



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CCET - CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
IQ - INSTITUTO DE QUÍMICA
LTEN - LABORATÓRIO DE TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS

LUCAS GUILHERME ROCHA DE OLIVEIRA

**ADULTERAÇÃO EM COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS:
UMA REVISÃO SISTEMÁTICA**

NATAL/RN

2018

LUCAS GUILHERME ROCHA DE OLIVEIRA

**ADULTERAÇÃO EM COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS:
UMA REVISÃO SISTEMÁTICA**

Trabalho de conclusão de curso como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de bacharel em Química do Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientadora: Prof^a. Dra. Luciene da Silva Santos

NATAL/RN

2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Oliveira, Lucas Guilherme Rocha de.

Adulteração em combustíveis automotivos: uma revisão sistemática / Lucas Guilherme Rocha de Oliveira. - 2019.
60 f.: il.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Natal, RN, 2018.

Orientador: Prof.^ª Dr.^ª Luciene da Silva Santos.

1. Combustíveis - Monografia. 2. Adulteração - Monografia. 3. Monitoramento - Monografia. 4. Detecção - Monografia. I. Santos, Luciene da Silva. II. Título.

LUCAS GUILHERME ROCHA DE OLIVEIRA

**ADULTERAÇÃO EM COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS:
UMA REVISÃO SISTEMÁTICA**

Trabalho de conclusão de curso como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de bacharel em Química do Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, submetido à aprovação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Aprovado em: ___/___/_____

*Orientadora: Prof.^a Dra. Luciene da Silva Santos
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Orientadora*

*Prof.^a Dra. Tatiana de Campos Bicudo
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Membro*

*Me. Keverson Gomes de Oliveira
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Membro*

Natal, 19 de dezembro de 2018

*A todos que acreditaram e auxiliaram na minha caminhada.
Em especial, minha mãe, Sandra, e meu pai, Erivan,
por todo apoio, confiança e paciência.*

A vocês, dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Senhor da minha vida, por sempre ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

A toda minha família e, em especial, aos meus pais, Erivan Medeiros e Sandra Rocha, por todo carinho, paciência, amor e por terem acreditado em mim, pessoas que me deram a vida e o dom do estudar.

A minha orientadora, Prof.^a Dra. Luciene da Silva Santos, por todas as maneiras pertinentes que contribuiu para todas as etapas do meu curso, pelo conhecimento transmitido e por sempre me ensinar, aconselhar, incentivar, e encorajando a concluir o curso.

Aos meus amigos, que me incentivaram e ajudaram a alcançar essa importante conquista.

Expresso meus sinceros agradecimentos a todos os companheiros do Laboratório de Tecnologias Energéticas (LTEN), pelo convívio e por todos os ensinamentos passados, em especial a Anne Beatriz, Heloíse Medeiros e Felipe Lucena.

Sou grato a todos os dedicados professores do IQ-UFRN, por todas as valiosas contribuições que nos passaram ao exercerem suas funções. Ao IQ/CCET pelas infraestruturas cedidas para tal pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

*“O cientista não estuda a natureza porque ela é útil;
ele a estuda porque se deleita nela, e se deleita nela porque ela é bela.
Se a natureza não fosse bela, não valeria a pena ser conhecida,
e se não valesse a pena ser conhecida, a vida não valeria a pena ser vivida.”*

(Henry Poincaré)

RESUMO

Os combustíveis derivados de petróleo requerem alta qualidade de suas propriedades físico-químicas para serem utilizados, no Brasil a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é a responsável pela normatização do uso de combustíveis. Entretanto, por diversas vezes esses combustíveis são adulterados diminuindo a qualidade do produto e com isso um grande desafio atual é a detecção de adulteração em combustíveis, pois de um modo geral ocorre a adição de compostos que já estão contidos nos próprios combustíveis, seja gasolina ou diesel, ou adulterantes que em suas constituições químicas possuam semelhanças com àqueles. Pode acontecer durante os vários processos de transporte e condicionamento que vai da refinaria até ao consumidor final, essa adulteração ocorre com a adição de produtos de baixo custo, visando aumentos na margem de lucro para os distribuidores e postos de combustíveis. A adulteração resulta em problemas para os consumidores finais, um combustível adulterado causa prejuízos econômicos e até problemas ao meio ambiente, portanto é necessário que haja métodos com alta eficiência e velocidade para identificar e quantificar as adulterações. Muitas análises de propriedades físico-químicas são realizadas, assim como métodos de espectroscopia e cromatografia, para determinar variações nas composições, esses são alguns requisitos para conformidade com ANP. Quanto mais adicionar métodos, mais fácil será para a detecção. Neste trabalho, o objetivo é organizar algumas referências sobre o tema, dando ênfase na identificação e melhora nos métodos, com discussão de métodos físico-químicos, cromatográficos e espectroscópicos na caracterização de diesel e gasolina.

Palavras-chaves: Adulteração, Combustíveis, Gasolina, Diesel, Métodos, Detecção, ANP, Propriedades físico-químicas, Espectroscopia, Cromatografia.

ABSTRACT

Petroleum-derived fuels require high quality of their physico-chemical properties to be used, in Brazil the Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) is responsible for regulating the use of fuels. However, these fuels are adulterated several times, decreasing the quality of the product and a big challenge current is the detection of adulteration in fuels, because in general there is the addition of compounds that are already contained in the fuels, in gasoline or diesel. It can happen during the various transportation and packaging processes that go from the refinery to the final consumer, this adulteration occurs with the addition of low cost products, aiming for increases in profit margin for distributors and fuel stations. The adulteration results in problems for the final consumers, an adulterated fuel causes economic damages and even problems to the environment, therefore it is necessary that there exist methods with high efficiency and quickness to identify and quantify the adulterations. Many analyzes of physicochemical properties are performed, as well as methods of spectroscopy and chromatography, to determine variations in the compositions, these are some requirements for compliance with ANP. The more add methods, easier it will be to detect. In this work the main focus is to organize some references on the subject, emphasizing the identification and improvement of the methods, with discussion of physico-chemical, chromatographic and spectroscopic methods in diesel and gasoline characterization.

Keywords: Adulteration, Fuels, Gasoline, Diesel, Methods, Detection, ANP, Physical-Chemical Properties, Spectroscopy, Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais bases de dados utilizadas.....	37
Figura 2. Reagentes utilizados	38
Figura 3. Misturas obtidas na primeira etapa, com suas respectivas cores	40
Figura 4. Misturas obtidas na segunda etapa, com suas respectivas cores.....	40
Figura 5. Viscodensímetro Stabinger SVM 3000 (Anton Paar).....	41
Figura 6. Ponto de entupimento de filtro a frio AFP-102 (Tanaka)	42
Figura 7. Unidade automática de Destilação ADU 4+ (Petrotest).....	43
Figura 8. Aparelho portátil da NIR Rocket (ARCOptix).....	44
Figura 9. Aparelho FTIR-HATR IRAffinity-1 (Shimadzu)	45
Figura 10. Colorímetro manual Seta-Lovibond (STANHOPE-SETA)	46
Figura 11. Refratômetro Abbe digital de bancada Q767BD	46
Figura 12. Gases poluentes saindo pelo escape de carro.....	17
Figura 13. Principais prejuízos da adulteração nos motores	20
Figura 14. Métodos mais importantes para o monitoramento.....	23
Figura 15. Resultados obtidos para viscosidade cinemática	47
Figura 16. Resultados obtidos para densidade	48
Figura 17. Resultados obtidos para ponto de entupimento	49
Figura 18. Resultados obtidos para destilação.....	50
Figura 19. Resultados obtidos para o FTIR.....	51
Figura 20. Resultados obtidos para o NIR	52
Figura 21. Resultados obtidos para cor ASTM.....	53
Figura 22. Resultados obtidos para índice de refração	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição das misturas preparadas na primeira parte do experimento ...	39
Tabela 2. Descrição das misturas preparadas na segunda parte do experimento ...	40
Tabela 3. Regiões espectrais no infravermelho	44
Tabela 4. Derivados com respectivos intervalos no número de carbonos e ponto de ebulição.....	19

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Análises físico-químicas realizadas para caracterização dos combustíveis e suas normas ASTM.....	41
Quadro 2. Principais métodos físico-químicos para monitor adulteração de combustíveis automotivos, com respectivas normas ASTM.....	24
Quadro 3. Principais métodos cromatográficos para monitor adulteração de combustíveis automotivos, com respectivas normas ASTM.....	27
Quadro 4. Principais métodos espectroscópicos para monitor adulteração de combustíveis automotivos,	30
Quadro 5. Outros métodos para caracterização de combustíveis automotivos, com respectivas normas ASTM	36

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

APN – Aromáticos polinucleares

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno

CG (GC) – Cromatografia Gasosa

CGxCG – Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

CLAE (HPLC) - Cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)

CO – Monóxido de Carbono

CQ – Controle de Qualidade

C_x – Faixa de Carbono

DIC (FID) – Detector de Ionização de Chama

DPR (RSD) – Desvio Padrão Relativo (*Relative Standard Deviation*)

EM (MS) – Espectroscopia de Massa (*Mass Spectrometry*)

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho distante com transformada de Fourier

GQ – Garantia de Qualidade

MON – Método Motor (*Motor Octane Number*)

NIR – Espectroscopia de Infravermelho próximo com transformada de Fourier

R² – R quadrado

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RON – Método Pesquisa (*Research Octane Number*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 PROBLEMAS AMBIENTAIS	17
3.2 ADULTERAÇÃO EM COMBUSTÍVEIS	20
3.2.1 Detecção de adulteração em combustíveis automotivos	21
3.2.2 Garantia e controle de qualidade	22
3.3 MÉTODOS PARA MONITORAMENTO DE ADULTERAÇÕES	24
3.3.1 Métodos físico-químicos	24
3.3.2 Métodos cromatográficos	27
3.3.3 Métodos espectroscópicos	30
3.3.4 Outros métodos	36
4 METODOLOGIA	37
4.1 METODOLOGIA TEÓRICA	37
4.2 METODOLOGIA PRÁTICA	38
4.2.1 Reagentes	38
4.2.2 Equipamentos	38
4.2.3 Preparativos com amostras de S10B8	39
4.2.4 Elaboração das misturas de diesel S10B8 com os adulterantes	39
4.2.5 Caracterizações físico-químicas	41
4.2.6 Caracterizações espectroscópicas	44
4.2.7 Outras análises	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 VISCOSIDADE/5.2 DENSIDADE	47
5.3 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO	49
5.4 DESTILAÇÃO	50
5.5 FTIR / 5.6 NIR	51
5.7 Cor ASTM / 5.8 ÍNDICE DE REFRAÇÃO	53
6 CONCLUSÃO	54
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1 INTRODUÇÃO

Através de um completo refino do petróleo, origina-se alguns produtos derivados do óleo cru, tais como: Óleo diesel, querosene, gasolina, GLP. Todos esses produtos são obtidos por destilação e diferem-se em seus respectivos pontos de ebulição ^[1]. Como principal exemplo, pode-se destacar o óleo diesel, o qual é o combustível com maior consumo no Brasil (no setor de transportes rodoviários, vem liderando o ranking do consumo de combustíveis, em 2014 tinha aproximadamente 47%), empregado com alta frequência neste setor tanto de cargas quanto de passageiros, também é utilizado no setor agrícola, e logo após a 2ª guerra mundial foi aplicado em navios e caminhões, contudo esse uso excessivo ocasiona diversos problemas ambientais ^{[2],[3]}.

Hodiernamente, em todo o mundo há um aumento no consumo dos combustíveis e energia, sendo assim há um enfoque em reduzir o aquecimento global e conseqüentemente diminuir a poluição ambiental, com isso em mente, torna-se viável uma maior busca por novas formas de se produzir energia com combustíveis renováveis ^[4]. A partir de então, entra em cena os biocombustíveis, em especial o biodiesel, por ser uma fonte capaz de gerar energia proveniente de fontes renováveis, com o intuito de reduzir emissões de substâncias prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente ao queimar o diesel ^[5]. Interpreta-se o biodiesel como “um combustível biodegradável, derivado de óleos vegetais e de gorduras animais, que estimulado por um catalisador reage com o álcool ou com o metanol”. Para se utilizar o biodiesel, a ANP sanciona leis para normatização e proporção obrigatória ao adicionar biodiesel em diesel, essa mesma agência também faz o monitoramento da entrada desses combustíveis no mercado. De acordo com o Ministério de Minas e Energia, o aumento dessa mistura obrigatória de biodiesel em diesel, que atualmente é de 10% (prováveis 11% em março de 2019) vem sendo debatida com frequência depois da greve dos caminhoneiros em maio de 2018, estabelecendo uma crise, pois uma parcial adição de combustível sustentável ao diesel fóssil acarreta em vários benefícios ambientais e sociais para o país ^[6].

