90: $\lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 417$



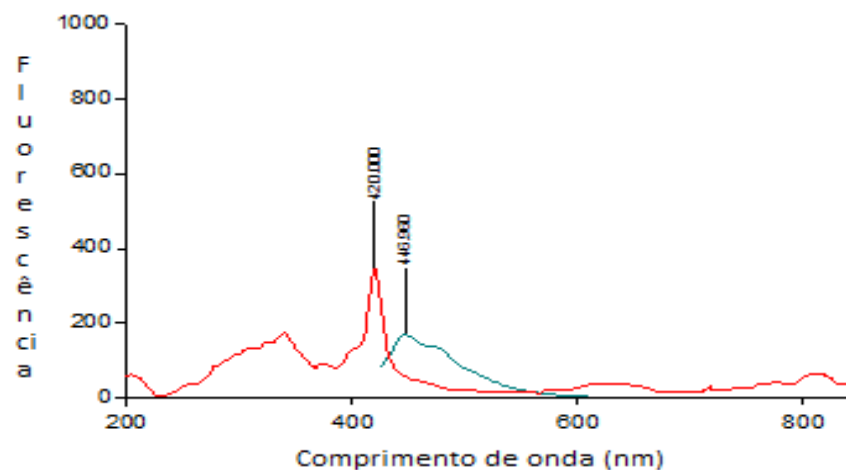
Espectro do acetato de etila + RC98: $\lambda_{ex} = 418 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 447$

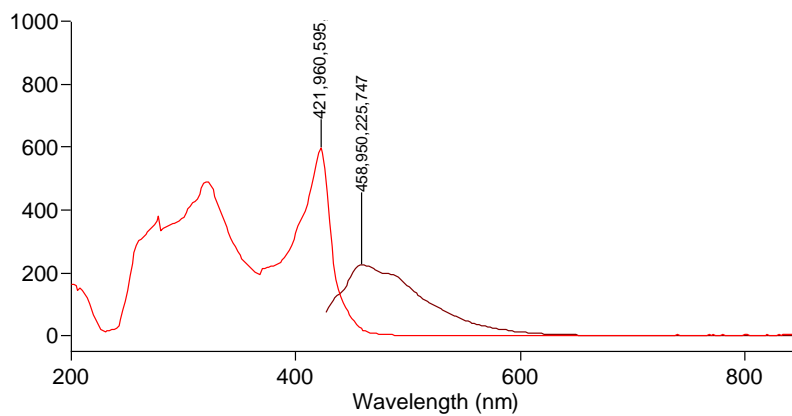
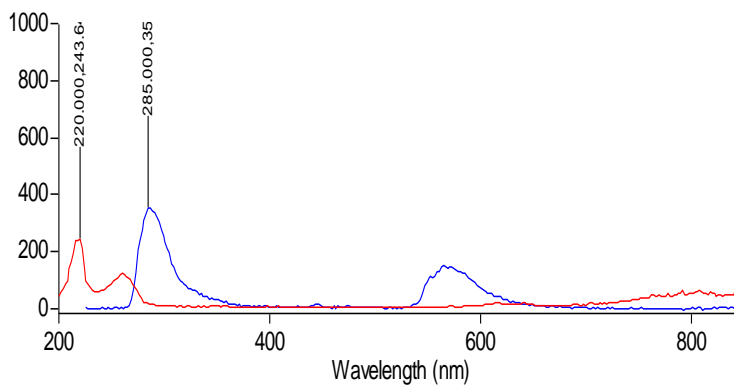
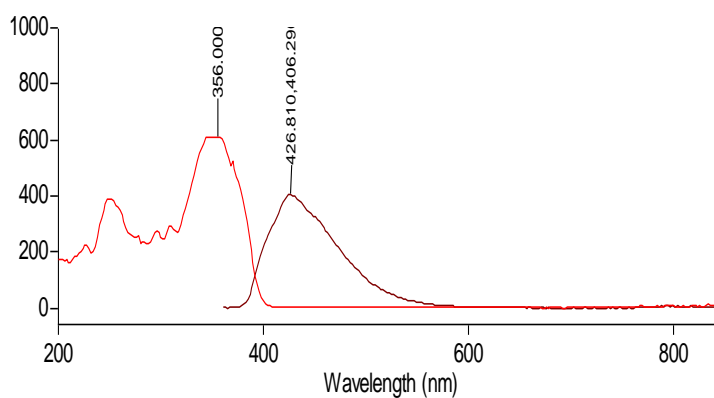


