



IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÕES E NÃO CONFORMIDADES CONSTATADAS NO DIESEL S-10 E S-500

THIAGO S. NUNES^{1*}, BRUNA. F. MENEZES², JOSÉ. R. D. FINZER³

^{1,2,3}Universidade de Uberaba, Departamento de Engenharia Química
*e-mail: thiago.engquimica@hotmail.com

RESUMO - A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), fiscaliza regularmente os postos de combustíveis. A cada mês, a instituição libera o ranking das principais adulterações encontradas nos estabelecimentos. Utilizando as normas e padrões da ANP foi possível realizar algumas análises para saber se estão dentro das conformidades. Um combustível adulterado pode causar danos ao óleo diesel, ocorrendo a oxidação mais rápida do combustível e formação de depósitos nos motores, principalmente nos filtros, acarretando falhas de funcionamento, perda de desempenho e até parada total do motor. Para se determinar variações nas composições, muitas análises físico-químicas são realizadas, sendo esses alguns requisitos para conformidade com ANP. Quanto mais métodos realizados, mais fácil será a detecção de adulterações. Neste trabalho, o objetivo é apresentar e demonstrar as análises físico-químicas para verificar adulterações ou não nos combustíveis Diesel S-10 e S-500, utilizando os métodos oficiais e as normas regulamentadoras para combustíveis. Assim, os resultados de duas amostras estão dentro dos padrões e outras duas mostram contaminações com alteração de resultados do teor de água e condutividade.

INTRODUÇÃO

Atualmente, no Brasil, dois tipos de óleo diesel são comercializados para uso rodoviário. O diesel com até 500 mg.kg⁻¹ de enxofre (S-500) e com até 10 mg.kg⁻¹ (S-10) (ANP, 2013).

O uso do petróleo e seus derivados vêm sendo difundido de forma global desde o período da segunda revolução industrial (1850 a 1945). Os hidrocarbonetos derivados de petróleo representam um dos mais importantes grupos de compostos químicos devido à sua abundância natural. O intenso uso como fonte de energia primária, além de seu potencial risco à saúde humana e ao ambiente, vem se tornando uma grande preocupação ambiental. Um dos principais problemas envolvendo derivados de petróleo está relacionado à poluição dos recursos hídricos e à contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água para

consumo humano (FUNASA, 2004). A liberação dos derivados de petróleo ocorre geralmente durante o transporte e estocagem destes produtos, por meio de vazamentos em tanques de armazenamento (subterrâneos e superficiais) e oleodutos (TESTA & WINEGARDNER, 2000). Neste trabalho, o objetivo é efetuar análises físico-químicas para verificar adulterações ou não nos combustíveis Diesel S-10 e S-500, utilizando métodos e normas regulamentadoras para combustíveis.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

A adulteração e sua consequente poluição ambiental através dos dutos de escapamentos dos carros acabam-se tornando uma fonte de poluentes, contendo partículas e gases tóxicos os quais contêm vapor de água e compostos com carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Esses gases e particulados que causam chuva-ácida, contaminação da fauna e flora, ao serem inaladas por seres humanos,

geram riscos à saúde. A poluição também ocorre devido à combustão incompleta do combustível dentro dos motores, ou seja, quando ocorre a entrada do combustível no motor, os hidrocarbonetos ficam contidos com o lubrificante dentro do cilindro, e essa parte não é queimada sendo expelida pelo escape (KANAUIA et al., 2015).

Os procedimentos de garantia de qualidade (GQ) e controle da qualidade (CQ) são extremamente essenciais para monitorar e garantir a qualidade de todos os componentes envolvidos em qualquer processo e em qualquer produto. As normas regulamentares relacionadas com a GQ e o CQ dos combustíveis devem ser rigorosamente efetuadas antes do destino final. No conjunto de testes de qualidade do petróleo, a validação desses métodos é pertinente ao âmbito e resultado de qualquer análise. Todos os métodos padrão foram desenvolvidos após rigorosas comparações interlaboratoriais e considerados marcos na análise de gasolina e diesel. Supõe-se que desvios nos resultados dos testes surjam em situações que indicam uma mudança leve ou significativa na composição. A adulteração é uma dessas manifestações, que pode ser considerada uma causa básica de tais variações na composição (OLIVEIRA, 2018).