Porém, para incentivar a produção e utilização de biodiesel acaba ocorrendo várias isenções fiscais, facilitando assim adulterações nas misturas. A adulteração em combustíveis vem sendo observada com alta frequência no cenário brasileiro, entretanto as ações de monitoramento da qualidade por parte da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) não vem surtindo efeito. Tal adulteração nada mais é do que adições de produtos de menor custo ao diesel comercial, visando um enriquecimento ilícito.

Com o grande consumo de diesel no Brasil e do quão fácil pode ocorrer adulteração, faz-se indispensável que ocorra o desenvolvimento de novos métodos para quantificar e detectar os possíveis adulterantes, com o intuito de facilitar as ações de monitoramento, e para que ocorra uma fiscalização de maior precisão [7]. Alguns dados da literatura informam que diversas e distintas técnicas de análises têm sido empregadas com a intenção de identificar adulterantes nessas misturas e também de quantificar biodiesel em diesel. Diante desse viés, o presente trabalho objetivou efetuar um breve levantamento do estado da arte para identificar as principais ferramentas e aplicações na identificação de adulteração em diesel, visto que esse procedimento vem sendo executado frequentemente, fato esse que é a principal justificativa do presente trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho visa desenvolver um *review* de publicações acerca do que vem sendo produzido nos últimos anos com relação à adulteração de combustíveis, identificando nas abordagens quais os métodos analíticos e as metodologias capazes de detectar e quantificar a adulteração, para isso baseando-se em métodos físico-químicos, espectroscópicos, cromatográficos, entre outros.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar misturas de diesel S10B8 com adulterantes (óleo lubrificante automotivo e querosene);
- Caracterizar o diesel S10B8 de acordo com as propriedades físico-químicas utilizando normas ASTM definidas pela ANP, tais como viscosidade, densidade, ponto de entupimento de filtro a frio e destilação atmosférica;
- Caracterizar as amostras por técnicas de espectroscopia vibracional, FTIR e NIR;
- Avaliar a aplicabilidade dessas técnicas para determinar a adulteração em combustíveis.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PROBLEMAS AMBIENTAIS

A adulteração e sua conseqüente poluição ambiental através dos dutos de escapamentos dos carros, acaba-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 que causam chuva-ácida, contaminação da fauna e flora, que ao serem inaladas por seres humanos, geram riscos à saúde [8]. Essa 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 partidos com o lubrificante dentro do cilindro, e essa parte não é queimada sendo expelida pelo escape [9].

Figura 1. Gases poluentes saindo pelo escape de carro



Fonte: Ruff

Toda essa preocupação ambiental vem atraindo a atenção de cientistas ambientais a realizarem diversas pesquisas nesta área. Com o relaxamento das preocupações ambientais devido ao agravamento da poluição do ar e à emissão de gases do efeito estufa resultou na aplicação de padrões de emissão para o setor de transporte. Existem normas regulatórias aplicadas pelos governos que progrediram rigorosamente em vista do aumento dos níveis de poluição do ar e de ter ajudado colocando ordens. Isso resulta no aumento nos preços dos combustíveis e também nos custos de veículos devido à melhoria na tecnologia. Os fabricantes de veículos são obrigados a aplicar medidas regulatórias e cumprir as emissões permitidas.

Mesmo com todas essas tentativas, a qualidade do ar ainda não é a ideal, pois diversos motivos como estradas inadequadas, leis de trânsito inadequadas, o tráfego

congestionado e, em particular, a adulteração do combustível contribuem para o agravamento da qualidade do ar.

A adulteração de combustível é um fator significativo que contribui para a deterioração da qualidade do ar, que vem sendo notada pelas autoridades. Os filtros de partículas contidos nos carros também atuam como conversores catalíticos, controlando as emissões nos motores de combustão interna movidos a gasolina ou diesel, convertendo os gases e deixando-os menos tóxicos, regenerar esse catalisador é de extrema importância, pois ele remove as fuligens que restam da queima do combustível.

As emissões tóxicas na forma de hidrocarbonetos, dependem principalmente da composição do combustível e do desempenho do catalisador. Normalmente, o querosene apresenta um intervalo no ponto de ebulição de 145°C-300°C, que é superior ao intervalo de ebulição da gasolina. Consequentemente, se a gasolina é adulterada com querosene, é mais difícil queimar o querosene dentro do motor, levando a um aumento nas emissões de hidrocarbonetos, CO e material particulado.

Se acontecer uma grande adulteração com querosene, a qualidade da octanagem fica abaixo do requisito de octanas para os motores, acarretando na detonação do motor. Por outro lado, em um cenário onde a gasolina é adulterada com diesel em níveis menores, os mesmos efeitos gerais são observados, no entanto, se os níveis de adulteração são maiores, um aumento significativo de hidrocarbonetos, CO e material particulado também é notado. Além disso, se a gasolina tiver adulterantes com intervalos de pontos de ebulição idênticos (incluindo os solventes industriais), as especificações são geralmente atendidas e nenhum comprometimento maior na dirigibilidade do veículo é observado. Se a quantidade de tolueno e xilenos for grande, haverá um aumento nas emissões de hidrocarbonetos, CO e NO_x, além dos níveis significativamente altos de benzeno ^[10,11].

De acordo com o governo Brasileiro, o limite permitido de mistura de etanol anidro na gasolina é de 27% (v/v). Em comparação com a gasolina, o etanol tem menos energia por unidade de volume, como resultado a economia de combustível é reduzida; a presença de etanol na gasolina também pode ser benéfica, já que o etanol é um combustível de alta octanagem e atua como um potenciador. A excessiva concentração de etanol (agindo como adulterante) na gasolina acarreta no aumento nas emissões de CO.

Por ser higroscópica, a gasolina misturada com etanol é suscetível à umidade, a qual cria problemas no funcionamento do motor, corrosão do tanque de combustível e componentes internos do motor [12]. Essas informações podem ser compreendidas através da tabela 4.

Tabela 1. Derivados com respectivos intervalos no número de carbonos e ponto de ebulição

Derivados do óleo cru	Ponto de ebulição e número de carbonos
Diesel	180 °C-380 °C (C ₁₁ -C ₂₀)
Gasolina	30 °C-225 °C (C ₅ -C ₁₂)
OLA	>400 °C (C ₂₅ -C ₅₀)
Querosene	140 °C-320 °C (C ₉ -C ₁₆)

Fonte: Autor, 2018

Abordagens analíticas eficientes com conclusões fiéis são de extrema importância para combater tal adulteração. A química analítica com suas ferramentas oferecem informações discretas de medidas que variam de grande volume de até nível molecular. Vale ressaltar que as normas regulamentadoras, incluindo os métodos de testes, são necessárias para garantir a conformidade com as especificações estabelecidas por agências como a ANP no Brasil. Neste contexto, o teste em combustíveis com métodos padrões tem como objetivo avaliar possíveis desvios na sua qualidade. Porém, com a falta de métodos para detectar adulteração nos combustíveis, esses métodos são praticados para assegurar a conformidade com as normas regulamentares das agências.

Sob essas circunstâncias, a disponibilidade de várias técnicas analíticas é extremamente vantajosa para a detecção da adulteração em combustíveis. Seria benéfico ter informações organizadas sobre uma série de procedimentos analíticos sendo adotados atualmente para a caracterização do combustível e seu uso prolongado para a detecção de adulterantes. Em termos gerais, a caracterização é realizada dentro de dois grandes grupos dominantes: métodos físico-químicos e cromatográficos/espectroscópicos dos quais alguns foram revistos neste trabalho.

3.2 ADULTERAÇÃO EM COMBUSTÍVEIS

Conceitua-se a adulteração como uma adição ilícita de qualquer substância anormal à composição padrão dos combustíveis, na qual diferem do que é normatizado pela ANP, em qualquer produto que conduz à não conformidade com a especificação padrão. No Brasil essa prática ainda é comum, principalmente nos combustíveis automotivos, fato esse que provoca a diminuição na qualidade da gasolina e diesel. Essa prática é bastante prejudicial para o desempenho completo do motor, como consequência pode danificar as peças, outro fator que vale ressaltar é do quão danoso a adulteração é com o meio ambiente, pois aumenta as emissões de gases que escapam para o meio ambiente em si, os quais são nocivos também aos seres humanos.

Figura 2. Principais prejuízos da adulteração nos motores



Fonte: ANP, adaptada

A adulteração de combustíveis automotivos a base de petróleo não é apenas um problema no Brasil, mas sim uma séria preocupação global, pois um outro fator é o alto impacto negativo no desenvolvimento econômico e nos tributos do governo de países em desenvolvimento, sendo um parâmetro importante para fazer uma avaliação da saúde pública e do meio ambiente desses países [13].

Visando as especificações de certo produto final, cada adulterante de combustível é selecionado através de vários critérios. Em um cenário lucrativo, por exemplo, a menor diferença entre o preço do combustível e o preço do adulterante se torna um benefício financeiro. Outro padrão é do quão os adulterantes mais baratos estão disponíveis, já que na maioria dos casos, produtos químicos e solventes

orgânicos de baixo valor que vêm do refino do petróleo são os que mais satisfazem as especificações e requisitos para se tornarem adulterantes dos combustíveis.

Pode-se citar como principais adulterantes da gasolina, etanol, lubrificantes, tiners, aromáticos (BTEX's), solventes com preços baixos (pentano, hexano), além de querosene e nafta [14,15]. Já com o diesel, até mesmo o querosene doméstico é utilizado para adulteração [16], devido a uma sobreposição de hidrocarbonetos (C₆-C₁₆ diesel com C₉-C₁₆ querosene). Outros frequentes adulterantes do diesel são óleos residuais, seja de fritura de cozinha ou de lubrificantes automotivos, e também o biodiesel proveniente de sementes comestíveis e não comestíveis (milho, algodão, soja, etc.) [7,17].

3.2.1 Detecção de adulteração em combustíveis automotivos

A alta complexidade presente na composição dos combustíveis automotivos com adulterantes leva a um cenário de difícil execução onde a conformidade e aplicação das normas padrão geralmente não se tornam fáceis. Por ter várias implicações, a pesquisa da adulteração de combustível é amplamente realizada por um grande número de cientistas e pesquisadores. Os métodos padrão amplamente adotados e aceitos são: ASTM, ISO e EN, nos quais abraçam uma diversidade de propriedades para testes nos derivados de petróleo, incluindo os combustíveis automotivos.

Nenhum teste é especificamente projetado para medir a adulteração dos derivados de petróleo, embora a maioria desses métodos seja igualmente aplicável para inspecionar a adulteração de gasolina e diesel.

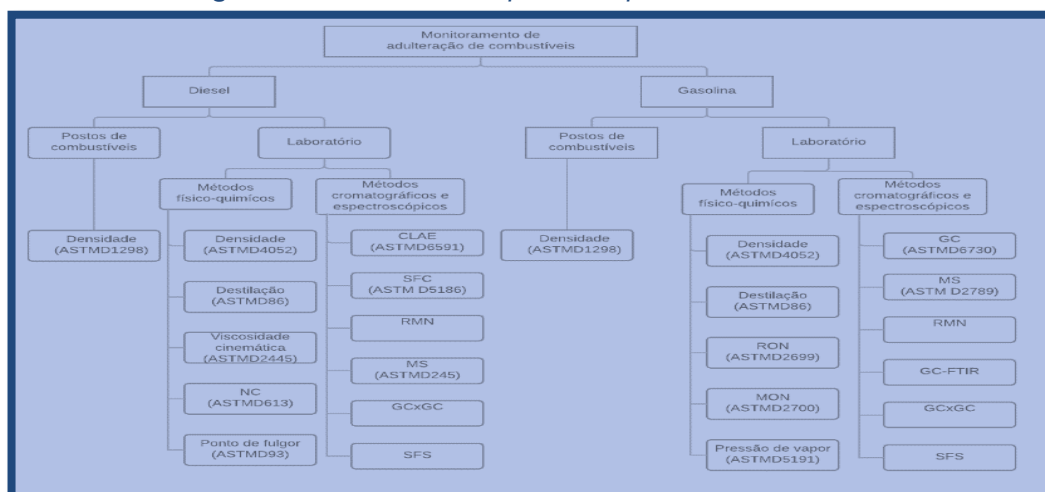
3.2.2 Garantia e controle de qualidade

Os procedimentos 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 efetuada antes do destino final com seu determinado uso.