Espectro do acetato de butila puro: $\lambda_{ex} = 262 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 285$

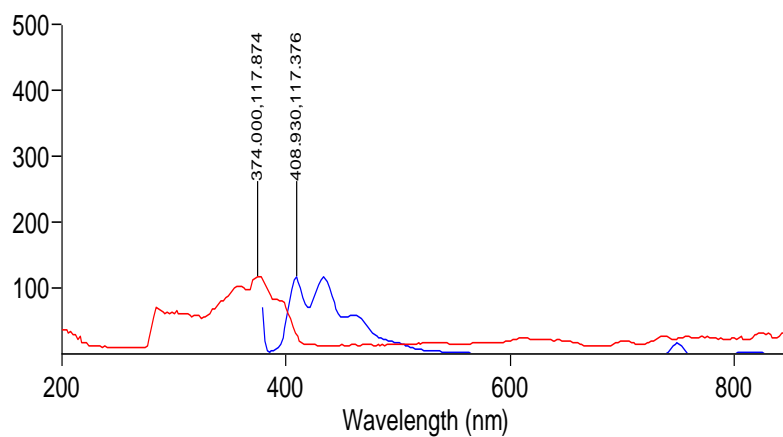


Espectro do acetato de butila + RC98: $\lambda_{ex} = 420 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 447$

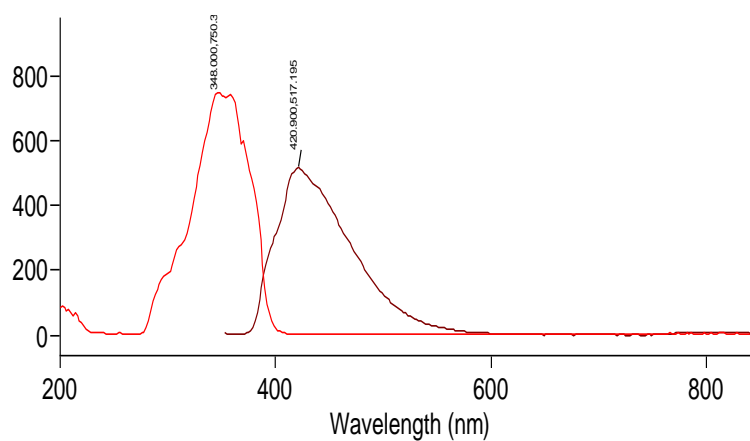


Espectro do acetato de butila + RC9Y: $\lambda_{ex} = 422 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 459$ **Espectro do metanol puro: $\lambda_{ex} = 220 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 285$** **Espectro do metanol + RCX: $\lambda_{ex} = 356 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 427$** 

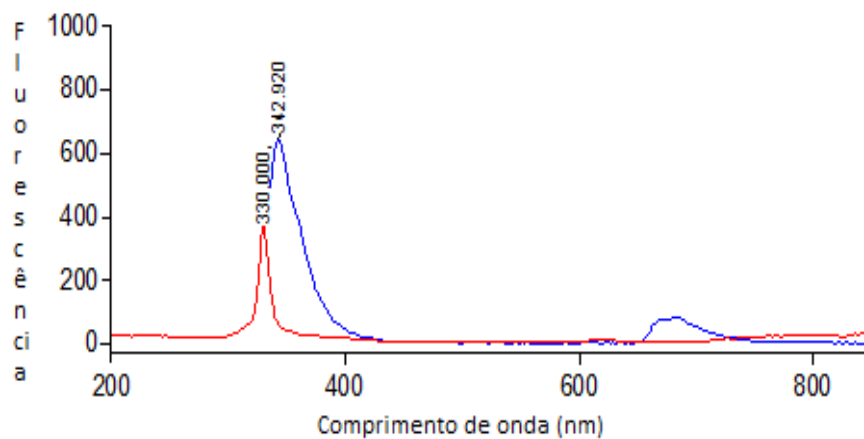
Espectro do tolueno puro: $\lambda_{ex} = 374 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 409$

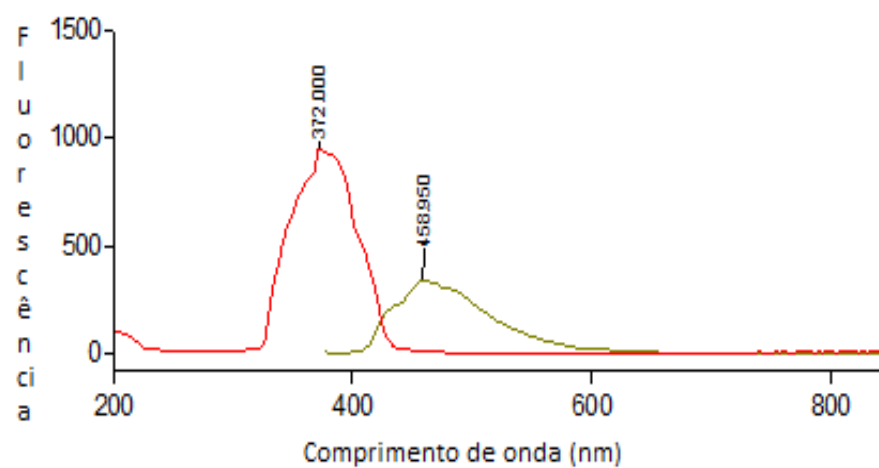


Espectro do tolueno + RC90: $\lambda_{ex} = 346 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 420$



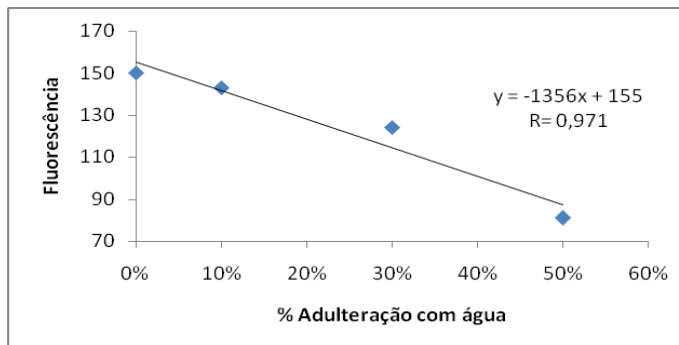
Espectro do querosene puro: $\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 343 \text{ nm}$



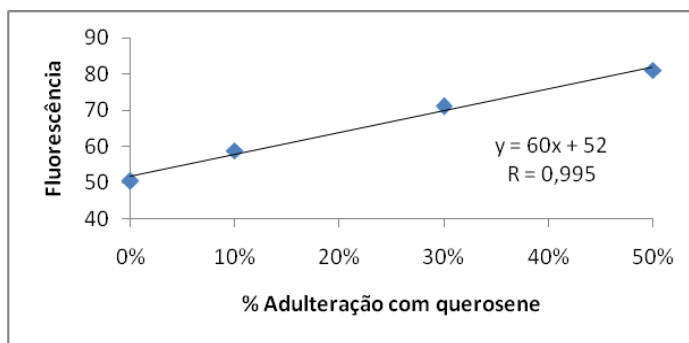
Espectro do querosene + RCY: $\lambda_{ex} = 372 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 459 \text{ nm}$ 

APÊNDICE C – Gráficos de adulterações de combustíveis com marcadores alternativos.

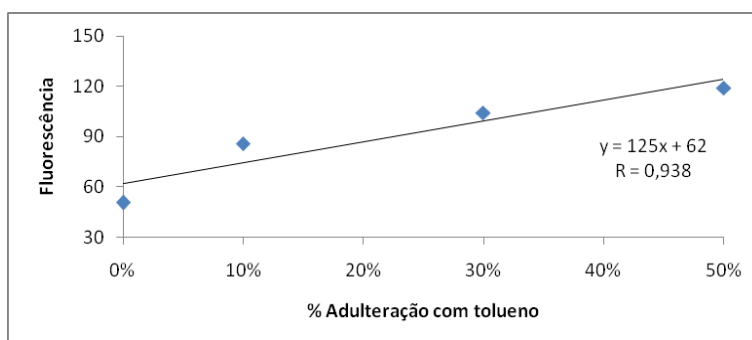
Influência da adulteração com água na intensidade da fluorescência do álcool marcado com RC90.



Influência da adulteração com querosene na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC98.

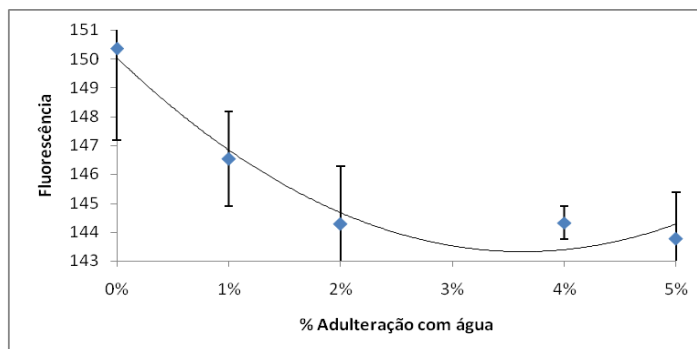


Influência da adulteração com tolueno na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC98.

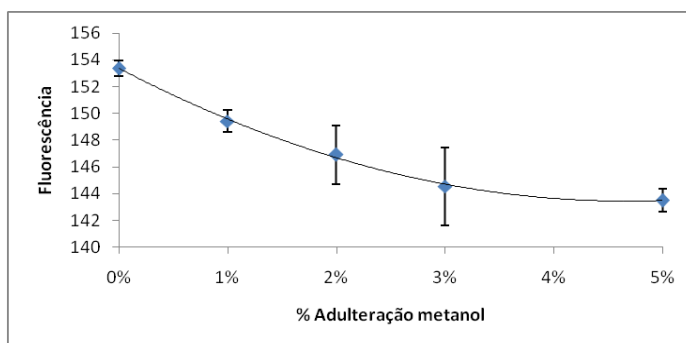


APÊNDICE D – Gráficos dos limites de detecção das adulterações do álcool marcado com RCX.

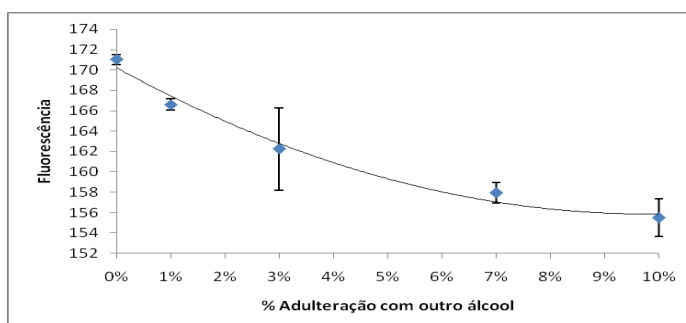
Influência da adulteração com água, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência do álcool marcado com RCX.



Influência da adulteração com metanol, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência do álcool marcado com RCX.

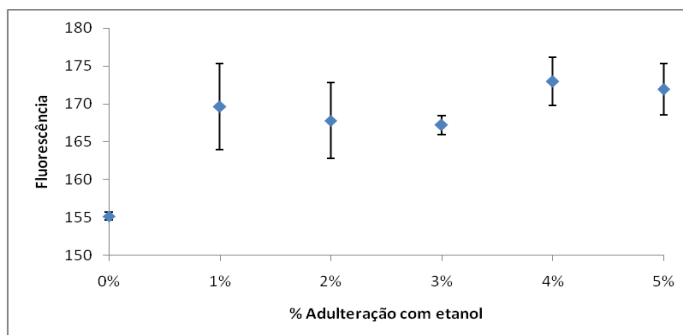


Influência da adulteração com outro álcool, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência do álcool marcado com RCX.

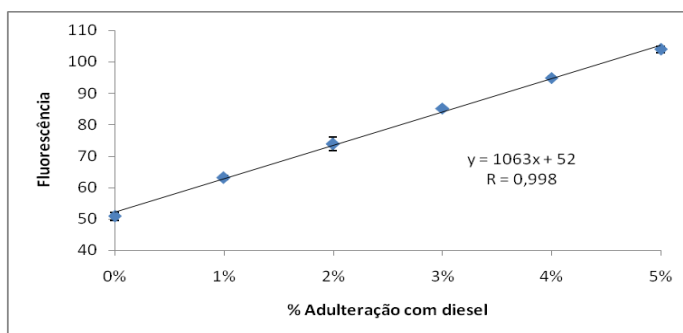


APÊNDICE E - Gráficos dos limites de detecção das adulterações da gasolina marcada com RC90.

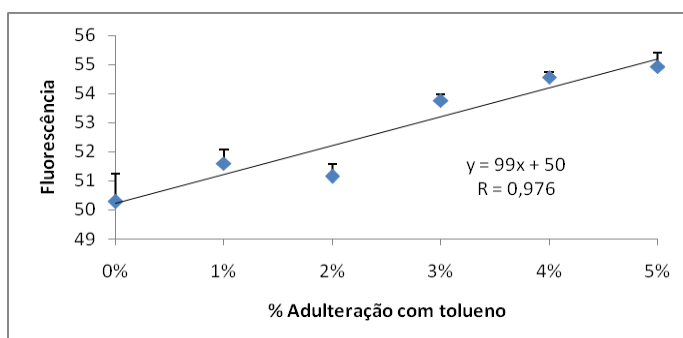
Influência da adulteração com álcool, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90.



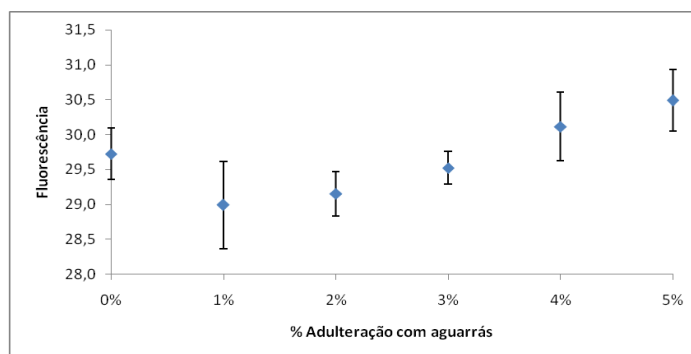
Influência da adulteração com diesel, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90.



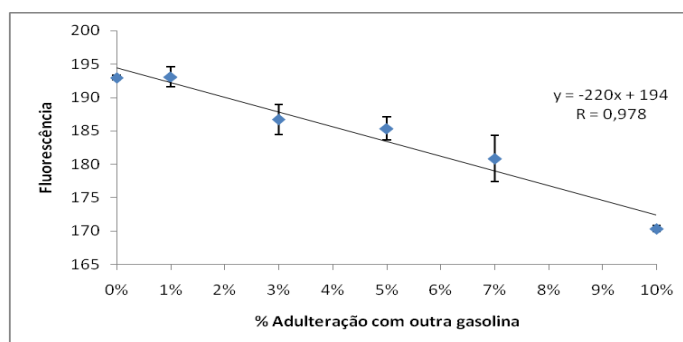
Influência da adulteração com tolueno, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90.



Influência da adulteração com aguarrás, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90.

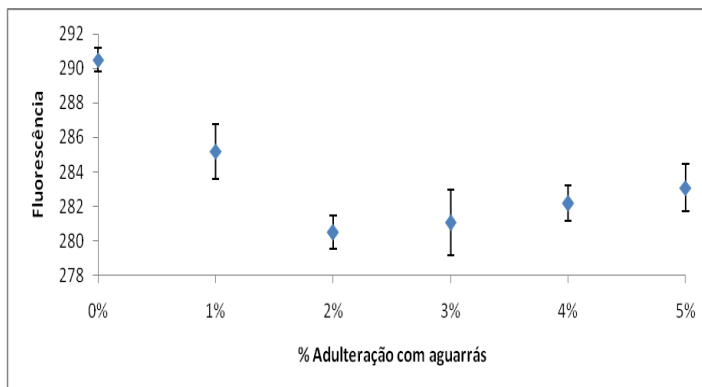


Influência da adulteração com outra gasolina, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência da gasolina marcada com RC90.

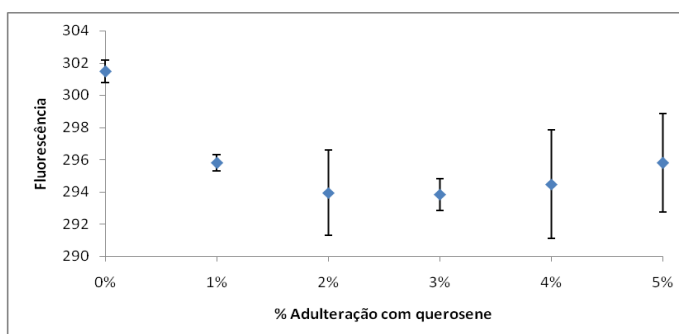


APÊNDICE F - Gráficos dos limites de detecção das adulterações de óleo diesel marcado com RCY.

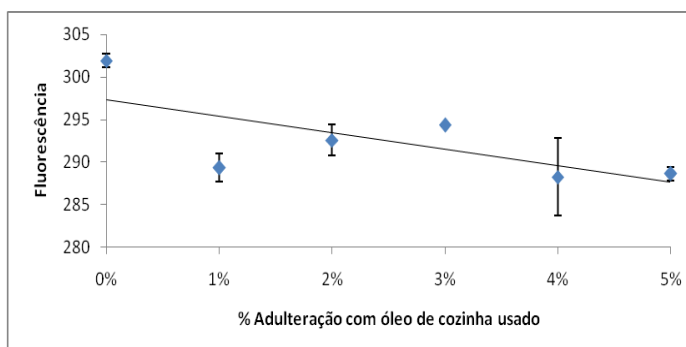
Influência da adulteração com aguarrás, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY.



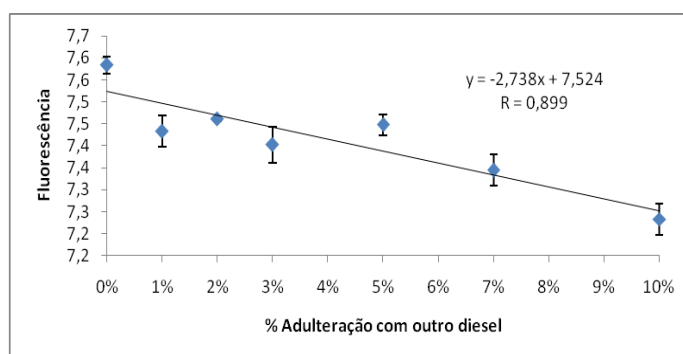
Influência da adulteração com querosene, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY.



Influência da adulteração com óleo de cozinha usado, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY.

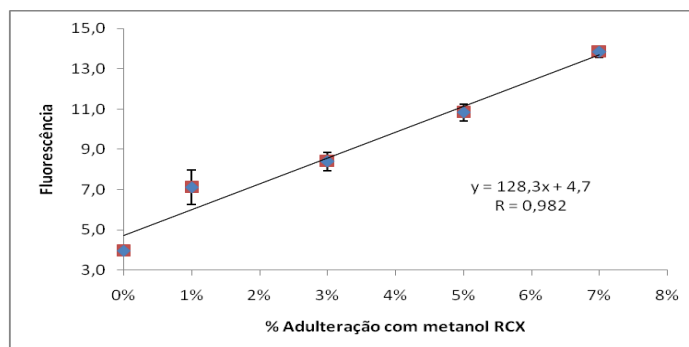


Influência da adulteração com outro diesel, em baixas concentrações, na intensidade da fluorescência do diesel marcado com RCY.

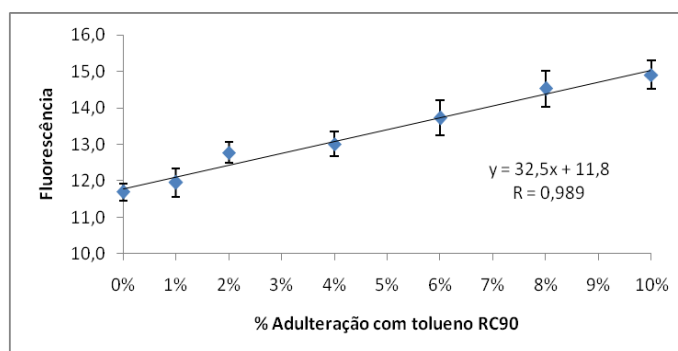


APÊNDICE G – Limites de detecção da adulteração com solventes marcados.

Adulteração do álcool com metanol marcado com RCX em baixas concentrações.



Adulteração da gasolina com tolueno marcado com RC90 em baixas concentrações.



APÊNDICE H – Espectro de emissão de diesel (de 400 a 450 nm) para excitação no comprimento de onda (λ_{ex}) de 378 nm.

Espectro de emissão de diesel para excitação no comprimento de onda (λ_{ex}) de 378 nm.