Óleo diesel: as principais não conformidades são teor de biodiesel, pela adição incorreta do percentual estabelecido na legislação; ponto de fulgor, devido à contaminação com produtos mais leves, como a gasolina ou o etanol combustível; teor de enxofre, pela contaminação do óleo diesel B S-10 com o S-500 ou utilização de um óleo diesel com maior teor de enxofre do que o permitido pela ANP em municípios; e aspecto, por eventual contaminação, presença de água livre, ou ainda problemas no sistema de filtragem (BIOCOMBUSTÍVEIS, 2019).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Becker de 250 mL; Espátulas; Proveta de 1000 mL; Proveta de 100 mL com boca e tampa esmerilhada; Densímetros de vidro para petróleos e derivados, escala 0,800-0,850 g/mL e 0,850-0,900 g/mL com resolução de

0,0005 g/mL; Termômetro de imersão total, Tipo “1” aprovado pelo INMETRO segundo a Portaria nº 71 de 28 de abril de 2003, com escala de -10°C a 50°C e resoluções de 0,2°C ou 0,5°C; Tabelas (1 e 2) de correção de densidades e volumes para os derivados de petróleo.

Equipamentos

Balança analítica com resolução 10^{-4} g; Condutivímetro; TAG; 899 Coulometer Karl Fischer; TAG para determinar o Ponto de Fulgor.modelo.

Métodos analíticos no Diesel S-10 e S-500

Para realizar o **Teste da Massa Específica** a 20°C, foi adicionada em proveta de 1 litro uma amostra, inseriu-se o densímetro limpo e seco na amostra, permitindo a flutuação livre sem tocar o fundo ou as paredes da proveta. Introduziu o termômetro. A coluna de mercúrio ficou totalmente imersa conforme mostrado na Figuras 1. Aguardou-se 5 minutos para que acontecesse a equalização de temperatura e realizou as leituras nas escalas do densímetro e do termômetro. As medidas foram realizadas para amostras de Diesel S-10 e Diesel -S-500.



Figura 1: Medição da Densidade do Diesel S-10.

Em seguida, consultou-se as tabelas de conversão das densidades do Diesel S-10 e Diesel S-500 (que normaliza a densidade para 20°C), disponíveis em (SINDIPETRÓLEO, 2015).

Na realização do **Teste de Aspecto e**

Cor, foi lavada a proveta com parte da amostra, descartou-se o conteúdo e preencheu-se novamente com a amostra, onde somente se faz a verificação visualmente do aspecto quanto à coloração e à presença de impurezas expressando os resultados.

Para realizar o **Teste da Condutividade**, imergiu-se a célula do condutivímetro (Figura 2) na amostra e movimentou-a ligeiramente, aguardando a estabilização da leitura. De acordo com a norma ASTM D2624 D4308 o valor mínimo permitido é de 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Figura 2: Condutivímetro Coulometer Karl Fischer. Medição do Diesel S-10 e S-500.

Para realizar o **Teste do Teor de Água**, foi usado o aparelho 899 Coulometer Karl Fischer para a medição do teor de água. Método: retira-se 10 mL de amostra do Diesel com uma seringa, coloca-se na balança tarada (Figura 3), em seguida injeta-se a amostra no aparelho, aguardando 8 segundos e em seguida pesando novamente a seringa para saber a massa de óleo que esteve na seringa para digitar no aparelho.

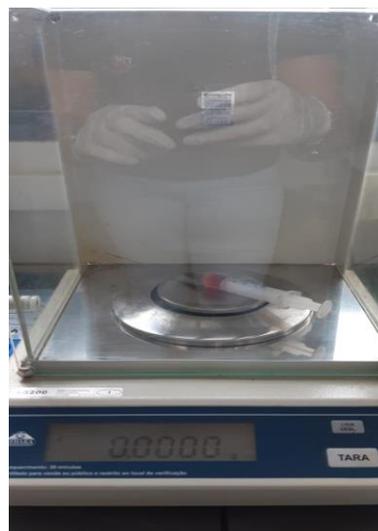


Figura 3: Balança para medição da massa de água no Diesel S-10 e S-500.

Método de Teste Padrão para determinação de água em Produtos Petrolíferos, Óleos Lubrificantes e Aditivos por Titulação Coulométrica Karl Fischer (Figura 4), onde o valor máximo permitido é 200,0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.



Figura 4: Aparelho 899 Coulometer Karl Fischer para a medição do teor de água.