Em acordo com as normas aplicáveis exigidas, várias normas, protocolos, métodos desenvolvidos em laboratórios não padronizados vem sendo usado na indústria. No setor petrolífero, o CQ do diesel acabado, por exemplo, tem que estar de acordo com as normas ASTM D975 e EN 590 para a qual diferentes países as adotaram. Os principais critérios de acordo com este padrão envolvem a determinação do número de cetano por ASTM D613 e ISO 5165, EN 16444, EN 15195. Além disso, para adquirir o índice de cetano, utiliza-se a ASTM D976 e ISO 4264. Da mesma forma, testes específicos relacionados à densidade ISO 12185 e ISO 3675, viscosidade cinemática ASTM D445 e ISO 3104, aromaticidade/HAPs ASTM D1319 e EN 12916, teor de enxofre ISO 20846, ponto de fulgor ASTM D93 e ISO 2719 além de vários outros. Análises intermediárias para verificar a qualidade dos combustíveis (CQ de gasolina e diesel) são realizadas no próprio local -em postos de combustíveis- através da medição de densidade pelo método hidrômetro ASTM D1298. Da mesma forma, fora do local (em laboratório) a medição da densidade para gasolina e diesel é amplamente praticada pelo medidor de densidade digital, através do método ASTM D4052.

Na área de testes de 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 programas de testes de proficiência 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. Um esboço dos métodos mais importantes usados no CQ da gasolina e do diesel é fornecido na figura a seguir.

Figura 3. Métodos mais importantes para o monitoramento



A ASTM D5580 é um método padrão utilizado para a determinação de aromáticos totais na gasolina, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, juntamente com C₉ e aromáticos mais pesados. Com o uso de quantidades admissíveis de etanol na gasolina, a estimativa de RON/MON usando ASTM D2699 e ASTM D2700 tolera a presença de etanol em até 25%. Já a ASTM D4815 é usada para determinar o total de álcoois na gasolina enquanto a ASTM D6730 é usada para analisar quanto de hidrocarbonetos em uma coluna capilar de 100m, dá a determinação quantitativa de hidrocarbonetos individuais com fatores de resposta relativos e também fornece informações sobre vários compostos orgânicos oxigenados.

3.3 MÉTODOS PARA MONITORAMENTO DE ADULTERAÇÕES

3.3.1 Métodos físico-químicos

Como exemplos dos principais métodos físico-químicos pode-se citar: Destilação, MON (método motor), RON (método pesquisa), densidade, pressão de vapor. Esses métodos podem ser usados para detectar a adulteração em combustíveis (gasolina e diesel) e também podem fornecer uma análise primária de possíveis evidências de adulteração.

Quadro 1. Principais métodos físico-químicos para monitor adulteração de combustíveis automotivos, com respectivas normas ASTM

Métodos (normas)	Aplicado à Gasolina e/ou Diesel
Destilação (ASTM D86)	G(✓) D(✓)
MON (ASTM D2700)	G(✓) D(X)
RON (ASTM D2699)	G(✓) D(X)
Densidade (ASTM D1298/ASTM D4052)	G(✓) D(✓)
Pressão de vapor (ASTM D5191/ASTM D6378)	G(✓) D(X)
Viscosidade cinemática (ASTM D445)	G(X) D(✓)
Ponto de fluidez (ASTM D5950/ASTM D5985)	G(X) D(✓)
Índice de cetano (ASTM D4737)	G(X) D(✓)
Número de cetano (ASTM D613)	G(X) D(✓)
Ponto de fulgor (ASTM D93)	G(X) D(✓)

A densidade é estimada por unidade de volume do combustível medido a 15 °C. Independentemente dos processos a partir dos quais a gasolina ou diesel são obtidos, realizar a medição dessa propriedade resulta em padronizar a distribuição de hidrocarbonetos nas amostras. De forma semelhante, a destilação atmosférica dos combustíveis (ASTM D86) em uma unidade de destilação (escala laboratorial) determina quantitativamente as características no intervalo de ebulição específico. A comparação desse intervalo de ebulição fornece informações sobre a composição e

propriedades dos componentes presentes nas amostras puras e também nas adulteradas [1,18].

Outra propriedade importante, o número de octanagem depende da composição química da gasolina que fica abaixo da exigência de octanas do motor no caso de qualquer adulteração, de maneira semelhante, se a pressão de vapor apresentar alguma variação também pode indicar que a amostra está contaminada por adulterantes voláteis ou não voláteis [18]. Entre os primeiros relatos, Babitz et al. relataram a determinação de adulteração na gasolina do motor, e teve como adulterante o querosene [19]. Oliveira et al. descreveram um procedimento baseado no reconhecimento de padrões multivariado e adulteração de gasolina com etanol. Os dados de entrada foram fornecidos a partir de curvas de destilação, enquanto a densidade e o número de octanagem também foram medidos. Os autores alegaram que o modelo adotado forneceu resultados satisfatórios, mas também teve ênfase em ter confirmações adicionais de técnicas espectroscópicas e cromatográficas [12].

A avaliação da densidade, destilação e número de octanagem após variação da concentração de etanol na gasolina tem sido estudada. Dados de destilação atmosférica, número de octano, densidade e pressão de vapor variaram significativamente em amostras de combustíveis *premium* na Nigéria concluindo adulteração significativa quando comparados com os dados coletados de amostras não adulteradas [20]. Amostras de gasolina (comum e aditivada) em postos de combustíveis brasileiros foram analisadas por meio da estatística com métodos físico-químicos e de técnica multivariada. Os dados supostamente serviram como uma fonte importante para determinar a adulteração em outras amostras de gasolina no Brasil [21].

Outro estudo envolvendo análise multivariada para distinguir entre amostras de gasolina adulteradas e não adulteradas com 97% de precisão é relatado. Os autores defendem que o método desenvolvido tem uma vantagem em termos da possibilidade de estendê-lo diretamente à análise de rotina sem validação adicional [15].

Em um estudo separado, quatro classes distintas de adulteradores classificados como: oxigenadas, alifáticos leves, alifáticos pesados e aromáticos foram selecionados e a influência da pressão de vapor, densidade e curvas de destilação foram observadas [22].

No padrão similar, a adulteração do diesel é geralmente monitorada através da determinação de parâmetros físico-químicos importantes, tais como densidade, viscosidade cinemática, destilação, número de cetano e ponto de fulgor, etc. Com base na evidência preliminar de adulteração fornecida por esses testes, uma análise detalhada de componentes pode ser realizada. A viscosidade cinemática indica a magnitude das forças intermoleculares existentes dentro de uma amostra, o que implica que os solventes não polares e polares que exibem baixas e altas viscosidades, respectivamente, fornecem uma base para diferenciar entre combustível diesel adulterado e não adulterado [23]. Variações no número de cetano e ponto de fulgor no combustível diesel também indicam adulteração, uma vez que esses parâmetros dependem da composição química das amostras [1,24]. Querosene sendo um adulterante comum no diesel tem sido estudado extensivamente pelos pesquisadores.

Em mais um estudo, autores concluíram que a densidade não é um bom indicador de adulteração e destacou o papel da viscosidade cinemática na monitoração da adulteração do diesel com quantidades variáveis de querosene. Os resultados foram complementados com a medição da opacidade da emissão resultante dessas misturas indicando um nível de adulteração que varia entre 35-50%. O estudo, no entanto, parece inadequado com observações periféricas desprovidas de procedimento de validação [25]. Aleme et al. demonstrou que as curvas de destilação (ASTM D86) com calibração multivariada foram eficientes na predição de gravidade e viscosidade cinemática, independentemente da origem e do tipo de diesel. As similaridades nos resultados também foram mostradas para ASTM D4052 e D445 com replicatas, reprodutibilidade e alta confiança [26]. Em outro estudo, a viscosidade cinemática foi selecionada como base para determinar adulteração de diesel com querosene [23].

3.3.2 Métodos cromatográficos

Quadro 2. Principais métodos cromatográficos para monitor adulteração de combustíveis automotivos, com respectivas normas ASTM

Métodos (normas)	Aplicado à Gasolina e/ou Diesel
CLAE - fase reversa: Determinação de querosene	G(✓) D(X)
CLAE: Quantificação de triacilgliceróis no diesel	G(X) D(✓)
CFS: Conteúdo de aromático e APN (ASTM D5186)	G(X) D(✓)
CFS: Conteúdo de olefinas (ASTM D6550)	G(✓) D(X)
CLAE: Tipo de hidrocarbonetos aromáticos (ASTM D6591)	G(X) D(✓)
CGxCG	G(✓) D(✓)
CG: Hidrocarbonetos de C ₂ até C ₅ (ASTM D2427)	G(✓) D(X)
CG: Distribuição do intervalo de ebulição (ASTM D887)	G(✓) D(✓)
CG: Benzeno e tolueno (ASTM D3606/ASTM D6370)	G(✓) D(X)
CG: Éteres e álcoois de C ₁ até C ₄ (ASTM D4815)	G(✓) D(X)
CG: Tipos de hidrocarbonetos, Oxigenados (ASTM D6839, ASTM D6730)	G(✓) D(X)
CG: BTEX, C ₉ , aromáticos pesados e aromáticos totais (ASTM D5580)	G(✓) D(X)
CG: Conteúdo oxigenado (ASTM D5599)	G(✓) D(X)
CG: Compostos de enxofre (ASTM D5623)	G(✓) D(X)
CG: Teor de olefinas (ASTM D6296)	G(✓) D(X)

Com limitada aplicação na área de monitoramento de adulteração, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) oferece uma menor função na detecção de adulteração de gasolina. Métodos de CLAE têm sido relatados empregando cromatografia de fase reversa para a determinação de querosene como um adulterante em gasolina com detecção ultravioleta (UV). Os valores do DPR para gasolina, querosene, misturas sintéticas de gasolina e querosene foram relatados na faixa de 0,66%-4,36% [27]. No entanto, no monitoramento da adulteração do diesel, há

poucos relatos sobre os métodos de CLAE na identificação de adulterantes. Brandao et al. relataram a detecção de adulteração de diesel com óleos vegetais através de método baseado em CLAE baseado na quantificação de triacilgliceróis. O método utilizou coluna de fase reversa com detecção de UV [28].

A cromatografia gasosa (CG) é versátil, simples, eficiente e também uma poderosa técnica que tem sido bastante usada para avaliar adulteração em combustíveis. Essa técnica revela informações a nível molecular e os resultados são claros, especialmente para a gasolina. Analisadores de hidrocarbonetos detalhados (AHD) são amplamente utilizados para a gasolina. O detector mais popular utilizado é universal e altamente sensível para os hidrocarbonetos, chamado detector de ionização de chama (DIC) [29]. Wiedemann et al. relataram uma análise estatística multivariada em amostras de gasolina contaminadas com adulterantes e registraram parâmetros físico-químicos, além da análise composicional exata das amostras através da CG [30].

A detecção de adulteração de solvente na gasolina é difícil devido à possibilidade de sua presença prévia, entretanto, sua existência desproporcional pode ser facilmente monitorada através do CG-DIC [31]. A CG-AHD foi projetada para a separação de compostos de gasolina com precisão de até C₉ em frações de hidrocarbonetos de sequência direta usando uma única coluna capilar de 100m de comprimento [32]. A análise detalhada por componentes de um grande número de amostras de gasolina no Brasil foi relatada usando CG-DIC equipado com AHD com os valores de DPR para os analitos estudados abaixo de 10% [33]. Da mesma forma, na Índia, a adulteração de gasolina com querosene também foi estudada e relatada usando CG-AHD [34].

Apesar da disponibilidade de um grande número de relatos na literatura, a avaliação da adulteração de gasolina por meio de CG não é uma tarefa trivial. Nos últimos anos, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CGxCG) demonstrou possuir um enorme potencial para investigar misturas complexas, como os derivados de petróleo. Revelou-se como uma ferramenta eficiente devido à sua melhor resolução e, portanto, visto como uma alternativa promissora a CG [35]. O CGxCG é popularmente utilizado para a caracterização de petróleo e derivados de petróleo, através de análises de tipo de grupo como BTEX, HAPs, hidrocarbonetos aromáticos totais, compostos heteroatômicos (nitrogênio, oxigênio e enxofre) nos

combustíveis derivados do petróleo e outros produtos [32,36]. Uma caracterização detalhada de amostras de gasolina adulteradas com querosene é relatada por GCxGC usando DIC. Experiências semelhantes também foram realizadas com amostras de gasolina adulteradas com solventes e outros adulterantes através de GCxGC, os autores também forneceram bons valores dos erros relativos, ou seja, variando entre -1,8 e +36,0 obtidos com diferentes proporções de mistura [37]. Um método analítico multivariado usando CGxCG com detector DIC foi proposto para quantificar o querosene em amostras de gasolina brasileira tipo C [35]. Os resultados da análise GCxGC de componentes aromáticos de gasolina e diesel foram relatados e comparados com CG-EM, os valores de R^2 para BTEX e outros aromáticos em amostras de gasolina também foram relatados na faixa de 0,9986-1,0000 com DPR menor que 2 para cada composto estudado [38]. Da forma similar, um método CGxCG-DIC tem sido relatado para a análise de misturas de diesel, biodiesel e diesel+biodiesel em condições típicas [39]. Em todos os métodos relacionados à separação CGxCG, um imenso volume de dados é gerado, o qual é gerenciado por meio de um *software* operacional. O desenvolvimento de métodos envolvendo seleção de modulação, processamento, e fases é essencial para a análise de combustível. Os métodos CGxCG fornecem um nível superior de informação em comparação com outros métodos da cromatografia, no entanto; a validação de procedimentos torna-se extremamente importante. Devido ao aumento da complexidade da fração de diesel devido à presença de maior número de isômeros de hidrocarbonetos de várias classes, os métodos cromatográficos são de pouca ajuda na determinação da composição e/ou adulteração. Também é evidente pela presença do baixo número de trabalhos na literatura desta área. A CGxCG, vem sendo uma ferramenta poderosa, tem sido amplamente utilizado para a detecção.

3.3.3 Métodos espectroscópicos

Quadro 3. Principais métodos espectroscópicos para monitorar adulteração de combustíveis automotivos, com respectivas normas ASTM

Métodos (normas)	Aplicado à Gasolina e/ou Diesel
Infravermelho: Avaliação de adulteração	G(✓) D(✓)
Raman: Adulteração de gasolina	G(✓) D(X)
Fototérmica	G(✓) D(X)
CG-FTIR: Oxigenados, tolueno, benzeno, C ₈ -C ₁₂ , aromáticos (ASTM D5986)	G(✓) D(X)
Fluorescência	G(✓) D(✓)
Emissão de chama	G(✓) D(✓)
CG-EM: Determinação de biodiesel em diesel	G(X) D(✓)
CG-EM: Identificação de solventes na gasolina	G(✓) D(X)
EM: Tolueno, benzeno e total de aromáticos (ASTM D5769)	G(✓) D(X)
EM: Tipos de hidrocarbonetos em combustíveis de petróleo (ASTM D2789)	G(✓) D(✓)
RMN: Conteúdo de Hidrogênio (ASTM D4808)	G(✓) D(✓)
RMN: Aromáticos	G(✓) D(X)
RMN: Tipos de hidrocarbonetos na gasolina	G(X) D(✓)

a) Espectroscopia infravermelho/Raman

A FTIR fornece informações valiosas do grupo funcional sobre a amostra. Foi demonstrado com sucesso que detecta a adulteração de gasolina e diesel. Um método para a determinação direta do benzeno em amostras de gasolina com base na injeção de fluxo FTIR é relatado com valores de DPR menores que 10% [40]. A análise multivariada envolvendo FTIR surgiu como um método sensível para detectar adulteração de gasolina. Vários métodos de classificação multivariada foram apresentados e comparados como parte da validação dos resultados [41]. Em vários casos, a região espectral do infravermelho próximo (NIR) foi escolhida [42,43]. Pereira et al. propuseram um método baseado em FTIR para adulteração de gasolina com a ajuda de análise multivariada. Os resultados indicaram discriminação distinta entre adulterantes com características próximas à da gasolina na concentração mínima de 8% [42].

A medição de adulterantes no diesel através do FTIR foi investigado por muitos pesquisadores. Diesel e sua mistura com biodiesel adulterados com óleo vegetal cru foram analisados por FTIR ^[44]. De Souza et al. Determinou a adulteração de diesel com lubrificantes automotivos residuais, utilizando ferramentas de análise de dados estatísticos. A faixa de adulterantes determinada pelo FTIR manteve-se dentro de 1,75%-30,0% ^[45]. A combinação de técnicas espectroscópicas vibracionais como FTIR e Raman combinadas com análise multivariada tem sido utilizada como uma ferramenta poderosa para a análise de combustíveis derivados de petróleo. Marinovic et al. desenvolveram um método analítico para avaliação de qualidade e monitoramento de adulteração de diesel através de espectroscopia Raman e infravermelho junto com métodos estatísticos. O estudo revelou importantes propriedades do diesel como viscosidade, densidade, número de cetano, recuperados da destilação, etc. ^[46]. FTIR também foi empregada para determinar o conteúdo de biodiesel (durante uma transesterificação) e outros adulterantes no diesel, como óleo lubrificante residual, óleo vegetal, óleo residual da cozinha, etc. Neste método, o teor de óleo e de biodiesel na mistura de diesel/biodiesel e óleo vegetal foram relatados com uma faixa de alta precisão de 95,32%-99,99% para diferente composição de combustível e adulterantes ^[47].

b) Espectroscopia de emissão/fluorescência

Neste tipo de análise espectroscópica, os espectros de emissão ou excitação são registrados e a concentração do analito é medida diretamente proporcional à intensidade da emissão. Envolve um feixe de luz que age como uma fonte que causa a excitação de moléculas para emitir luz visível. A medição geralmente envolve o registro do espectro de emissão pela varredura do monocromador de emissão, mantendo o monocromador de excitação fixo. Por outro lado, o espectro de excitação é obtido por varredura do monocromador de excitação mantendo constante o monocromador de emissão em um determinado comprimento de onda. No entanto, na varredura de fluorescência ou espectroscopia (SFS), ambos os monocromadores são escaneados simultaneamente levando a simplificação do espectro, reduzindo interferências e com a resolução aprimorada. O SFS é uma técnica eficiente para caracterizar derivados de petróleo, tais como combustíveis e lubrificantes [48]. Para estudos de adulteração, os combustíveis automotivos comerciais (tanto gasolina quanto diesel) foram analisados e quantificados para adulterantes com SFS. A linearidade de calibração foi entre 1%-90% v/v e a validade dos resultados foi assegurada. O LOD de 1% é suficientemente sensível para detectar o querosene como adulterante nestes combustíveis [49].

Já a espectrofluorimetria de LED também foi demonstrada para a análise de biodiesel e óleo de cozinha residual não transesterificado no diesel. O LOD, R² e limite de quantificação (LQ) para biodiesel foram reportados como sendo 3%, 0,9962 e 9,9%, respectivamente. Da mesma forma, estes valores foram de 2%, 0,9872 e 7,9%, respectivamente, no óleo de cozinha residual [50]. A aplicação de espectroscopia de emissão de chama também foi demonstrada nesta área que usa a intensidade da luz emitida por uma chama, plasma e faísca em um determinado comprimento de onda. Paulo et al. classificou a adulteração de gasolina com diferentes adulterantes, como diluente, solvente de borracha, querosene e etanol, usando espectroscopia de emissão de chama juntamente com abordagem quimiométrica. Neste método, a classificação de amostras adulteradas com diferentes solventes é principalmente devido à distribuição de radicais durante a queima de amostras de gasolina [51].

c) Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa

A cromatografia gasosa em conjunto com a espectrometria de massa (CG-EM) também tem sido amplamente empregada para análises em nível molecular relacionadas aos derivados de petróleo. No contexto da adulteração, a quimiometria tem sido utilizada para identificar solventes na gasolina acoplada à CG-EM. Os autores alegaram identificar quais os solventes utilizados até em concentrações muito baixas ~2%, que foram destacados como o mérito nesse estudo [52]. Apesar de não estar relacionado diretamente com a adulteração, foi notificado um método para a classificação de diferentes amostras de gasolina com base no método RON e *headspace*-EM. A extração baseada no *headspace* foi proposta como um método eficaz para o controle de qualidade e parece ser uma abordagem promissora [53]. Já outro experimento que utilizou CG-EM para uma estimativa quantitativa de terc-butil metil éter e benzeno em gasolina é uma abordagem direta para monitoramento de adulteração [54]. Uma nova abordagem para controle de qualidade e verificação de adulteração para diesel, gasolina, biodiesel e outros destilados de petróleo tem sido proposta por Alberici et al. [55]. Outra aplicação é relatada para amostras de gasolina, querosene e diesel. Compostos aromáticos contendo nitrogênio foram detectados em suas formas protonadas e considerados "marcadores" para essa amostra. O estudo caracterizou claramente misturas de gasolina/diesel e gasolina/querosene com excelentes limites de detecção (LD) de respectivamente 1% e 10% (v/v) [56].

A determinação do teor em misturas de biodiesel-diesel foi investigada com múltiplas técnicas por vários grupos. Análises multivariadas das misturas biodiesel/diesel para prever sua composição foi realizada. Ao comparar essas abordagens analíticas o estudo relatou um erro médio de previsão em cerca de 12% [57]. Em um estudo separado, a determinação da origem do biodiesel em uma mistura de diesel/biodiesel por quantificação individual de ésteres de ácidos graxos em querosene e diesel foi comparada através de CG. O estudo também investigou a classificação do tipo de grupo de hidrocarbonetos com estas técnicas e a comparação com ASTM D2425 foi feita. Embora poucas informações sobre os valores analíticos de mérito tenham sido fornecidas, os erros relativos de classes de hidrocarbonetos proeminentes e vários ésteres metílicos no diesel foram estimados na faixa de 0,35%-7,85% com nível de confiança em 99% com base em cinco repetições [58]. Bricker et al. conduziram um estudo detalhado e bem planejado para comparar os

resultados de uma espectrometria de massa de ionização por cromatografia gasosa modificada, AHD, ASTM D3239 e ASTM D2786. Estima-se os tipos detalhados de hidrocarbonetos no combustível diesel que, após cuidadosa correlação, podem ser facilmente estendidos para monitorar as alterações nos perfis do tipo de hidrocarboneto de combustível a partir ponto de vista da adulteração [59].

A ASTM D2789 é o método de teste padrão para análise do tipo de hidrocarboneto baseado em espectrometria de massa de baixa resolução de gasolina (até o intervalo de ebulição de 210 °C). Para destilados médios que cobrem querosene e combustível diesel, os métodos de teste padrão ASTM D2786, D3239 e D2425 são aplicáveis. Esses métodos têm ampla aceitação para o controle de qualidade, bem como para avaliar as variações, se houver, devido à adulteração.

d) Espectroscopia por ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) tem sido imensamente utilizada para caracterização e adulteração de combustíveis de petróleo e revista por sua relevância na caracterização de óleos crus e suas misturas [60]. Normalmente, a norma ASTM D5292 é um método de teste padrão para determinação do teor de carbono aromático de óleos derivados de petróleo por espectroscopia de RMN de alta resolução. O ASTM D4808 é empregado para o cálculo do conteúdo de hidrogênio de destilados leves e médios, gasóleos e resíduos através de RMN de baixa resolução. Esses padrões não abordam especificamente os problemas de adulteração, mas consideram vital fornecer pistas de composição e é útil para complementar os resultados obtidos junto com outras técnicas analíticas. Para a análise do tipo de hidrocarboneto da gasolina, estudos têm sido relatados que propõem um método rápido e eficiente baseado em ^1H RMN [61]. A RMN, juntamente com outras técnicas não destrutivas, desempenha um papel significativo na análise de amostras sem muito pré-tratamento. Do ponto de vista da adulteração, além das classes típicas de hidrocarbonetos, outros compostos como oxigenados e olefinas, e determinação do teor de benzeno na gasolina com mais de 97% de confiança são relatados [62]. A análise multivariada de dados de RMN ^1H para identificar a presença de solventes orgânicos e hidrocarbonetos alifáticos pesados na gasolina em concentrações tão baixas quanto 5% tem sido proposta [63].

Um estudo envolvendo a determinação da gravidade API, viscosidade, índice de refração e índice de acidez das frações de petróleo leves, médias e pesadas através de ^1H RMN e a comparação dos resultados com os métodos ASTM foi realizada. Com base nessa comparação, foi feita uma correlação entre o tempo de relaxamento do próton e as propriedades físico-químicas, que é proposta como base para a análise de rotina das frações de petróleo e seu controle de qualidade ^[64].

Dados de ^1H RMN foram utilizados para discriminar entre amostras de gasolina adulteradas e não adulteradas. As amostras de gasolina diferiram no número de octano e seus dados de RMN com análise multivariada forneceram informações valiosas ^[65]. A análise espectral de ^1H RMN, juntamente com a técnica estatística multivariada, foi utilizada para controle de qualidade de amostras de gasolina que envolviam a identificação e o reconhecimento de padrões ^[14]. Bansal et al. propuseram o método de ^1H RMN para determinar a oxidação do diesel estimando a distribuição em classes de hidrocarbonetos aromáticos como os HAPs. O método é relatado para produzir resultados em estreita concordância com o método de teste padrão IP-391 ^[66]. Em um método separado, a metodologia de RMN de domínio do tempo foi desenvolvida para a quantificação da adulteração de querosene no diesel. A base adotada foi as diferenças no relaxamento transversal obtidos separadamente para diesel, adulterante selecionado e amostras adulteradas ^[16].

3.3.4 Outros métodos

Quadro 4. Outros métodos para caracterização de combustíveis automotivos, com respectivas normas ASTM

Métodos (normas)	Aplicado à Gasolina e/ou Diesel
Volumetria: Acidez	G(X) D(✓)
Volumetria: Toer de água	G(✓) D(✓)
Volumetria: Método de titulação de fase	G(✓) D(✓)
Gravimetria	G(✓) D(X)
Termo-gravimetria	G(✓) D(X)

O método do analisador de gás fototérmico para monitorar a adulteração da gasolina consiste em medir a evolução temporal dos vapores da gasolina em um célula fechada cheia de ar. Neste caso, a difusividade térmica do vapor de gasolina foi usada para detectar a adulteração de gasolina com boa precisão [11]. Métodos térmicos como análise térmica diferencial, termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura também têm sido utilizados para a análise de diversos produtos como graxas, ceras de parafina, combustível, óleos lubrificantes e asfaltos [67]. Fonseca et al. avaliaram o comportamento térmico da gasolina adulterada com querosene, utilizando a técnica termogravimétrica [68]. Um método simples para estimar hidrocarbonetos com alto ponto de ebulição (querosene/diesel) na gasolina foi relatado com base na determinação gravimétrica do resíduo após a evaporação [69].

Um método para a detecção de adulterantes (como querosene e diesel) na gasolina utilizando radiações ultrassônicas foi proposto no qual utilizou a medição da velocidade das ondas ultrassônicas nas amostras usando o método de eco de pulso, no entanto, há ausência de procedimento de validação [70].

Bahari et al. Em 1990 investigou um método de titulação de fase baseado em turbidimetria para a determinação da adulteração de querosene na gasolina [71]. Tal método de titulação foi proposto pela primeira vez para a análise de misturas binárias de petróleo envolvendo estimativas de adulteração de gasolina e diesel com querosene para um intervalo de 0%-30%. Neste método, utilizou-se água destilada como titulante, acetona como aditivo para homogeneizar água e hidrocarbonetos e o ponto final era turvo. Nenhuma instrumentação e portabilidade do método foram destacadas como o mérito deste estudo [72].

4 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho fora dividida entre teoria e prática propriamente dita, portanto para melhor organização e entendimento, foi seccionada em capítulos.

4.1 METODOLOGIA TEÓRICA

Baseada em realizar um levantamento bibliográfico, a metodologia teórica deste trabalho procurou realizar leituras e estudos das mais recentes abordagens e artigos acerca do tema em questão. Para tanto, acessando as melhores bases de dados e livrarias eletrônicas científicas online como Science Direct, Elsevier, Scielo, Google Acadêmico entre outros (figura 1). As referências foram encontradas com base nos seguintes descritores e filtros: Adulteração em combustíveis, monitoramento, diesel, gasolina, revisão, etc., assim como as suas respectivas traduções no idioma inglês.

Figura 4. Principais bases de dados utilizadas



Fonte: Autor, 2018.

Após pesquisados e separados, foram feitas leituras exploratórias nos artigos, para analisar se as abordagens consultadas eram de grande valia para o desenvolvimento do trabalho e assim não fugir de seu principal foco. Em seguida foi feita uma leitura mais seletiva, um pouco mais a fundo, para extrair o que realmente era mais importante para ser levado em consideração e, em seguida foi feito o registro das informações retiradas das fontes.

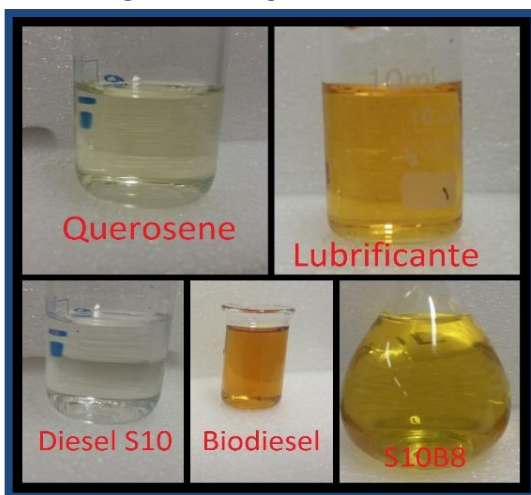
4.2 METODOLOGIA PRÁTICA

Com ênfase em propriedades físico-químicas e espectroscópicas, a parte prática foi feita da seguinte maneira.

4.2.1 Reagentes

- Diesel S10;
- Biodiesel;
- Óleo lubrificante automotivo (OLA);
- Querosene iluminante;

Figura 5. Reagentes utilizados



Fonte: Autor, 2017.

- n-Hexano, para limpeza.

4.2.2 Equipamentos

- Viscosímetro SVM 3000 (Anton Paar);
- Ponto de entupimento de filtro a frio AFP-102 (Tanaka);
- Unidade automática de destilação ADU 4+ (Petrotest);
- Espectrômetro NIR portátil Rocket (ARCOptix);
- Espectrômetro FTIR-HATR IRAffinity-1 (Shimadzu);
- Colorímetro manual Seta-Lovibond (Stanhope-Seta);
- Refratômetro Abbe Digital de Bancada Q767BD (Quimis);

4.2.3 Testes iniciais com amostras de S10B8

Foram realizados testes iniciais envolvendo a caracterização físico-química das amostras, com o intuito de verificar se estavam de acordo com a legislação da ANP nº50, bem como testes de adulteração do diesel com o óleo lubrificante e posteriormente com querosene, para avaliação do sistema e verificação das concentrações que seriam utilizadas para testes subsequentes.

4.2.4 Elaboração das misturas de diesel S10B8 com os adulterantes

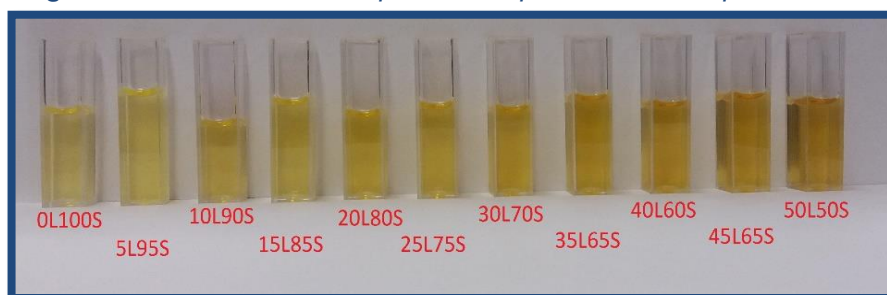
Nesta etapa realizou-se as misturas do diesel S10B8 com o óleo lubrificante automotivo em concentrações volumétricas distintas. As descrições das amostras preparadas podem ser visualizadas na tabela 1.

Tabela 2. Descrição das misturas preparadas na primeira parte do experimento

Amostra	Descrição
0L100S	S10B8 puro, S10 com 8% (v/v) de biodiesel
5L95S	S10B8 com 05% (v/v) de adulterante OLA
10L90S	S10B8 com 10% (v/v) de adulterante OLA
15L85S	S10B8 com 15% (v/v) de adulterante OLA
20L80S	S10B8 com 20% (v/v) de adulterante OLA
25L75S	S10B8 com 25% (v/v) de adulterante OLA
30L70S	S10B8 com 30% (v/v) de adulterante OLA
35L65S	S10B8 com 35% (v/v) de adulterante OLA
40L60S	S10B8 com 40% (v/v) de adulterante OLA
45L55S	S10B8 com 45% (v/v) de adulterante OLA
50L50S	S10B8 com 50% (v/v) de adulterante OLA
100L0S	OLA puro, 100%

Fonte: Autor, 2017

Figura 6. Misturas obtidas na primeira etapa, com suas respectivas cores



Fonte: Autor, 2017.

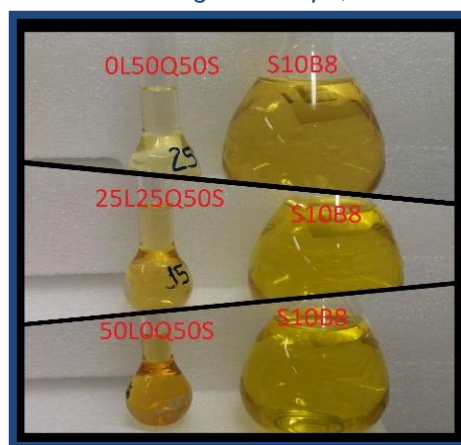
Em seguida, procedimento semelhante foi feito, nesta outra etapa houve a adição do querosene. Preparou-se outras misturas do diesel S10B8 com o óleo lubrificante automotivo e querosene em diferentes concentrações. As descrições das amostras preparadas podem ser visualizadas na tabela 2.

Tabela 3. Descrição das misturas preparadas na segunda parte do experimento

Amostra	Descrição
0L50Q50S	0%, OLA, 50% querosene e 50% S10B8
15L35Q50S	S10B8 com 15% OLA, 35% Querosene
20L30Q50S	S10B8 com 20% OLA, 30% Querosene
25L25Q50S	S10B8 com 25% OLA, 25% Querosene
30L20Q50S	S10B8 com 30% OLA, 20% Querosene
35L15Q50S	S10B8 com 35% OLA, 15% Querosene
50L0Q50S	50%, OLA, 0% querosene e 50% S10B8

Fonte: Autor, 2017

Figura 7. Misturas obtidas na segunda etapa, com suas respectivas cores



Fonte: Autor, 2017.

4.2.5 Caracterizações físico-químicas

Para a caracterização físico-química das amostras, realizou-se análises de viscosidade cinemática, densidade, ponto de entupimento e destilação atmosférica, essas são algumas das técnicas de especificação que são exigidas pela ANP para o monitoramento de combustíveis. No quadro a seguir, as análises realizadas e as respectivas normas ASTM podem ser observadas.

Quadro 5. Análises físico-químicas realizadas para caracterização dos combustíveis e suas normas ASTM

Análise	Método	Título
Viscosidade Cinemática	ASTM D7042	Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)
Densidade (massa específica)	ASTM D7042	Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)
Ponto de entupimento	ASTM D6371	Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point
Destilação Atmosférica	ASTM D86	Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure

Fonte: Autor, 2017.

a) Viscosidade cinemática e densidade (massa específica)

Através da norma ASTM D7042 e com o equipamento viscodensímetro SVM 3000 da marca Anton Paar, análises de viscosidade a 40°C e da densidade (massa específica) a 20 °C foram realizadas.

Figura 8. Viscodensímetro Stabinger SVM 3000 (Anton Paar)



Fonte: Homepage da Anton Paar.

O funcionamento do equipamento para determinar viscosidade e densidade se dá da seguinte maneira, inicialmente, seleciona-se qual o método e a temperatura desejada, M_0 (método com precisão de 0,1%, pouco erro) e 40°C, respectivamente. Logo após, são aplicados 2 mL da amostra na célula de vidro do viscodensímetro, com auxílio de uma seringa, e inicia-se o método apertando na tecla “Start”, para realizar a ambientação das células de viscosidade e densidade, adicionando-se então mais 1mL da amostra, deve-se ter cuidado com bolhas, pois estas podem provocar uma alteração no resultado. A medição da viscosidade foi realizada em uma célula com um par de cilindros concêntricos em rotação e a medição da densidade ocorre em um tubo oscilador com formato U. Após o fim do teste, as células foram esvaziadas com ar e em seguida limpas com n-hexano.

b) Ponto de entupimento de filtro a frio

As análises de ponto de entupimento foram realizadas de acordo com a norma ASTM D6371, utilizando o equipamento AFP-102 Cold Filter Plugging Point, visualizado na figura 6.

Figura 9. Ponto de entupimento de filtro a frio AFP-102 (Tanaka)



Fonte: Homepage da Tanaka.

Essa técnica consiste em resfriar 45 mL do combustível e através de um sistema de vácuo ocorre a sucção do mesmo em intervalos de 1 °C para o interior de uma pipeta. O procedimento é repetido e a amostra continua a ser refrigerada e succionada. O teste continua até que a quantidade de cristais a uma certa temperatura pare de escorrer através do filtro, acontece devido ao aumento da quantidade de cristais de parafina que se forma em baixas temperaturas. É controlado principalmente para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios.

c) Destilação atmosférica

Já a destilação atmosférica segue a norma descrita na ASTM D86, os ensaios da destilação foram feitos utilizando a Unidade Automática de Destilação ADU 4+.

Figura 10. Unidade automática de destilação ADU 4+ (Petrotest)



Fonte: Homepage Tanaka.

Primeiramente, ocorre a preparação do software do equipamento, definindo seus parâmetros de análise, para o diesel, correspondentes às amostras do grupo 4, da norma ASTM D86. Para fazer a análise, 100mL do combustível foram medidos em uma proveta calibrada, e transferidos para um balão volumétrico, também específico do método, contendo pedras de porcelana, com a finalidade de evitar evaporação muito brusca e diminuir os riscos de explosão. Posiciona-se o balão e a proveta no equipamento e inicia-se o processo. No final do teste, é obtida a curva de destilação, com a percentual de volume destilado do combustível e seus respectivos pontos de ebulição.

4.2.6 Caracterizações espectroscópicas

Com relação a área da espectroscopia, foram realizados as análises de espectroscopia no infravermelho próximo (FT-NIR) e de infravermelho médio (FT-MIR), ambas com transformada de Fourier, com atenção ao quadro a seguir.

Tabela 4. Regiões espectrais no infravermelho

Região	Região de frequência (Hz)	Região em comprimento de onda (nm)	Intervalo de número de onda (cm ⁻¹)
Próximo (NIR)	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$	780–2500	12800–4000
Médio (MIR)	$1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$	2500–5000	4000–200
Distante (FIR)	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$	5000–100000	200–10

Fonte: Princípios de análises instrumentais (Skoog)

a) Infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR)

O equipamento utilizado para realizar o teste de infravermelho próximo foi o FT-NIR Rocket da ARCOptix, aparelho portátil que pode ser visualizado abaixo.

Figura 11. Espectrômetro NIR portátil Rocket (ARCOptix)



Fonte: Homepage da ARCOptix

Para iniciar o teste, as amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo com 2mm com a ajuda de uma seringa e injetadas no equipamento. No fim, os espectros são obtidos através do software ARCSpectro ANIR versão 1.6, exclusivo do equipamento, o intervalo de número de onda foi de 3800-12500 cm⁻¹ e com resolução de 8 cm⁻¹. Após aferir amostras de cada concentração, a cubeta era limpa com n-hexano e ambientado com a amostra em duplicatas.

b) Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nesta outra técnica, a análise de FTIR foi realizada através de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, modelo: IRAffinity-1 da marca Shimadzu, acoplado a um módulo HATR MIRacle com prisma de ZnSe, fabricado pela PIKE Technologies, então os testes de absorção no infravermelho foram feitos.

Figura 12. Espectrômetro FTIR-HATR IRAffinity-1 (Shimadzu)



Fonte: Homepage da Shimadzu

A análise começa quando se aplica uma gota da amostra sobre o cristal do equipamento, onde uma fonte de radiação (luz) incide na amostra, possibilitando a excitação da amostra e conseqüentemente os seus espectros. Finalizando, os espectros são obtidos a partir de 32 medições por cada amostra, com números de onda na faixa de $4000-700\text{ cm}^{-1}$, usando uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.7 Outras análises

a) Cor ASTM

Seguindo a norma ABNT NBR 14483:2015 - Produtos de petróleo - Determinação da cor - Método do colorímetro ASTM, que revisa a norma ABNT NBR 14483:2008, elaborada pelo Organismo de Normalização Setorial de Petróleo (ABNT/ONS-34). Esta norma especifica o método para determinação visual da cor de uma grande variedade de produtos de petróleo, como óleos lubrificantes, óleos isolantes, óleos para aquecimento, óleo diesel e parafinas.

Figura 13. Colorímetro manual Seta-Lovibond (Stanhope-Seta)



Fonte: Homepage da Stanhope-Seta

Com valores variando de 1,0 a 5,0, esta análise baseia-se na comparação visual entre duas cores de uma ampla variedade de líquidos e sólidos e podem ser determinados com exatidão por meio da luz transmitida ou refletida.

b) Índice de Refração

Ao atravessar um meio material o componente elétrico da luz interage com os elétrons das moléculas provocando a redução na velocidade de propagação da mesma. Esta propriedade é conhecida como Índice de Refração, corresponde à razão entre os índices de refração absolutos da gasolina e do ar nesta ordem.

Figura 14. Refratômetro Abbe digital de bancada Q767BD (Quimis)



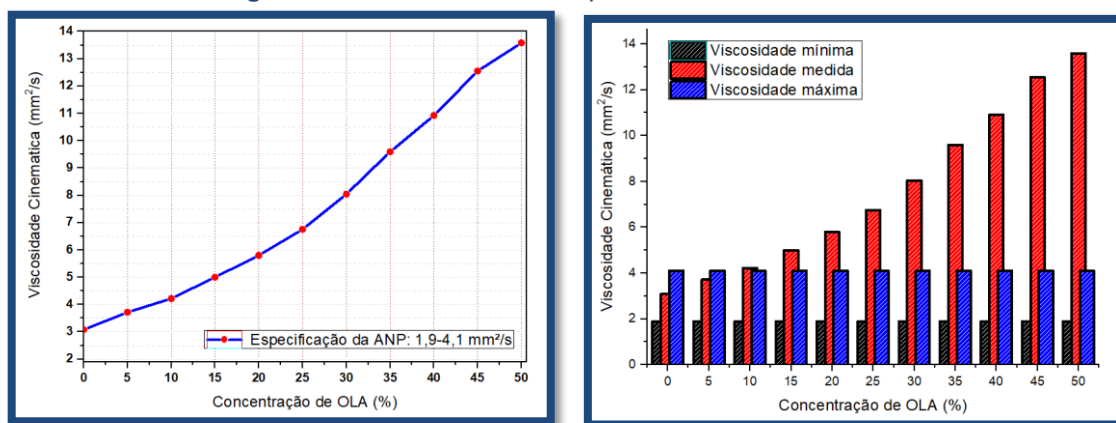
Fonte: Homepage da Quimis

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VISCOSIDADE

Na Figura 15, está mostrado o perfil da viscosidade cinemática para o diesel S10B8, bem como para as amostras de diesel adulteradas, assim como os resultados obtidos utilizando a norma ASTM D4052.

Figura 15. Resultados obtidos para viscosidade cinemática

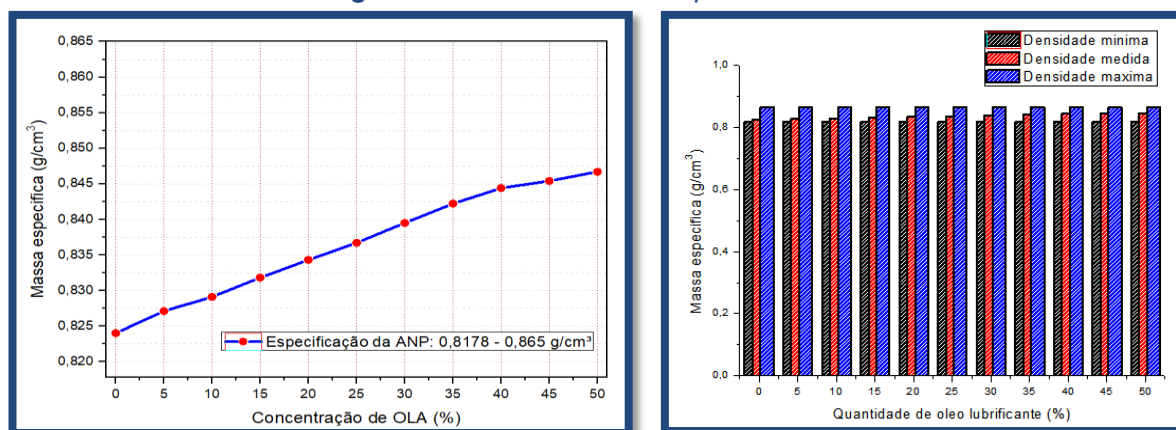


É possível notar um aumento da viscosidade cinemática à medida que se aumenta a concentração do lubrificante utilizado como adulterante, uma vez que este apresenta uma viscosidade de 20w50 mm²/s, muito superior ao do diesel S10. Entretanto, em pequenas concentrações de adulterantes, de até 10% (máximo uns 12%), não é possível confirmar a presença de adulteração, pois os valores obtidos para esse parâmetro ainda se encontram dentro da especificação da ANP, que varia entre 1,9-4,1 mm²/s.

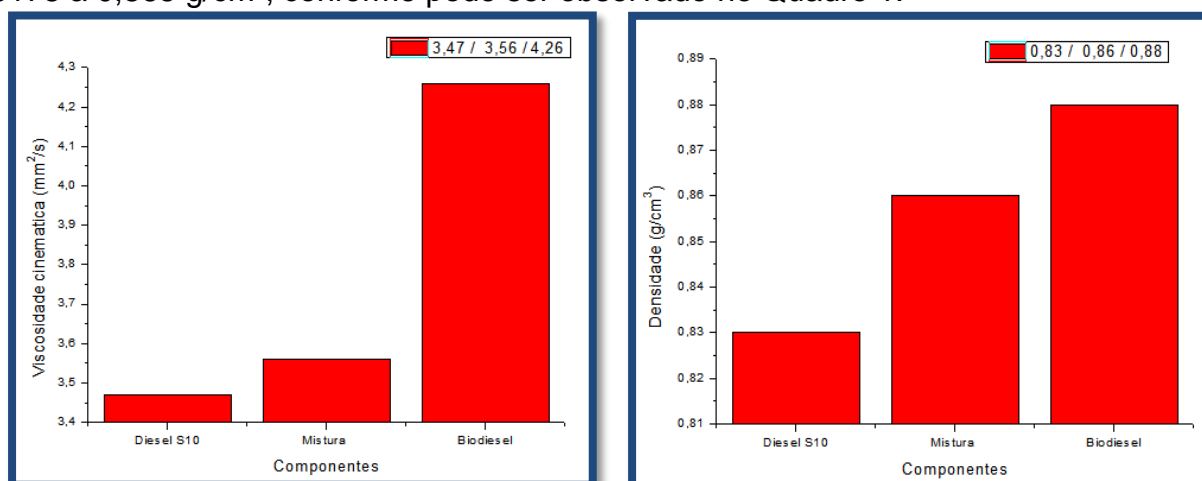
5.2 DENSIDADE

Na Figura 16, está mostrado o perfil de massa específica o diesel S10B8, bem como para as amostras de diesel adulteradas, assim como os resultados obtidos utilizando a norma ASTM D7042.

Figura 16. Resultados obtidos para densidade



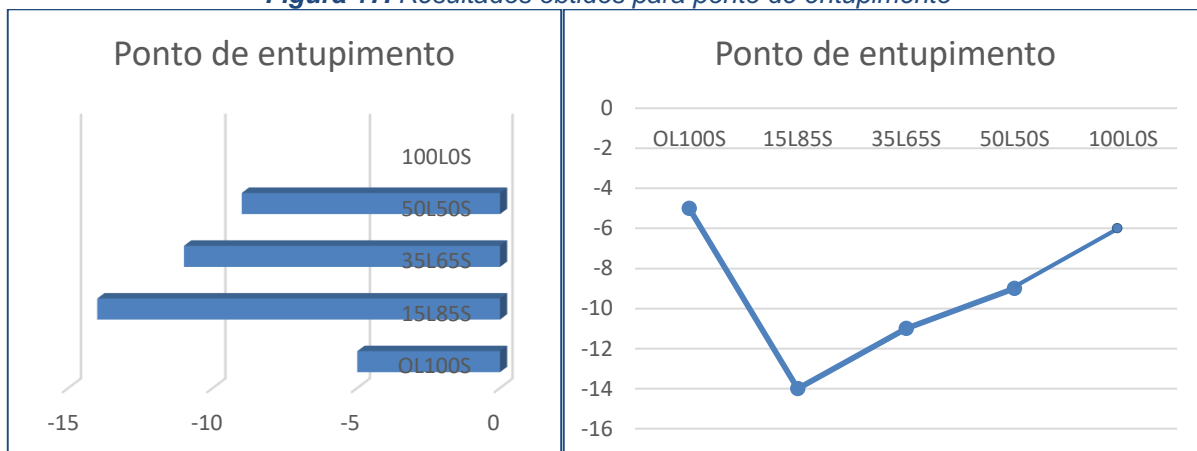
Para os resultados de densidade, é possível perceber um comportamento semelhante aos obtidos para os resultados de viscosidade cinemática, e assim como o anterior, também não pode ser utilizado para identificar adulterações concentrações de OLA, todas se encontram no limite da especificação da ANP, que varia de 0,8178 a 0,865 g/cm³, conforme pode ser observado no Quadro 1.



O biodiesel geralmente possui viscosidade e densidade mais alta que a do diesel, desse modo, ao adicionar querosene na mistura resultará em uma diminuição na densidade do diesel puro.

5.3 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO

Figura 17. Resultados obtidos para ponto de entupimento



Especificação ANP: Limite máximo

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.

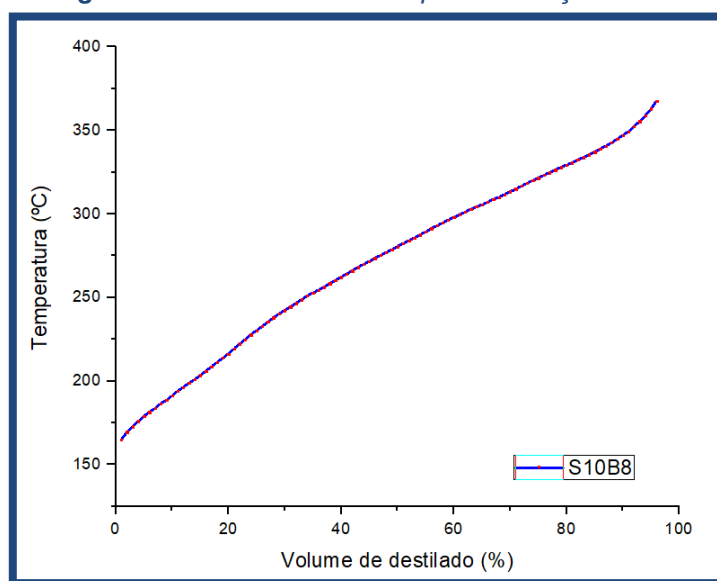
UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF - MT - ES - RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR - SC - RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

No Gráfico acima, representa-se os valores das temperaturas atingidas para o ponto de entupimento. Verifica-se que, este parâmetro é afetado quando ocorre a adição de OLA no S10B8. A temperatura decai assim que se adiciona o OLA, já com o aumento de OLA, as temperaturas vão aumentando. O que é justificado, uma vez que as moléculas no biodiesel são no geral mais polares, e se agregam mais, que no diesel, logo o aumento de OLA, poderá causar variação neste parâmetro. As temperaturas obtidas ultrapassaram o limite máximo especificado para o ponto de entupimento conforme a resolução ANP n° 50/2013.

5.4 DESTILAÇÃO

Para a destilação atmosférica, podemos ver os resultados obtidos com os valores de porcentagens dos destilados (% v/v). 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 100% e as suas respectivas temperaturas, da destilação atmosférica, estão apresentados no Figura abaixo.

Figura 18. Resultados obtidos para destilação

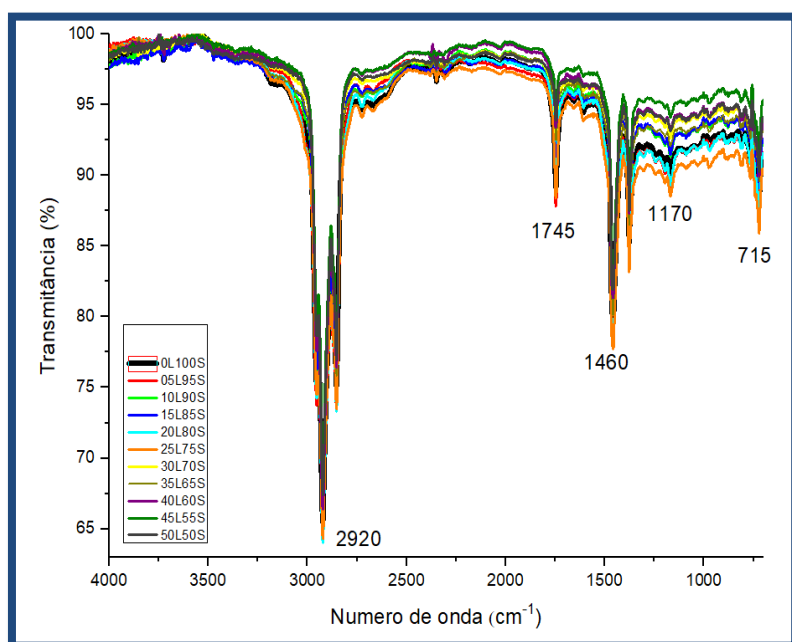


É possível observar que a adição de OLA modifica o perfil das curvas de destilação, o que pode ser atribuído à sua composição. Na refinaria, o corte da fração de OLA/querosene ocorre em uma faixa de temperaturas menores do que o corte da fração de diesel, fazendo com que o adulterante em estudo seja constituído de hidrocarbonetos mais leves do que os presentes no diesel. A Resolução ANP n° 50 regulamenta os parâmetros da destilação atmosférica do diesel S10, indicando porcentagens de volume de amostra destilada e suas respectivas temperaturas de especificação para que o combustível esteja dentro da conformidade.

5.5 FTIR

Os espectros obtidos pelas análises de FTIR para as amostras de diesel adulterado com OLA estão apresentados na Figura 19.

Figura 19. Resultados obtidos para o FTIR



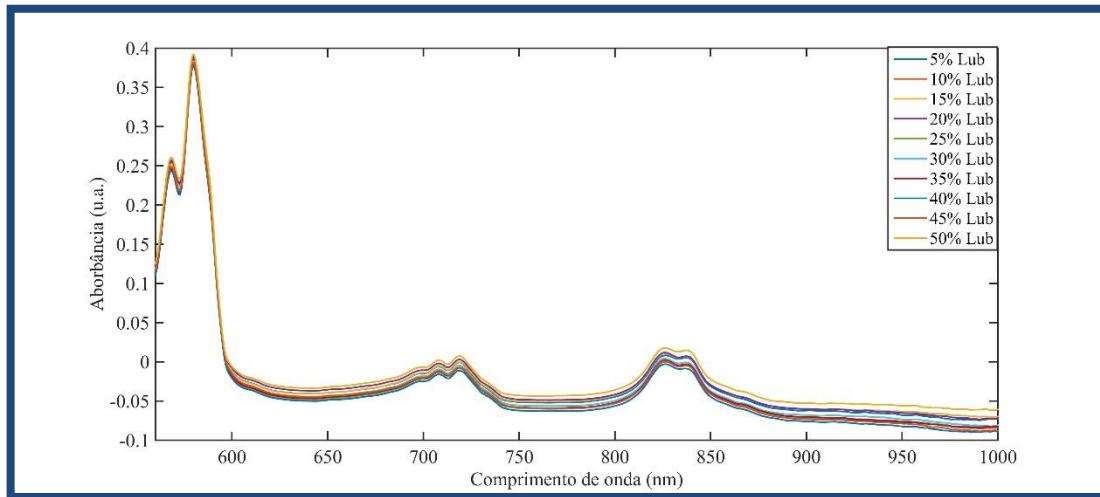
Número de onda (cm-1)	Vibração
2953	ν_{as} C-H de CH_3
2920	ν_{as} C-H de CH_2
2852	ν_{as} C-H de CH_2
1745	ν C=O de ésteres
1460	δ C-H de CH_2
1376	δ_{s} C-H de CH_3
1170	ν C-O de ésteres
715	ρ_{as} C-H de CH_2

Com os espectros de FTIR, pode-se observar a presença de algumas bandas de absorção características dos grupos funcionais presentes nos componentes das misturas. Apesar da variação na concentração de OLA, não há variação significativa no perfil dos espectros obtidos, indicando que a presença dele não afeta de forma relevante a composição química das misturas. A adulteração nas misturas não alterou significativamente as bandas características dos espectros, portanto, não é possível indicar a ocorrência de alguma alteração na composição das amostras devido a adulteração do diesel com OLA/querosene apenas com a observação dos espectros.

5.6 NIR

Os espectros de infravermelho próximo, para o diesel e para as amostras adulteradas, já pré-tratados, podem ser visualizados na Figura 20.

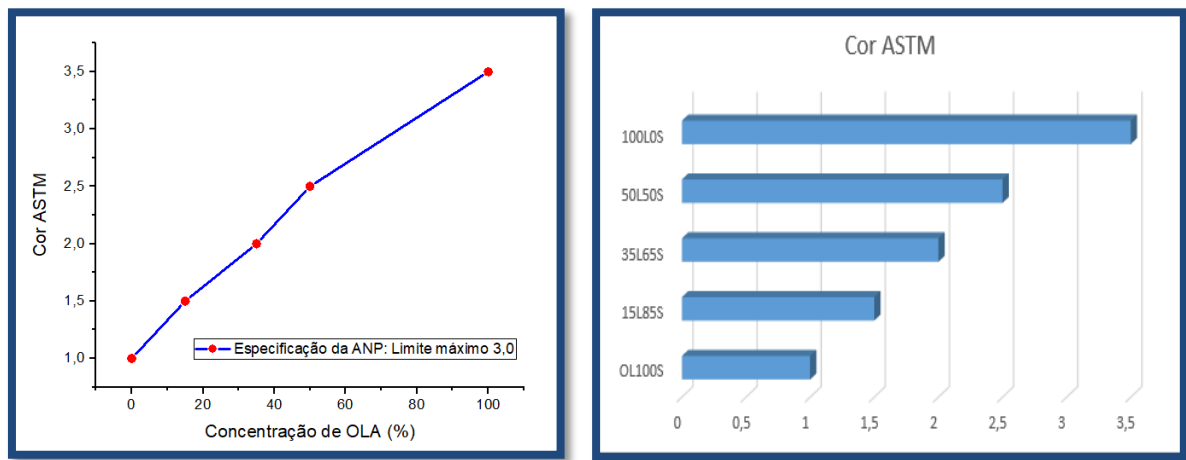
Figura 20. Resultados obtidos para o NIR



Analisando a Figura acima, pode-se perceber um aumento da absorbância, na medida em que se aumenta a concentração do adulterante, porém devido ao NIR apresentar uma superposição de vários sobretons e bandas de combinação, possuindo picos de baixa intensidade, diferentemente do infravermelho médio, ele não pode ser certo para identificação e quantificação de adulteração do combustível.

5.7 Cor ASTM

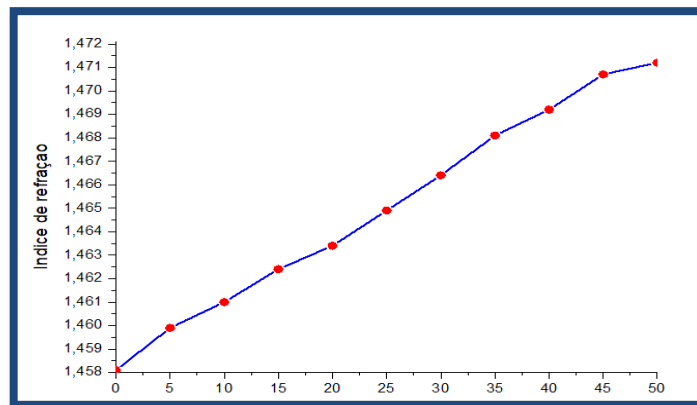
Figura 21. Resultados obtidos para cor ASTM



Com o intuito de verificar a adulteração a partir do olho nu, pode passar despercebido uma possível adulteração na amostra, para tanto, a cor ASTM apresenta um limite máximo de 3,0. Os resultados obtidos estão dentro da normalidade, com concentrações de aproximadamente acima de 50% OLA.

5.8 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Figura 22. Resultados obtidos para índice de refração



Com o ângulo de incidência mantido fixo, quando a razão aumenta o índice de refração da combustível aumenta, indicando uma adulteração. O aumento da razão representa também uma diminuição do ângulo de refração, ou seja, o raio de luz refratado se aproxima da linha normal.

6 CONCLUSÃO

É certo que a adulteração está sendo caracterizada por ocorrer geralmente em países em desenvolvimento e é fortemente notada por causar deterioração ao meio ambiente e por ocasionar efeitos nocivos à saúde humana. Nos próximos anos, o monitoramento de adulteração nos combustíveis automotivos será bastante desafiador. Hoje, os métodos padrões relativos a garantia e controle da qualidade de gasolina e diesel são de grande ajuda para averiguar os desvios das especificações padrões de cada combustível. Além disso, desenvolver bons métodos laboratoriais são valiosos, podendo identificar e determinar alguma possível adulteração, pois também são validados externamente. A avaliação de propriedades físico-químicas é o principal foco, pois indicam a adulteração em níveis significativos, mas se a adulteração for em níveis baixos, dependerá muito da caracterização em escalas moleculares. A análise externa geralmente é difícil, demorada, complicada e envolve instrumentos mais sofisticados, entretanto considerados essenciais. Como resultado, os métodos cromatográficos e espectroscópicos continuarão a desempenhar um papel significativo na abordagem dessa preocupação, especialmente nessa verificação externa.

Este trabalho de revisão sistemática discutiu alguns dos importantes relatórios presentes na literatura os quais envolveram diversas abordagens analíticas para supervisionar a adulteração em combustíveis automotivos. As abordagens adotadas foram baseadas em importantes propriedades físico-químicas e sua relação com a adulteração. Além disso, o papel das técnicas cromatográficas e espectroscópicas também foi discutido, CG, CGxCG, CG-EM, CLAE, Raman, FTIR, e RMN fornecem uma contribuição significativa nesta área. A quimiometria e seus métodos de análise multivariada demonstraram um grande potencial na diferenciação de sinais de amostras alteradas com quantidades variáveis de adulterantes [12,21]. Além de outras técnicas, RMN e FTIR mostraram excelente correlação entre as variáveis estudadas (R^2) e a precisão exibida pelo DPR [41,43]. Em vários relatórios discutidos, CG, Raman e FTIR foram usadas para a determinação da pressão de vapor e MON/RON das amostras, no entanto, na ausência de procedimentos de validação (comparações interlaboratoriais ou programas que testem a eficiência), eles podem ter correlação limitada com os resultados físico-químicos.

Na maioria dos métodos analíticos, a sensibilidade, a seletividade, a robustez, a exatidão e a precisão permaneceram como fatores essenciais que lideram sua popularidade e eficiência. Ao comparar as implicações gerais da ameaça representada pela adulteração, os aspectos verdes dos métodos analíticos adotados estão amplamente relacionados à quantidade total da amostra utilizada durante o ensaio. Os métodos físico-químicos utilizam a maior quantidade de amostras em comparação com os métodos cromatográficos/espectroscópicos onde, exceto a diluição, nenhuma outra forma de pré-tratamento da amostra é necessária em vários casos. O uso maciço de dados estatísticos avançados facilitou ainda mais a abordagem livre de solventes com alta precisão e melhor resolução de dados.

Após a análise dos resultados obtidos, pode-se concluir que algumas propriedades físico-químicas, não possuem muita variação quando em pequenas quantidades do OLA inserido, possuindo valores que permanecem dentro da especificação da ANP. Dessa forma, não é o possível a identificação de adulteração com alto grau de precisão. Análises espectroscópicas associadas à calibração multivariada se mostram métodos eficientes para a identificação e quantificação da adulteração.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. 1ª. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- [2] EPE. **Balanco Energético Nacional 2015**: Ano base 2014. Rio de Janeiro: EPE, 2015.
- [3] DIAS, J. L. M.; QUAGLINO, M. A. **A Questão do Petróleo no Brasil – Uma História da Petrobras**. Edição Fundação Getúlio Vargas, CPDOC/SERINST, PETROBRAS, 1993.
- [4] CONTRERAS, A. et al. **Solar-hydrogen: an energy system for sustainable development in Spain**. International Journal Of Hydrogen Energy. [s.l.], p. 1041-1052. 1999.
- [5] PATIL, K. R.; THIPSE, S. S. **Experimental investigation of CI engine combustion, performance and emissions in DEE–kerosene–diesel blends of high DEE concentration**. Energy Conversion and Management, Pune, v. 89, p. 396-408, 2015.
- [6] Groba, Paula. Rádio Senado. **Percentual de biodiesel que é adicionado ao diesel comum pode subir para 11%**, 2018.
- [7] CORGOZINHO, C. N. C.; BARBEIRA, P. J. S. **Identificação e quantificação da adulteração de óleo diesel por óleo residual utilizando espectrofluorimetria e quimiometria**. 32ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ – SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Natal, Brasil, Maio/Jun., 2009.
- [8] A.C. Lloyd, T.A. Cackette, **Diesel engines: environmental impact and control**, J. Air Waste Manag. Assoc. 51 (2001).
- [9] P.K. Kanaujia, D. Singh, D. Tripathi, L.N.S. Konathala, S. Saran, R.K. Chauhan, Y.K. Sharma, M.O. Garg, **Characterization and identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter**, Anal. Lett. 48 (2015).
- [10] R. Tharby, **Catching Gasoline and Diesel Adulteration, South Asia Urban Air Quality Management Briefing Note**, Washington DC, (2002).
- [11] J.A.P. Lima, M.S.O. Massunaga, H. Vargas, L.C.M. Miranda, **Photo thermal detection of adulterants in automotive fuels**, Anal. Chem. 76 (2004).
- [12] F.S. De Oliveira, L.S.G. Teixeira, M.C.U. Araujo, M. Korn, **Screening analysis to detect adulterations in brazilian gasoline samples using distillation curves**, Fuel 83 (2004).
- [13] K. Gedik, Y. Uzun, **Characterization of the properties of diesel-base oil-solvent waste oil blends used as generic fuel in diesel engines**, Fuel Process. Technol 139 (2015).
- [14] D.L. Flumignan, N. Boralle, J.E. de Oliveira, **Screening Brazilian commercial gasoline quality by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopic finger printings and pattern-recognition multivariate chemometric analysis**, Talanta 82 (2010).

- [15] G. Mendes, P.J.S. Barbeira, **Detection and quantification of adulterants in gasoline using distillation curves and multivariate methods**, Fuel 112 (2013).
- [16] D.A. Cunha, L.F. Montes, E.V.R. Castro, L.L. Barbosa, **NMR in the time domain: a new methodology to detect adulteration of diesel oil with kerosene**, Fuel 166 (2016).
- [17] S.J. Mazivila, L.C. Gontijo, F.B. De Santana, H. Mitsutake, D.Q. Santos, W.B. Neto, **Fast detection of adulterants/contaminants in biodiesel/diesel blend (B5) employing mid-infrared spectroscopy and PLS-DA**, Energy Fuels 29 (2015).
- [18] J.G. Speight, **The Chemistry and Technology of Petroleum**, fourth ed., CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
- [19] M. Babitz, A. Rucker, **Semi-micro quantitative method for detection and determination of kerosene contamination in motor gasoline**, Isr. J. Technol. 4 (1966).
- [20] M.C. Onojake, N. Atako, L.C. Osuji, **The effect of the adulteration of premium motor spirit (PMS) on automotive engines**, Pet. Sci. Technol. 31 (2013).
- [21] P.J.S. Barbeira, R.C.C. Pereira, C.N.C. Corgozinho, **Identification of gasoline origin by physical and chemical properties and multivariate analysis**, Energy Fuels 21 (2007).
- [22] E.V. Takeshita, R.V.P. Rezende, S.M.A.G.U. de Souza, A.A.U. de Souza, **Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline**, Fuel 87 (2008).
- [23] B.P. More, M.K. Malve, R.B. Toche, D.B. Shinde, **Analysis of adulterant kerosene in diesel by kinematic viscosity measurement**, Int. J. Pharm. Biol. Sci. 2 (2012).
- [24] P. Ghosh, S.B. Jaffe, **Detailed composition-based model for predicting the cetane number of diesel fuels**, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006).
- [25] S.R. Yadav, K.V. Murthy, D. Mishra, B. Baral, **Estimation of petrol and diesel adulteration with kerosene and assessment of usefulness of selected automobile fuel quality test parameters**, Int. J. Environ. Sci. Technol. 1 (2005).
- [26] H.G. Aleme, R.A. Assuncao, M.M.O. Carvalho, P.J.S. Barbeira, **Determination of specific gravity and kinematic viscosity of diesel using distillation curves and multivariate calibration**, Fuel Process. Technol. 102 (2012)
- [27] V.R. Dhole, G.K. Ghosal, **Quality assurance of petrol by HPLC**, J. Liq. Chromatogr. 18 (1995).
- [28] L.F.P. Brandao, J.W.B. Bragab, P.A.Z. Suarez, **Determination of vegetable oils and fats adulterants in diesel oil by high performance liquid chromatography and multivariate methods**, J. Chromatogr. A 1225 (2012).
- [29] V.A. Rudnev, A.P. Boichenko, P.V. Karnozhytskiy, **Classification of gasoline by octane number and light gas condensate fractions by origin with using dielectric or gas-chromatographic data and chemometrics tools**, Talanta 84 (2011).
- [30] L.S.M. Wiedemann, L.A. Davila, D.A. Azevedo, **Adulteration detection of braziliangasoline samples by statistical analysis**, Fuel 84 (2005).

- [31] L.S. Moreira, L.A. d'Avila, D.A. Azevedo, **Automotive gasoline quality analysis by gas chromatography: study of adulteration**, *Chromatographia* 58 (2003).
- [32] J. Blomberg, P.J. Schoenmakers, U.A.Th. Brinkman, **Gas chromatographic methods for oil analysis**, *J. Chromatogr. A* 972 (2002).
- [33] N. Re-Poppi, F.F.P. Almeida, C.A.L. Cardoso, J.L. Raposo, L.H. Viana, T.Q. Silva, J.L.C. Souza, V.S. Ferreira, **Screening analysis of type C Brazilian gasoline by gas chromatography-flame ionization detector**, *Fuel* 88 (2009).
- [34] J. Balakrishnan, V. Balasubramanian, **Analytical technique for detection of motor gasoline adulteration using gas chromatography-detailed hydrocarbon analysis (DHA)**, *J. Appl. Chem. Res.* 19 (2011).
- [35] L.A.F. Degodoy, E.C. Ferreira, M.P. Pedroso, C.H.V. Fidélis, F. Augusto, R.J. Poppi, **Quantification of kerosene in gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography and N-way multivariate analysis**, *Anal. Lett.* 41 (2008).
- [36] C.V. Miihlen, C.A. Zini, E.B. Caramao, P.J. Marriott, **Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples**, *J. Chromatogr. A* 1105 (2006).
- [37] M.P. Pedroso, L.A.F. Degodoy, E.C. Ferreira, R.J. Poppi, F. Augusto, **Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multivariate data processing**, *J. Chromatogr. A* 1201 (2008).
- [38] N.J. Micyus, J.D. Mccurry, J.V. Seeley, **Analysis of aromatic compounds in gasoline with flow-switching comprehensive two-dimensional gas chromatography**, *J. Chromatogr. A* 1086 (2005).
- [39] J.V. Seeley, S.K. Seeley, E.K. Libby, J.D. Mccurry, **Analysis of biodiesel/petroleum diesel blends with comprehensive two-dimensional gas chromatography**, *J. Chromatogr. Sci.* 45 (2007).
- [40] M. