UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTIFICA

INVESTIGAÇÃO DA ADULTERAÇÃO DE ÓLEO DIESEL POR ÓLEOS IN NATURA, GORDURAS SATURADAS E QUEROSENE UTILIZANDO A TÉCNICA DE INFRAVERMELHO MÉDIO NA CIDADE DE MANAUS.

BOLSISTA: *ADALTON ROBSON PINTO DA COSTA, CNPQ*

MANAUS

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTIFICA

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0033/2013

INVESTIGAÇÃO DA ADULTERAÇÃO DE ÓLEO DIESEL POR ÓLEOS IN NATURA, GORDURAS SATURADAS E QUEROSENE UTILIZANDO A TÉCNICA DE INFRAVERMELHO MÉDIO NA CIDADE DE MANAUS.

BOLSISTA: *ADALTON ROBSON PINTO DA COSTA, CNPQ*

ORIENTADORA: Prof.ª DR.ª *LARISSA SILVEIRA MOREIRA WIEDEMANN*

MANAUS

2014

Resumo

O óleo diesel usado como combustível é denominado Tipo B, sendo uma mistura do óleo diesel Tipo A (combustíveis produzidos por processo de refino de petróleo, centrais de matérias-primas petroquímicas ou autorizados, sem adição de biodiesel) e biodiesel no percentual estabelecido pela legislação vigente. O óleo diesel tipo B, de acordo com a Resolução ANP nº 50 de 23.12.2013, classifica os óleos diesel como S10 e S500 onde o teor de enxofre varia de 10 mg/kg a 500 mg/kg, respectivamente. Com a crescente utilização do óleo diesel nas frotas de ônibus e carretas que circulam na cidade de Manaus, há necessidade de investigar adulterantes que estão acessíveis economicamente e identificar a resposta destes adulterantes na qualidade físico-química do combustível e especificamente através da técnica de espectroscopia de infravermelho médio. Este trabalho objetiva a identificação de adulterantes no óleo diesel por óleos *in natura*, gorduras saturadas e querosene, determinada através de espectrofotometria de infravermelho médio com transformada de Fourier.

Palavras-chave: *Biodiesel, Infravermelho e Adulteração*

Abstract

The diesel used as fuel is called type B, with a mixture of diesel oil type A (fuels produced by oil refining process, central petrochemical feedstocks or authorized without adding biodiesel) biodiesel and the percentage established by legislation current. The type B diesel, according to ANP Resolution No 50 of 12.23.2013, ranked diesel oils such as S10mg/kg and S500 S10mg/kg where the sulfur content varies, respectively. With the increasing use of diesel fuel in fleets of buses and trucks that circulate in the city of Manaus, there is need to investigate adulterants that are accessible and economically identify the response of these adulterants in physico-chemical quality of the fuel and specifically through the technique of spectroscopy mid-infrared. This study aims to identify contaminants in diesel oils by in natura, saturated fat and kerosene, determined by spectrophotometry mid infrared Fourier.

Lista de Figuras

Figura 1: coeficiente angular;
Figura 2: coeficiente angular melhorado;
Figura 3: Espectros de Diesel A S500 adulterados com Querosene;
Figura 4: Espectros de Diesel A S500 adulterados com Gordura Saturada e In Natura.

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Porcentagem em v/v de Biodiesel nas amostras Adulteradas com Querosene;

Gráfico 2: Porcentagem em v/v de Biodiesel nas amostras Adulteradas com Gordura Saturada e In Natura.

Lista de Tabelas

Tabela 01: Caracterização físico-química do óleo diesel A S500 e Biodiesel;

Tabela 02: Porcentagem de Adulterante e Biodiesel;

Tabela 03: Relação entre concentração massa/volume e percentual volume/volume.

Sumário

1. Introdução 8
2. Objetivos 10
3. Métodos Utilizados 11
3.1 Obtenções das amostras 11
3.2 Caracterizações físico-química do combustível 11
3.3 Adulteração das amostras 11
4. Resultados e discussões 12
4.1 Aquisição das Amostras 12
4.2 Caracterização físico-química do combustível 12
4.3. Preparo dos Padrões e Levantamento da Curva de Calibração 13
4.4. Adulteração do Diesel A com óleo in natura, gordura saturada e querosene. .. 13
4.5. Espetros obtidos do Diesel A adulterado 14
4.5.1 Querosene 14
4.5.2 Gordura Saturada / In natura 16
5. Conclusão 18
6. Referências Bibliograficas 19
7. Anexo 20

1. Introdução

O diesel é um combustível composto por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa, anéis policíclicos, compostos de enxofre e nitrogênio, ainda que estes últimos estejam em pequenas proporções (SOARES, 2011). Atualmente o óleo diesel classifica-se como óleo diesel de uso rodoviário e óleo diesel para uso marítimo, onde para o uso marítimo é proibida a adição de óleo vegetal, sebo animal ou resíduos.

O óleo diesel usado como combustível é denominado Tipo B, sendo uma mistura do óleo diesel Tipo A (combustíveis produzidos por processo de refino de petróleo, centrais de matérias-primas petroquímicas ou autorizados, sem adição de biodiesel) e biodiesel no percentual estabelecido pela legislação vigente. O óleo diesel tipo B, de acordo com a Resolução ANP nº 50 de 23.12.2013, classifica os óleos diesel como S10 e S500 onde o teor de enxofre varia de 10 mg/kg a 500 mg/kg, respectivamente.

O biodiesel é um combustível obtido de fontes renováveis, composto de misturas de ésteres de cadeia longa que pode ser obtido por transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. As características químicas do biodiesel permite a mistura com a matriz do diesel, possibilitando redução nas emissões de enxofre e melhorando as características químicas do diesel (SOARES, 2011).

A Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 aprovada pelo Congresso Brasileiro regulamentou a adição de biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu um percentual mínimo de 2% de teor de biodiesel. Esse percentual foi aumentando gradativamente e até o ano de 2013, a meta seria a adição de 5% obrigatório e 8% facultativo. Desde o ano de 2010, o Brasil adota o percentual de 5% e já acontece discussões para que esse percentual seja aumentado de 7% a 10%, a fim de ajudar na economia do País e reduzir a emissão de poluentes atmosféricos com compostos de enxofre. A Medida Provisória Nº 647, de 28 de maio de 2014, passou a estabelecer os percentuais de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, sendo 6%, a partir de 1 de julho de 2014 e de 7%, a partir de 1 de novembro de 2014.

Diante do exposto as práticas de adulterações e fraudes no setor de combustíveis, no Brasil, tem sido intensas e tem levado a uma ampla discussão. A adulteração de combustíveis tem como principal característica a mistura de substâncias diferentes ou acima das especificações, permitindo que o produto adulterado fique fora de

especificação e os ganhos econômicos para o revendedor se evidencie (MARINHO, 2008).

Diante do cenário, diversos métodos analíticos têm sido propostos para identificar adulterações tanto no percentual de biodiesel que é adicionado ao diesel, quanto para verificar se foi adicionado ao diesel, óleo vegetal ou mesmo residual ou querosene ao invés de biodiesel (MEIRA, 2011). Este trabalho objetiva a identificação de adulterantes no óleo diesel por óleos *in natura*, gorduras saturadas e querosene, determinada através de espectrofotometria de infravermelho médio com transformada de Fourier.

2. Objetivos

- Identificar adulterantes no óleo diesel por óleos *in natura*, gorduras saturadas e querosene.
- Determinar as características físico-químicas de amostras de óleo diesel adulterado com óleo *in natura* (sem conversão de biodiesel), óleo residual e querosene;
- Determinar o teor de biodiesel nas amostras através da técnica de infravermelho médio utilizando a Norma EN 14078;

3. Métodos Utilizados

3.1 Obtenções das amostras

As amostras de diesel A e Biodiesel foram obtidas através de distribuidoras de combustível situadas no município de Manaus e os óleos e querosene para a composição da adulteração foram adquiridas através de doação e/ou compra.

3.2 Caracterizações físico-química do combustível

As amostras de diesel A e biodiesel foram analisadas para a certificação das caracterizações físico-química e preparo dos padrões utilizados na obtenção da curva padrão. Os ensaios para determinar as características do diesel A consistir em: aspecto e cor, massa especifica, ponto de fulgor, viscosidade cinemática e destilação atmosférica. Os ensaios para determinação das características do biodiesel foram: aspecto, massa especifica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor e estabilidade à oxidação.

3.3 Adulteração das amostras

As amostras de diesel A foram adulteradas com óleo *in natura*, gorduras saturadas e querosene no percentual de 1% a 10%. Após essa etapa, as amostras adulteradas foram analisadas utilizando os mesmos ensaios do diesel A (aspecto e cor, massa especifica, ponto de fulgor, viscosidade cinemática e destilação atmosférica), acrescentando o teor de biodiesel, para verificação da resposta do percentual adulterado e determinação da eficiência da técnica de espectrofotometria de infravermelho.

4. Resultados e Discussões

4.1 Aquisição das Amostras

Através da Distribuidora localizada no município do Amazonas, foi feita aquisição das amostras de Diesel A e Biodiesel que foram utilizados para preparo tanto do levantamento da curva padrão como para a adulteração. Os óleos in natura, gordura saturada e querosene foram obtidos através de doação e compra direta.

4.2 Caracterização físico-química do combustível

Caracterização físico-química do Diesel A S500 e Biodiesel

Tabela 01: Caracterização físico-química do Diesel A S500 e Biodiesel

DIESEL A S500			
Ensaio Realizado	Norma Utilizada (Versão Vigente)	Especificação da ANP Resolução ANP nº 50, de 23.12.2013	Resultado Obtido
Aspecto	ABNT NBR 14954	Límpido Isento de Impureza	LII
Cor	Visual	Vermelho	Vermelho
Cor (ASTM)	ABNT NBR 14483	5,0	5,0
Destilação Atmosférica	ABNT NBR 9619	PIE: anotar 10%: anotar 50%: 245°C – 310°C 85%: Max. 360°C 90%: anotar 95%: anotar PFE: anotar Resíduo: anotar	144,4°C 205,6°C 268,7°C 334,8°C 349,1°C 367,9°C 377,7°C 1,5%
Massa Especifica	ABNT NBR 14065	815 a 865 kg/m³	841,2
Ponto de Fulgor	ABNT NBR 14598	Min. 38°C	50°C
BIODIESEL			
Ensaio Realizado	**Norma Utilizada (Versão Vigente)**	**Especificação da ANP Resolução ANP Nº 14, DE 11.5.2012**	**Resultado Obtido**
Aspecto	ABNT NBR 16048	Límpido Isento de Impureza	LII
Massa Especifica	ABNT NBR 14065	850 a 900 kg/m³	880,2
Ponto de Fulgor	ABNT NBR 14598	Min. 100°C	101°C

Observação: O ensaio de Viscosidade Cinemática e Estabilidade à oxidação não foi realizado, pois os equipamentos encontram-se com defeito impossibilitando a realização do mesmo.

A caracterização físico-química tanto da amostra de Diesel A (Tabela 01) quanto a de Biodiesel (Tabela 01) encontram-se dentro das especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP - de acordo com as resoluções correspondentes. Os ensaios físico-químico que foram selecionados são os mesmos utilizados pelo Programa de Monitoramento da Qualidade do Combustível, portanto confirmando assim que as amostras selecionadas não tinham nenhum tipo de adulteração ou especificações físico-químicas alteradas.

4.3. Preparo dos Padrões e Levantamento da Curva de Calibração

Os padrões foram preparados utilizando a metodologia da norma EN 14078:2011. As concentrações foram obtidas em g/dL e convertidas em percentual v/v. De acordo com o Anexo 01.

A primeira tentativa com as concentrações de 0,9236 g/dL a 17,6800 g/dL, tendo uma curva não linear com a resposta do coeficiente linear (R) muito baixa (Conforme Anexo 2) O coeficiente linear encontrado foi de 0,90, valor este distante do valor considerado como padrão (1,00).

A segunda tentativa tem sucesso, porem nas concentrações de 0,9236 g/dL a 8,8336 correspondendo de 1% a 10% pois nessas concentrações já e possível identificar a presença de adulterantes nas amostras, devido que hoje a resolução para adição de biodiesel e de 5% com variação de ± 0,5%. Tendo uma curva mais linear e com a resposta do coeficiente linear (R) melhor com valor de 0,9988(Figura 02), tendo seu tratamento de dado através da correção da linha de base.

Com o resultado do coeficiente angular melhorado foi feito a correção da linha de base para o intervalo de 1820 a 1680 cm^{-1}, para minimizar os eleitos de deslocamento dos espectros. Os espectros foram obtidos na faixa de 1750 cm^{-1} a 1740 cm^{-1}.

4.4. Adulteração do Diesel A com óleo in natura, gordura saturada e querosene.

As amostras foram adulteradas na proporção de 01 (um) litro, recebendo uma porcentagem de biodiesel e outra do adulterante. De acordo com a tabela abaixo.

Tabela 02: *Porcentagem de adulterante e Biodiesel*

% de Adulterante (in natura, querosene e gordura saturada)	% de Biodiesel
2%	4%
3%	3%
4%	2%
5%	1%
6%	0%
8%	0%
10%	0%

Após a adulteração das amostras foi realizado a analise de Infravermelho. As porcentagens escolhidas somam 6%, a resolução vigente da ANP pede que tenha 6% de biodiesel no diesel. As porcentagens de 8% e 10% apenas para verificar se seria detectada a presença do adulterante.

4.5. Espetros obtidos do Diesel A adulterado

4.5.1 Querosene

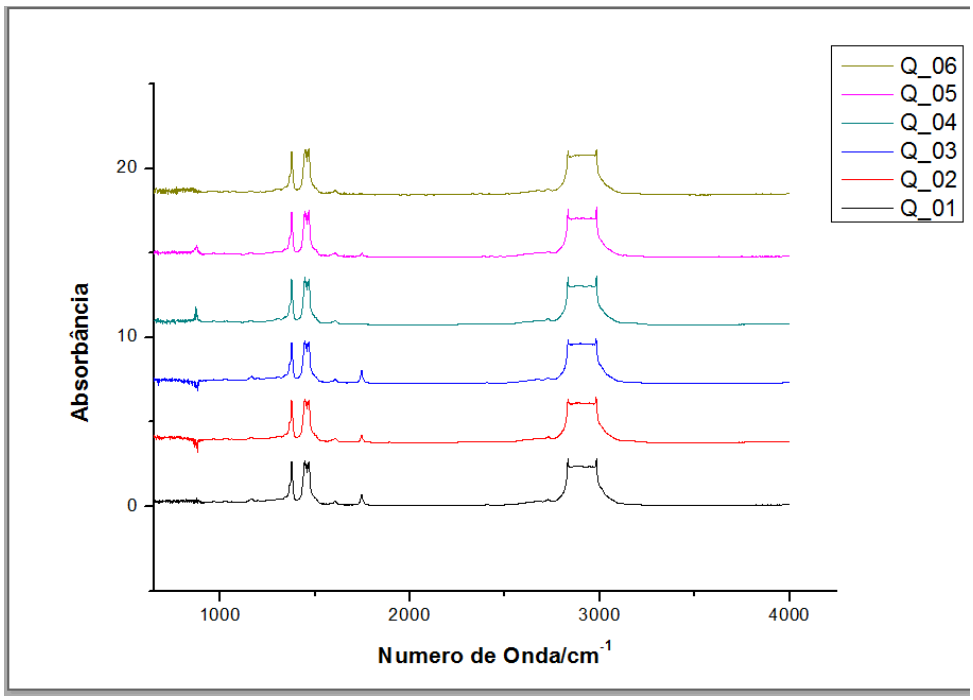


Figura 03: Espectros do Diesel A S500 adulterado com querosene

Legenda

Q_01 – 3% de adulterante e 3 % de biodiesel; Q_02 - 4% de adulterante e 2% de biodiesel;

Q_03 - 2% de adulterante e 4 % de biodiesel;

Q_04 – 6% de adulterante e 0 % de biodiesel;

Q_05 - 5% de adulterante e 1% de biodiesel;

Q_06 - 8% de adulterante e 0 % de biodiesel;

As amostras de Diesel A S500 adulterado com querosene apresentaram porcentual abaixo das especificações da ANP que determina 6% ±0,5 (Gráfico 01). Podemos verificar onde houve a correção da linha de base (intervalo de 1820 a 1680 cm^{-1}) (Figura 03), não houve a formação de um pico predominante nas amostras que contém biodiesel, pois o adulterante (querosene) devido ser composta, majoritariamente, por hidrocarbonetos seu espectro foi diferente do espectro do diesel B pois o mesmo possui 6% (v/v) em biodiesel que é composto por ésteres metílicos. O gráfico abaixo mostra que a porcentagem em v/v apresentado foi apenas do biodiesel adicionado nas amostras adulteradas. Comprovando que o querosene não é um bom adulterante, pois segundo a Resolução vigente da ANP, as amostras adulteradas encontram-se todos fora da especificação.

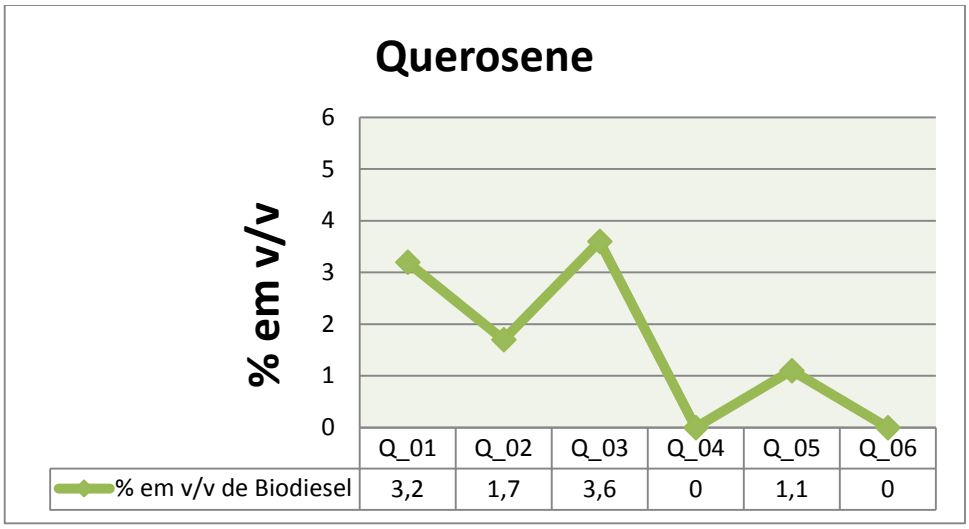


Gráfico 01: Porcentagem em v/v de Biodiesel nas amostras adulteradas com Querosene

4.5.2 Gordura Saturada / In natura

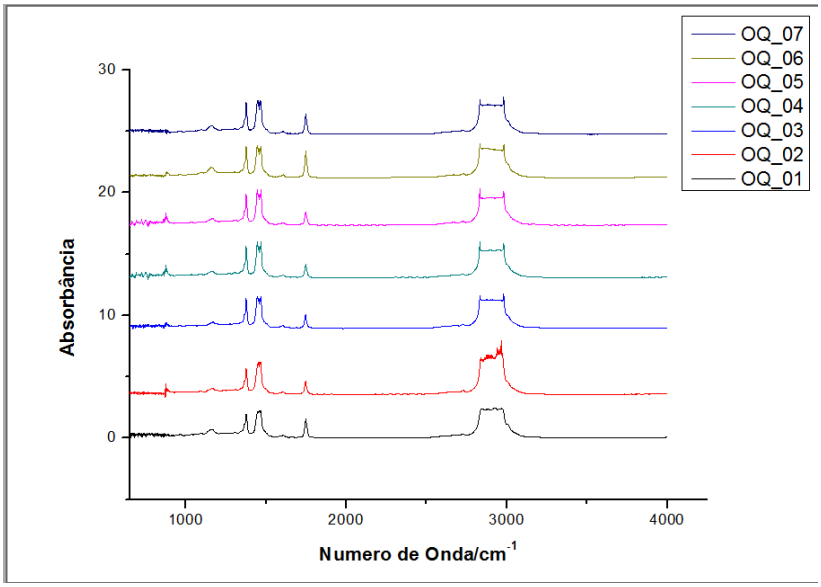


Figura 04: Espectros de Diesel A S500 adulterados com Gordura Saturada

Legenda

GS_01 – 4% de adulterante e 2 % de biodiesel;

GS_02 - 3% de adulterante e 3% de biodiesel;

GS_03 - 2% de adulterante e 4 % de biodiesel;

GS_04 – 5% de adulterante e 1 % de biodiesel;

GS_05 - 6% de adulterante e 0 % de biodiesel;

GS_06 - 10% de adulterante e 0 % de biodiesel;

GS_07 - 8% de adulterante e 0 % de biodiesel;

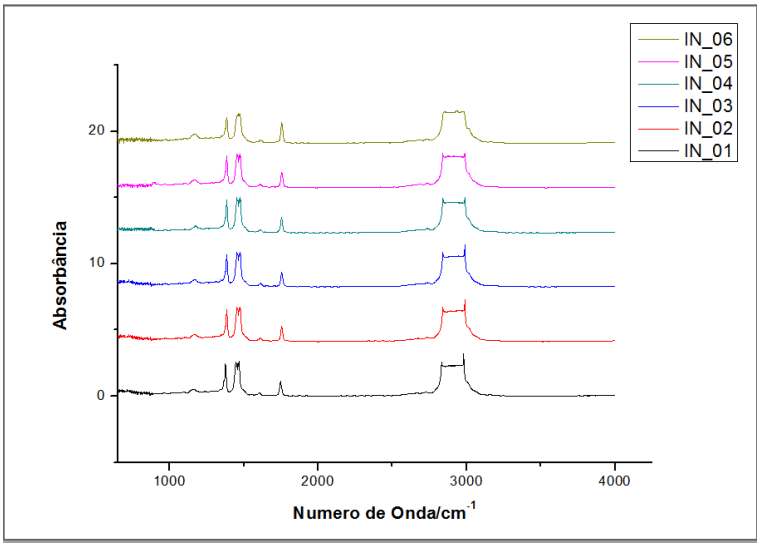


Figura 04: Espectros de Diesel A S500 adulterados com In Natura

Legenda

IN_01 – 5% de adulterante e 1% de biodiesel;

IN_02 - 4% de adulterante e 2% de biodiesel;

IN_03 - 3% de adulterante e 3% de biodiesel;

IN_04 – 2% de adulterante e 4% de biodiesel;

IN_05 - 6% de adulterante e 0% de biodiesel;

IN_06 - 8% de adulterante e 0 % de biodiesel;

As amostras de adulterantes de óleo in natura e gordura vegetal possuem uma composição química muito similar a do biodiesel, considerando também que as mesmas estão presentes na mistura em quantidades muito baixas (6% (v/v)), o que dificulta a identificação desses adulterantes, apresentando resultados próximos a das especificações vigentes (Gráfico 02).

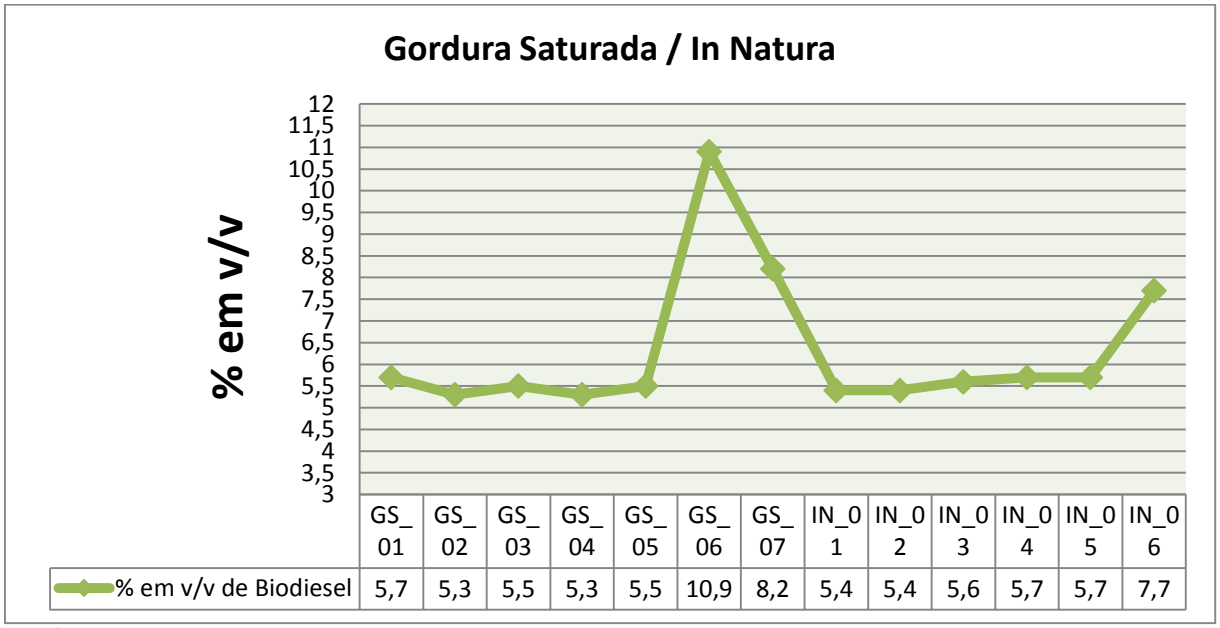


Gráfico 02: Porcentagem em v/v de Biodiesel nas amostras adulteradas com Gordura Saturada e In Natura.

5. Conclusão

Através da analise de infravermelho por si só não foi possível verificar adulteração do óleo in natura e gordura saturada, pois os mesmos tem sua composição química muito similar do Diesel B. Isso já não acontece com o querosene, pois por ser hidrocarboneto seu espectro e muito diferente do espectro do Diesel B, sendo assim péssimo adulterante.

O óleo in natura e gordura são os adulterantes mais comuns usados para adulterar o diesel A, porem ocasionam danos ao motor ao longo do tempo. O uso de combustível adulterado traz inúmeros prejuízos financeiros e ambientais, uma vez que corrói peças essenciais ao bom funcionamento do motor do veículo, podendo ocasionar problemas como aumento no consumo, perda no rendimento, entupimentos e falhas na bomba de combustível.

6. Referências Bibliográficas

ABRAMOVAY, Ricardo (organizador). *Biocombustiveis: a energia da controvérsia*. São Paulo: Ed. Senac, 2009.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 65 de 09.12.2011.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 14 de 11.05.2012.

LORA, E. E. Silva. VENTURINI, O. José. *Biocombustíveis*. Volumes 1 e 2. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2012.

MARINHO, K.L.C. *A adulteração de combustíveis e a proteção dos direitos do consumidor*. Anais do XVII Congresso Nacional do CONPEDI, 2008.

MEIRA, M. QUINTELA, C.M, FERRER, T.M, et al. *Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria 3D e analise das componentes principais*. Quimica Nova, Vol. 34, nº 4, pag. 621-624, 2011.

PANDEY, Ashok. *Handbook of plant-based biofuels*. New York: Taylor & Francis Group, 2008.

Presidência da Republica. *Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005*.

SOARES, I.P. RUSSO, R.M.O. PRATES, R.G.D, et. al. *Avaliação da eficiência das técnicas ESI-MS e ATR/FTIR na determinação de adulteração de BX com querosene e óleo residual*. Química Nova, Vol. 34, nº 8, 1439-1442, 2011.

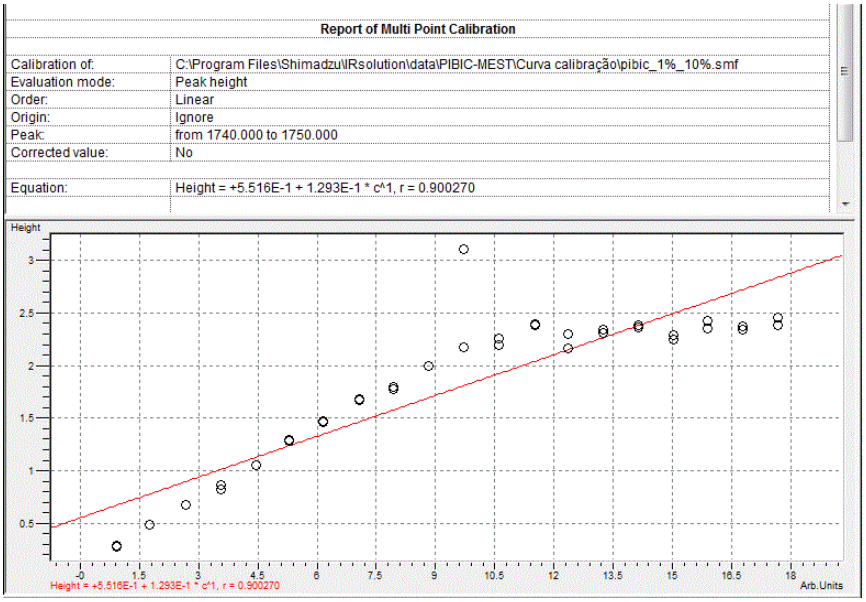
7. Anexo

Anexo 01

Tabela 03: Relação entre concentração massa/volume e percentual volume/volume

% Requerida	g/dL	Massa Calculada	Massa Pesada	g/dL Real	% Real
1%	0,8830	0,2208	0,2309	0,9236	1%
2%	1,7660	0,4415	0,4428	1,7660	2%
3%	2,6490	0,6623	0,6679	2,6716	3%
4%	3,5320	0,8830	0,8897	3,5588	4%
5%	4,4150	1,1038	1,1147	4,4588	5%
6%	5,2980	1,3245	1,3250	5,3000	6%
7%	6,1810	1,5453	1,5405	6,1620	7%
8%	7,0640	1,7660	1,7664	7,0656	8%
9%	7,9470	1,9868	1,9816	7,9264	9%
10%	8,8300	2,2075	2,2084	8,8336	10%
11%	9,7130	2,4283	1,4222	9,6888	11%
12%	10,5960	2,6490	2,6400	10,5600	12%
13%	11,4790	2,8690	2,8758	11,5032	13%
14%	12,3620	3,0905	3,0979	12,3916	14%
15%	13,2450	3,3113	3,3112	13,2448	15%
16%	14,1280	3,5320	3,5337	14,1348	16%
17%	15,0110	3,7528	3,7534	15,0096	17%
18%	15,8940	3,9735	3,9789	15,9156	18%
19%	16,7770	4,1943	4,2030	16,8120	19%
20%	17,6600	4,4150	4,4200	17,6800	20%

Anexo 02

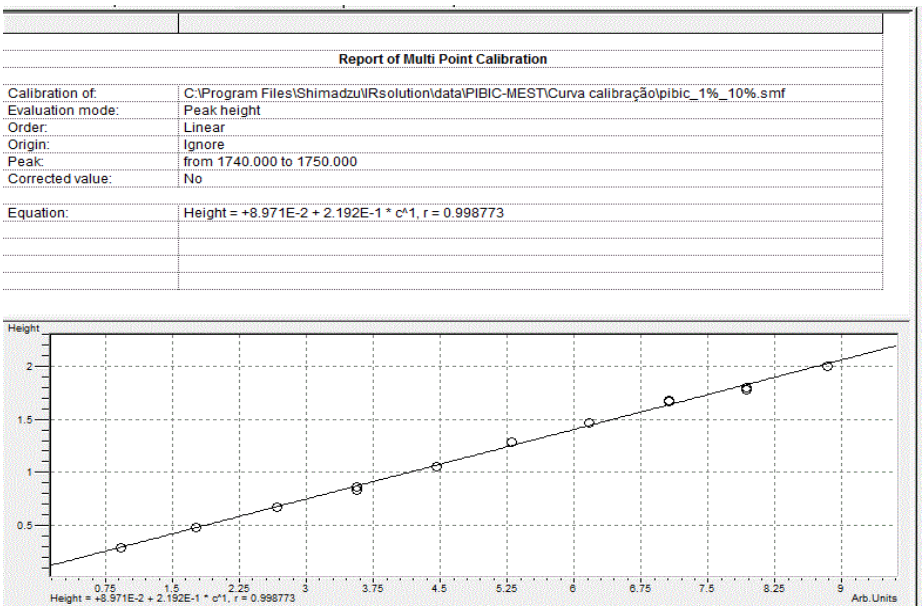


Report of Multi Point Calibration

Calibration of:	C:\Program Files\Shimadzu\IRsolution\data\PIBIC-MEST\Curva calibração\pibic_1%_10%.smf
Evaluation mode:	Peak height
Order:	Linear
Origin:	Ignore
Peak:	from 1740.000 to 1750.000
Corrected value:	No
Equation:	Height = +5.516E-1 + 1.293E-1 * c^1, r = 0.900270

Figura 01: Coeficiente angular

Anexo 03



Report of Multi Point Calibration

Calibration of:	C:\Program Files\Shimadzu\IRsolution\data\PIBIC-MEST\Curva calibração\pibic_1%_10%.smf
Evaluation mode:	Peak height
Order:	Linear
Origin:	Ignore
Peak:	from 1740.000 to 1750.000
Corrected value:	No
Equation:	Height = +8.971E-2 + 2.192E-1 * c^1, r = 0.998773

Figura 02: Coeficiente angular melhorado