Para realizar o **Teste do Ponto de Fulgor**, foram colocados 50 mL da amostra em proveta e adicionado no aparelho para medir o ponto de fulgor (Figura 5), e a cada minuto foi girada a chama piloto até atingir a temperatura do ponto de fulgor com um lampejo breve e a chama na sequência se apaga. De acordo com a norma NBR-7974 ASTM D56 o valor mínimo permitido é de 38,0°C.



Figura 5: TAG para determinar o Ponto de Fulgor do Diesel S-10 e S-500.

A metodologia aplicada nas referentes análises está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Metodologia aplicada das referentes análises no Diesel S-10 e S-500.

Característica	Método
Massa Específica (kg.m^{-3})	NBR-7148 D-1298
Aspecto	Visual
Cor	Visual
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ASTM D 2624 D 4308
Teor de Água (mg.kg^{-1})	ASTM D 6304
Ponto de Fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	NBR-7974 ASTM D 56

As especificações referentes as análises realizadas do Diesel S-10 estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Especificação das análises referentes ao Diesel S-10.

Característica	Especificação
Massa Específica (kg.m^{-3})	815,0 a 853,0
Aspecto	(1) LII

Cor	INAM (2)
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	mínimo 25
Teor de Água (mg.kg^{-1})	máximo 200
Ponto de Fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	mínimo 38

NOTAS: (1) LII – Límpido e Isento de Impurezas; (2) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada.

As especificações referentes as análises realizadas do Diesel S-500 estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Especificação das análises referentes ao Diesel S-500.

Característica	Especificação
Massa Específica (kg.m^{-3})	815,0 a 865,0
Aspecto	(1) LII
Cor	Vermelho (2)
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	mínimo 25
Teor de Água (mg.kg^{-1})	máximo 500
Ponto de Fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	mínimo 38

NOTAS: (1) LII – Límpido e Isento de Impurezas; (2) Cor Vermelho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Baseado nos resultados obtidos das análises e testes realizados na amostra de Diesel S-10, feitos de acordo com as normas e padrões da ANP e demais órgãos de regulamentação, foram obtidos os resultados descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Dados de especificação e resultados analíticos do Diesel S-10.

Característica	Resultados
----------------	------------

Massa Específica (kg.m ⁻³)	839,7
Aspecto	1
Cor	INAM
Condutividade (μS.cm ⁻¹)	182,0
Teor de Água (mg.kg ⁻¹)	124,8
Ponto de Fulgor (°C)	50,0

Como resultado, certificou-se que a amostra está dentro dos padrões de especificação aprovadas para a comercialização e uso.

Baseado nos resultados obtidos das análises e testes realizados na amostra de Diesel S-500, feitos de acordo com as normas e padrões da ANP e demais órgãos de regulamentação foram obtidos os resultados descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Dados de especificação e resultados analíticos do Diesel S-500.

Característica	Resultados
Massa Específica (kg.m ⁻³)	846,3
Aspecto	LII
Cor	Vermelho
Condutividade (μS.cm ⁻¹)	191,0
Teor de Água (mg.kg ⁻¹)	149,8
Ponto de Fulgor (°C)	40,0

Certificou-se, também, que a amostra está dentro dos padrões de especificação aprovadas para a comercialização e uso.

Conforme mostrado nas Figuras 7 e 8 tem-se amostras de Diesel S-10 e S-500 adulteradas, conforme relatado a seguir.

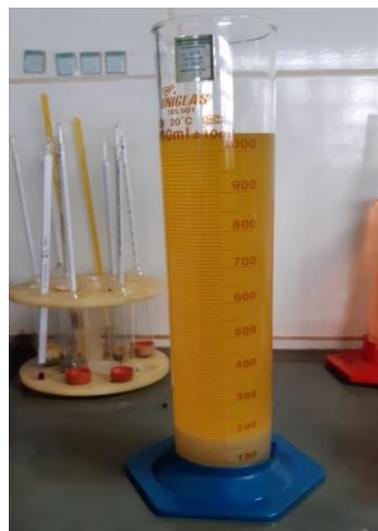


Figura 7: Imagem de amostra de Diesel S-10 adulterada.

Na Figura (8), tem-se a imagem de uma amostra de Diesel S-500 adulterada.



Figura 8: Amostra de Diesel S-500 adulterada.

Baseado nos resultados obtidos das análises e testes realizados na amostra de Diesel S-10, feitos de acordo com as normas e padrões da ANP e demais órgãos de regulamentação, certificou-se que a amostra 7 está fora dos padrões de especificação e reprovadas para a comercialização e uso, conforme os resultados descritos na Tabela 6. Verifica-se que a massa específica está dentro dos padrões. A cor INAM: significa de incolor a amarelada. A condutividade 284,0 μS.cm⁻¹ é cerca de 11 vezes maior do que o mínimo, assim como o teor de água 29 vezes maior que o regulamentado consistindo com o grande problema com a qualidade do Diesel analisado

e o ponto de fulgor 0,7 vezes maior do que o mínimo permitido.

Tabela 6: Resultados analíticos de uma amostra de Diesel S-10 adulterada.

Característica	Resultados
Massa Específica (kg.m ⁻³)	839,7
Aspecto	2
Cor	INAM
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	284,0
Teor de Água (mg.kg ⁻¹)	5818,2
Ponto de Fulgor (°C)	53,0

INAM: significa de incolor a amarelada.

Baseado nos resultados obtidos através das análises e testes realizados na amostra de Diesel S-500, feitos de acordo com as normas e padrões da ANP e demais órgãos de regulamentação, certificou-se que a amostra está fora dos padrões de especificação reprovadas para a venda e uso, conforme consta abaixo na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados analíticos de uma amostra de Diesel S-500 adulterada.

Característica	Resultados
Massa Específica (kg.m ⁻³)	835,7
Aspecto	2
Cor	VERMELHO
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	1147,0
Teor de Água (mg.kg ⁻¹)	510,0
Ponto de Fulgor (°C)	30,0

A massa específica está dentro do padrão, a cor vermelho é típica do Diesel S-500; a condutividade é 2,3 vezes superior ao valor máximo; o teor de água é ligeiramente maior que o máximo permitido; o ponto de fulgor se adequa às especificações. Portanto a

amostra do Diesel S-500, possui adulteração quantificada, sobretudo, pela condutividade.

CONCLUSÃO

Este trabalho relatou algumas análises físico-químicas para determinar se houve a adulteração em combustíveis Diesel S-10 e S-500. A metodologia aplicada das referentes análises está apresentado na Tabela 1.

As especificações referentes as análises realizadas do Diesel S-10 foram apresentadas na Tabela 2 e as especificações referentes as análises realizadas do Diesel S-500 na Tabela 3.

Conforme os resultados nas Tabelas (4 e 5) duas amostras de Diesel S-10 e Diesel S-500 estavam dentro das normalidades exigidas pela legislação.

Já as amostras com resultados descritos nas Tabelas 6 e 7 encontravam-se fora de especificação, com a amostra Diesel S-10, turva e com elevada presença de água apresentou grande condutividade. O mesmo aconteceu com o Diesel S-500 em termos de condutividade.

Com base nos dados apresentados neste trabalho, fica evidente a importância do monitoramento de combustíveis, pois um combustível adulterado pode causar danos ao óleo diesel ocorrendo a oxidação mais rápida do combustível e formação de depósitos nos motores, principalmente nos filtros, acarretando falhas de funcionamento, perda de desempenho e até parada total do motor.

REFERÊNCIAS

- ANP, (2013). Resolução nº50, de 23.12.2013 – DOU 24.12.2013. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ramp-50--2013>. Acesso em: 14 nov 2022.
- BIOCOMBUSTÍVEIS, (2019). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>. Acesso em: 05 nov. 2022.
- FUNASA. (2004). Manual de construção de poços tubulares profundos. FUNASA - Fundação Nacional de Saúde.

- KANAUIA, P. K.; SINGH, D.; TRIPATHI, D.; KONATHALA, L. N. S.; SARAN, S.; CHAUHAN, R. K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M. O.; (2015). Characterization and identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter, Anal. Lett.
- OLIVEIRA, G. R., (2018). Adulteração em Combustíveis Automotivos: Uma revisão sistemática. Universidade Federal do Rio Grande do Norte CCET - Centro de Ciências Exatas e da Terra IQ - Instituto de Química ITEN - Laboratório de Tecnologias Energéticas. Natal.
- SINDIPETRÓLEO, (2015). Testes de qualidade; TABELAS DE CONVERSÕES DE PRODUTOS; Disponível em: <http://www.sindipetroleo.com.br>. Acesso em: 10 nov. 2022.
- TESTA, S. M. & WINGARDNER, D. L (2000). Restoration of contaminated aquifers: petroleum hydrocarbons and organics compounds. CRC Press, 2nd ed., p. 446.