



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

INVESTIGAÇÃO DA ADULTERAÇÃO DE ÓLEO DIESEL POR
ÓLEOS IN NATURA, GORDURAS SATURADAS E QUEROSENE
ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

Bolsista: Ezequiel Filipe Lyra Ramos, FAPEAM

MANAUS

2015



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL

PIBIC – 2015

INVESTIGAÇÃO DA ADULTERAÇÃO DE ÓLEO DIESEL POR
ÓLEOS IN NATURA, GORDURAS SATURADAS E QUEROSENE
ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

Bolsista: Ezequiel Filipe Lyra Ramos, FAPEAM

Orientadora: Larissa Silveira Moreira Wiedemann

MANAUS
2015
LISTA DE
GRÁFICOS

Gráfico 1.1 - Massa específica das amostras.....	5
Gráfico 1.2 - Ponto de fulgor das amostras.....	6
Gráfico 1.3 - Destilação querosene até 50% vol.....	7
Gráfico 1.4 - Destilação óleo saturado e óleo in natura até 50% vol.....	8
Gráfico 1.5 - Destilação das amostras até 85% vol.....	8
Gráfico 1.6 - Destilação das amostras até 95% vol.....	8

SUMÁRIO

Resumo do projeto.....	1
Revisão Bibliográfica	2

Introdução.....	3
Métodos utilizados	4
Resultados e discussões.....	5
Conclusão	9
Referências	10

Resumo do Projeto

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 permitem a mistura com a matriz do diesel, possibilitando redução nas emissões de enxofre e melhorando as características químicas do diesel (SOARES, 2011).

A adulteração de combustíveis se baseia na adição de qualquer produto que modifique as características originais do combustível, que são feitas de forma a atender as especificações vigentes e a outras propriedades também necessárias ao perfeito funcionamento do motor. Uma forma simples de adulteração do óleo diesel é a adição de óleo vegetal não transesterificado, bem como a adição de óleos residuais (óleo vegetal usado para fritura de alimentos). Outra possibilidade de adulteração é a adição de solventes como o querosene (ALEME, 2011).

Diante do cenário, métodos analíticos têm sido utilizados 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 dos ensaios físico-químicos (massa específica, ponto de fulgor, viscosidade cinemática e destilação atmosférica).

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, que atualmente é de $7,0 \pm 0,5$ %v/v. Os óleos diesel tipo B, de acordo com a Resolução ANP nº 50 de 23/12/2013, é classificado 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 permitem a mistura com a matriz do diesel, possibilitando redução nas emissões de enxofre e melhorando as características químicas do diesel (SOARES, 2011).

A adulteração de combustíveis se baseia na adição de qualquer produto que modifique as características originais do combustível. Uma forma simples de adulteração do óleo diesel é a adição de óleo vegetal não transesterificado, bem como a adição de óleos residuais (óleo vegetal usado para fritura de alimentos). Outra possibilidade de adulteração é a adição de solventes como o querosene (ALEME, 2011).

Revisão Bibliográfica

Adulteração em combustíveis é a adição de qualquer produto que modifique suas características originais, inviabilizando a garantia do produtor. Quando o refinador formula o diesel, o faz de forma a atender às especificações vigentes e a outras

propriedades também necessárias ao perfeito funcionamento do motor. Desta forma, ele garante o desempenho do produto. Na adulteração, a ausência destes critérios impede o desempenho adequado do produto (PETROBRAS, 2015).

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; além de emitir maiores índices de poluentes (CNT, 2012).

Com o uso de combustível adulterado, os veículos a diesel sofrem problemas instantâneos, apresentando: entupimento dos bicos injetores (biomassa) e do filtro de combustível, má dirigibilidade, perda de potência, danos ao sistema de injeção, contaminação do óleo lubrificante, aparecimento de borra no tanque (biomassa), corrosão (CNT, 2012).

Com tantas ocorrências de fraudes, a qualidade do diesel comercializado ao consumidor final tornou-se uma preocupação constante tanto para os pesquisadores como para os inúmeros consumidores que usam esse produto.

Diante do cenário, métodos analíticos têm sido utilizados 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 dos ensaios físico-químicos (massa específica, ponto de fulgor, viscosidade cinemática e destilação atmosférica).

Métodos Utilizados

As amostras de diesel A e biodiesel foram obtidas através de distribuidoras de combustíveis situadas no município de Manaus e os óleos (*in natura*, saturado e

querosene) utilizados para a composição da adulteração foram obtidos por intermédio de doações.

As amostras de diesel A e biodiesel passaram por análises para certificação das características físico-químicas das amostras. Os ensaios para determinar as características do diesel A foram: aspecto e cor, massa específica, ponto de fulgor, viscosidade cinemática e destilação atmosférica. Os ensaios para determinação das características do biodiesel foram: aspecto, massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor e estabilidade à oxidação.

As amostras de diesel A foram adulteradas com gorduras saturadas e querosene no percentual de 1% a 10%. Essa adulteração se deu na forma do objetivo de estudo do projeto que leva em conta uma porcentagem de 7% de Biodiesel no Diesel A. Sendo assim para uma amostra adulterada com 2% de adulterante, tem-se 5% de biodiesel e 93% de Diesel A, no caso de uma amostra com 8% de adulterante tem-se 0% de Biodiesel e 92% de Diesel A.

Determinou-se a quantidade de 1000ml para cada amostra, foram usadas provetas de 100ml para colocar os adulterantes, biodiesel e diesel A, e pipetas para auxiliar na obtenção do volume correto, sendo esses vertidos numa proveta de 1000ml para fazer a mistura. Verificou-se o volume total da mistura como sendo 1000ml, no caso de não conformidade era feita uma nova mistura. Depois a amostra foi colocada dentro de um recipiente de plástico e lacrada para evitar perdas de partes voláteis, essenciais na análise da destilação. As mesmas eram colocadas em um recinto apropriado com temperatura constante de 23°C controlada por ar condicionado para evitar degradação das propriedades devido a armazenagem.

Após esta etapa, as amostras adulteradas foram analisadas utilizando os mesmos ensaios do diesel A (aspecto e cor, massa específica, ponto de fulgor, viscosidade cinemática e destilação atmosférica).

Resultados e Discussões

A adulteração de combustível é tida uma prática criminal, de acordo com ANP; segundo esta Agência, é observada no mercado nacional que o óleo saturado, óleo in natura e querosene seja utilizado como um possível adulterante. Segundo a especificação, a massa específica do diesel com o biodiesel é regulamentada entre 815,0 a 865g/cm³, o ponto de fulgor mínimo de 38°C e os valores de destilação a 50% volume, recuperados mínimo são 245,0 a 310,0 e 85% volume, recuperados, máximo de 360°C(ANP,2013).

No gráfico 1.1 podemos observar no 0%, ponto inicial uma amostra sem adulterante tem 844,2g/cm³ de massa específica. A partir desse ponto começa as adulterações tanto para a querosene, óleo saturado e óleo in natura. Podemos observar na curva preta que com o aumento da porcentagem do querosene no diesel A tem-se a diminuição da massa específica porém essa não alcança o mínimo estipulado (815g/cm³) pela resolução da ANP 50/2013. Na linha azul temos a porcentagem de adulteração com o óleo saturado e na curva verde com o óleo in natura, podemos observar que as curvas não atingem o máximo da massa específica (865g/cm³). Para o ensaio de massa específica os resultados estão dentro da norma estabelecida.

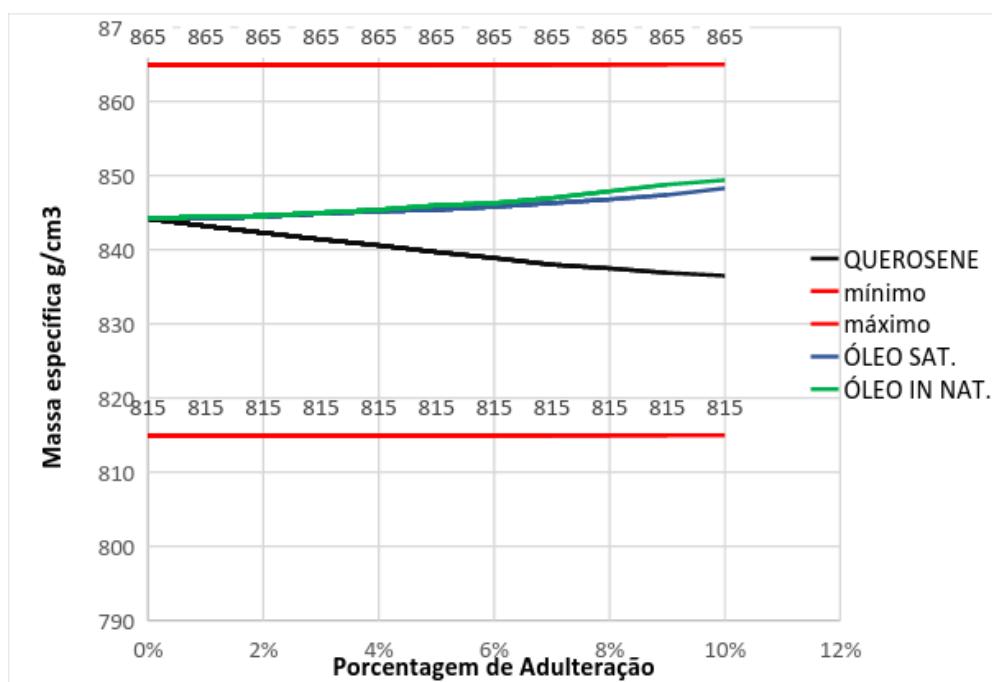


Gráfico 1.1 da massa específica das amostras de diesel A, querosene, óleo saturado e óleo in natura de 1% a 10%.

O ponto de fulgor é a menor temperatura em que ocorre um lampejo provocado pela inflamação dos vapores da amostra pela passagem de uma pequena chama, não devendo ser confundido com um halo azulado que às vezes circunda a chama. E segundo a ANP 50/2013 o menor ponto de fulgor aceitável na norma para o Diesel A é 38°C. No gráfico 1.2, podemos observar que a amostra sem adulteração tem um ponto de fulgor de 46,7°C. No gráfico 1.2, a linha azul representa a adulteração por querosene, a linha verde a adulteração por óleo saturado e a linha amarela por óleo in natura e a linha laranja o mínimo exigido de 38°C. Para a querosene podemos evidenciar que o menor ponto de fulgor foi encontrado na porcentagem de adulteração de 5% (46,83°C) e o seu maior em 8% (56,5°C). Para a adulteração por óleo saturado o menor ponto de fulgor encontrado foi em 6% (43,37°C) e o maior em 1% (56,5°C). Para o óleo in natura o seu menor ponto de fulgor em 8% (56,5°C) e o maior em 8% (65°C). Em todos casos de adulteração, até a porcentagem de 10% os pontos de fulgor estão dentro na norma vigente da ANP 50/2013.

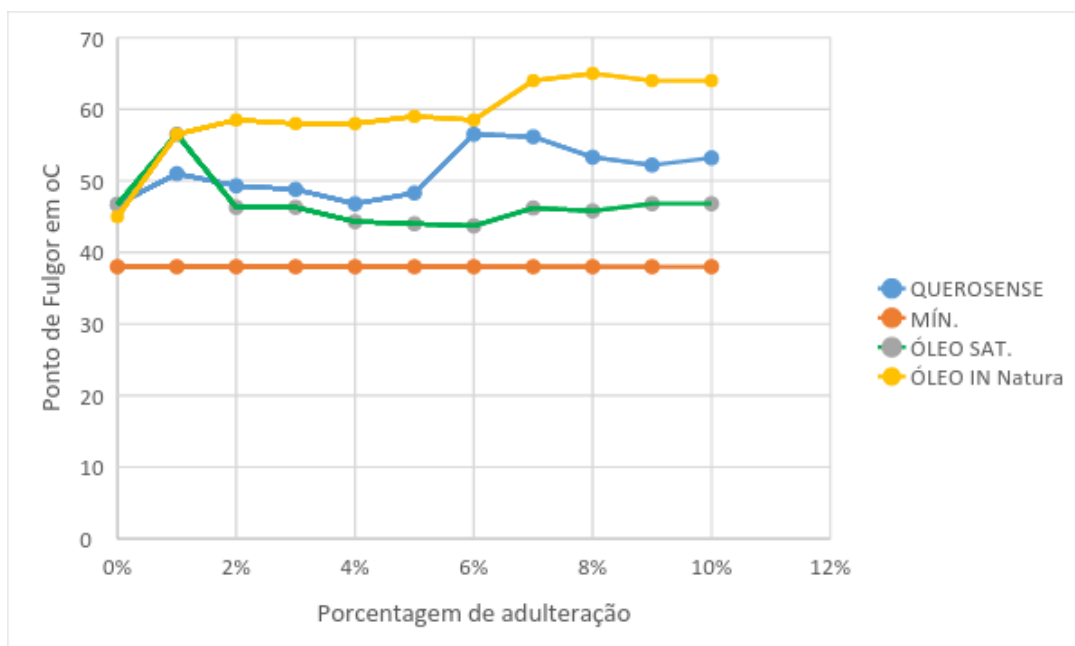


Gráfico 1.2 do ponto de fulgor das amostras de diesel A, querosene, óleo saturado e óleo in natura variando de 1% a 10%.

A cor observada nas amostras segundo o método de identificação padrão COL-01 foi sempre constante e igual a 5 tanto para a adulteração com querosene, óleo saturado e óleo in natura. O outro método utilizado para identificação da cor foi o ASTM que segue a norma ABNT NBR 14483, nesse método as amostras adulteradas com querosene apresentaram cor constante vermelha, límpida e isenta impurezas. Todavia para a óleo saturado foi constatado que a partir de 5% de adulteração já era evidente as impurezas, sendo assim, classificado como límpida e com impurezas. O óleo saturado usado na adulteração do diesel A não foi filtrado, o objetivo inicial foi de constatar como seria as suas caracterizações físico químicas sem ser tratado.

Segundo especificações da ANP 50/2013 na destilação do diesel, a temperatura padrão está entre 245,0 a 310,0°C para o volume recuperado de 50%, no gráfico 1.3 e 1.4 a seguir representa a temperatura para a porcentagem de querosene, óleo saturado e óleo in natura.

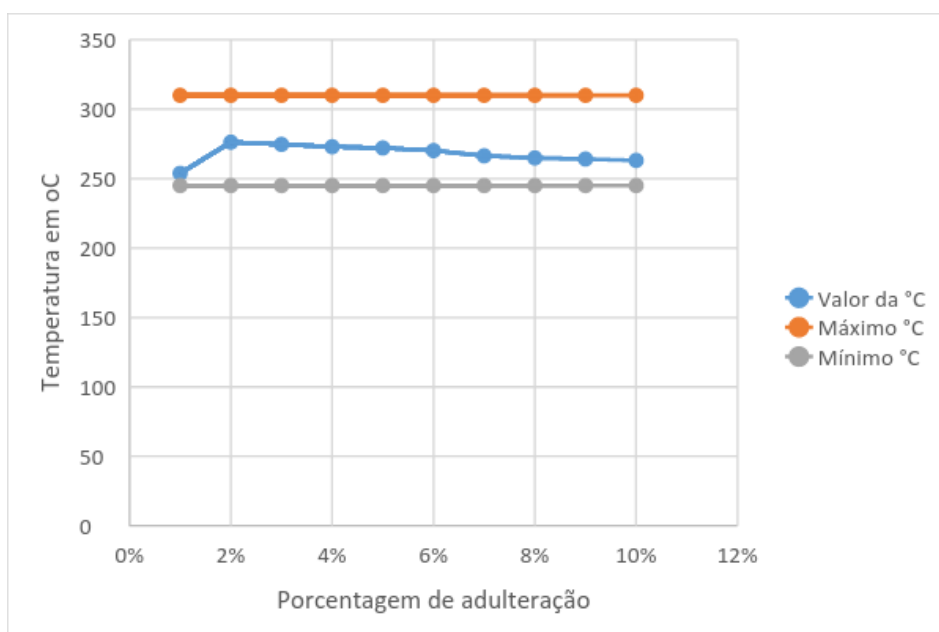


Gráfico 1.3 da destilação das amostras de diesel A, querosene variando de 1% a 10% com 50% de volume recuperado.

A partir do gráfico 1.3 e 1.4 podemos observar que as temperaturas para o volume de 50% das amostras adulteradas do querosene, óleo saturado e óleo in natura se

encontram dentro do padrão requerido. As amostras são consideradas conformes pela especificação vigente.

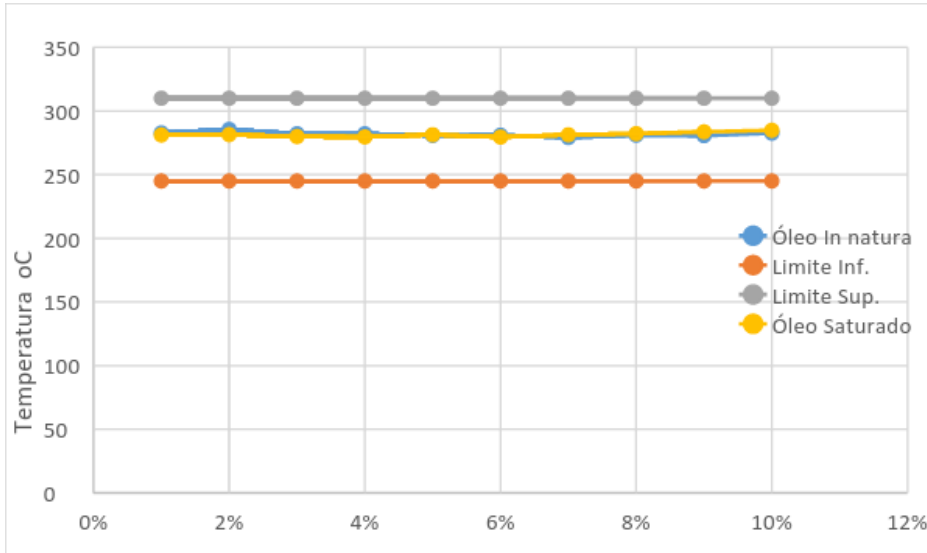


Gráfico 1.4 da destilação das amostras de diesel A, óleo saturado e óleo in natura variando de 1% a 10% com 50% de volume recuperado

Seguindo esse raciocínio, no gráfico 1.5 apresenta os dados referentes ao volume de 85% recuperado da amostra de diesel adulterada com a querosene, óleo saturado e óleo in natura.

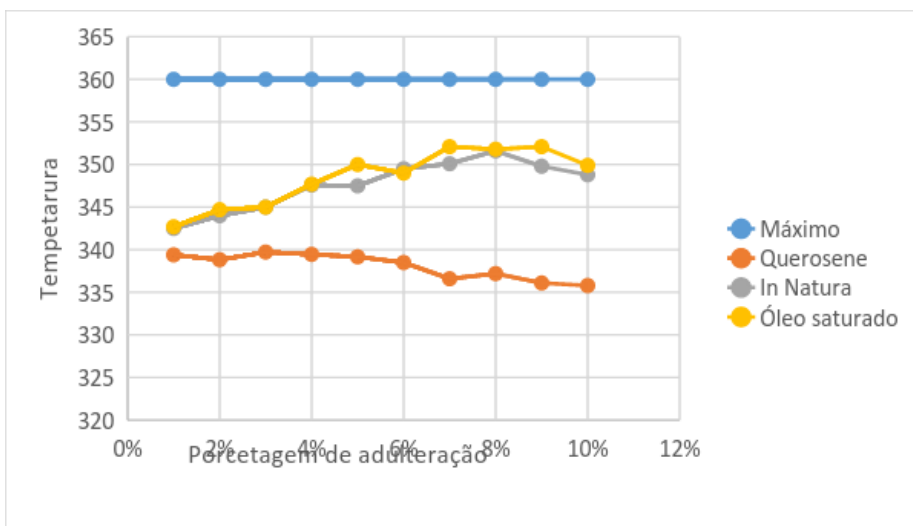


Gráfico 1.5 da destilação das amostras de diesel A, querosene, óleo in natura e óleo saturado variando de 1% a 10%.

A partir do gráfico 1.5 podemos observar que os valores da temperatura na destilação com 85% recuperado para a amostras não atingiram o máximo permitido pelo regulamento da ANP 50/2013. As amostras também são consideradas conformes pela especificação vigente.

O gráfico 1.6 a seguir mostra a temperatura da destilação de acordo com a porcentagem de 95% de volume recuperado.

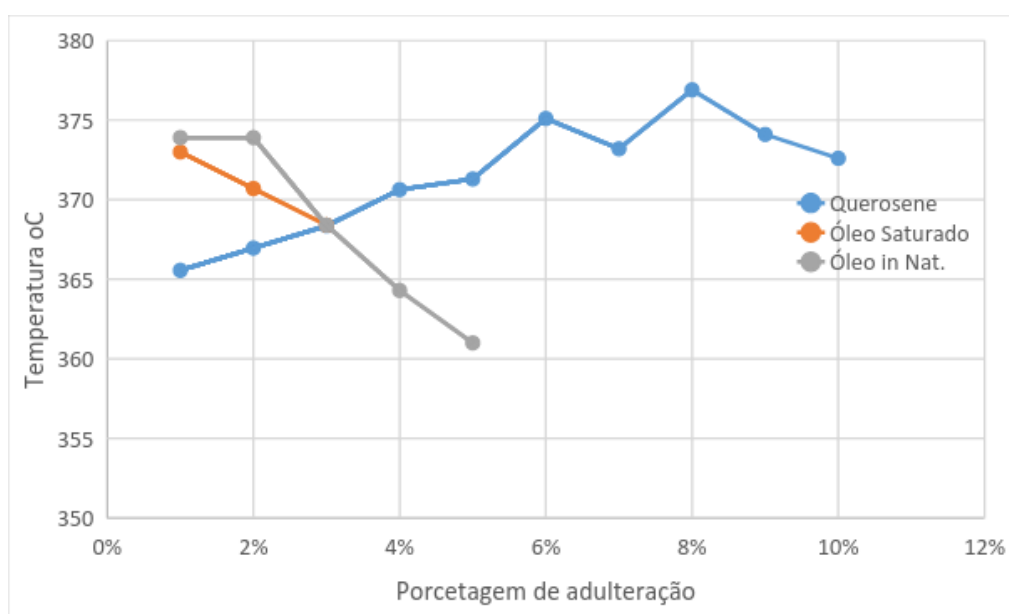


Gráfico 1.6 destilação das amostras com 95% de volume recuperado

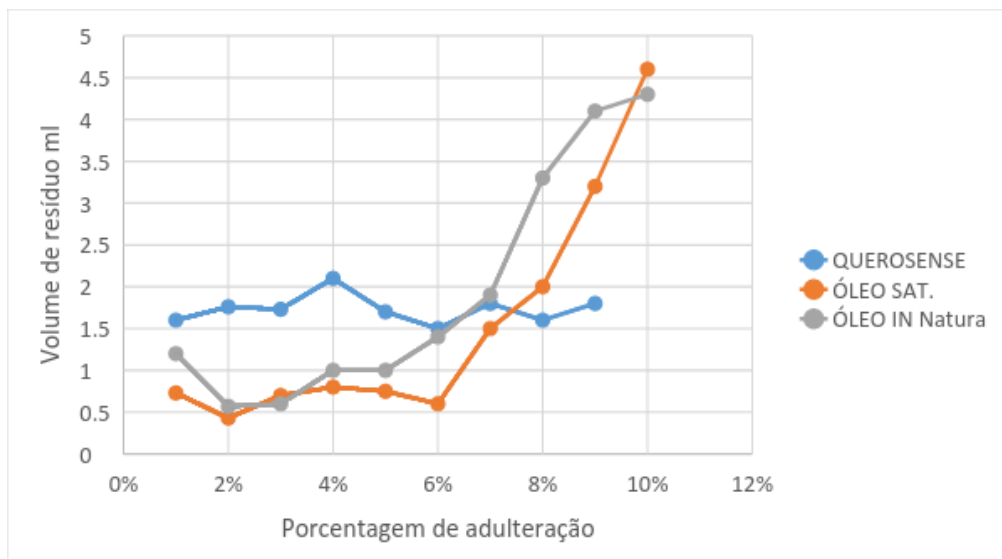


Gráfico 1.7 Volume de resíduo das amostras em ml.

Através dos gráficos 1.6 e 1.7 podemos observar a não leitura do destilador para o óleo saturado a partir de 4% e para o óleo in natura a partir de 6%, concomitante a isso podemos observar que os volumes de resíduo para os mesmos são maiores se comparado ao querosene, isso se deve a composição dos mesmos e por apresentar uma maior massa específica.

Conclusão

De acordo com os resultados obtidos através de ensaios físico químicos de ponto de fulgor, destilação, cor e aspecto, massa específica foi possível visualizar as características das amostras adulteradas com querosene, óleo saturado e óleo in natura. Os resultados obtidos para ponto de fulgor e massa específica mostraram que todas as amostras estão dentro da norma da ANP 50/2013 nesses quesitos. Na destilação, cor e aspecto do querosene os resultados também mostraram dentro dos padrões. Podemos concluir que para a adulteração de diesel com querosene de 1% a 10% não foi possível encontrar resultados que fogem a norma vigente.

Para as amostras de óleo saturado e óleo in natura quando se utilizou o teste da destilação atmosférica para uma adulteração a partir de 4% e 6% respectivamente, observou uma irregularidade quanto a temperatura de volume recuperado de 95% no

destilador e também quanto ao volume de resíduo resultado da destilação. Assim, utilizando esse ensaio físico químico foi possível identificar anormalidade nas amostras adulteradas para essa porcentagem.

Referências bibliográficas

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.

ALEME, H.G. *Determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel a partir de curvas de destilação utilizando técnicas quimiométricas*. <www.bibliotecadigital.ufmg.br>. Acesso em 04.04.2014.

[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0) Acesso em 09 20 26/01/2015.

http://www.recife.pe.gov.br/pr/servicospublicos/emlurb/cadernoencargos/pavimentacao_determinacaodopontodefulgorpeloaparelhoTACfechado.pdf. Acesso em 09:50, 26/01/2015

http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/oleodiesel!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwP3YE9nAyNTD5egIEcnQ3cLI_2CbEdFAOgc5XY!/?PC_7_9O1ONKG10ONHF02LTKGIT33004000000_WCM_CONTEXT=/wps/wcm/connect/portal+de+conteudo/produtos/automotivos/gasolina/adulteracao. Acesso em 14:23, 29/01/2015.

http://www.cnt.org.br/riomais20/resources/cartilhas/Oleo_Diesel_Final.pdf.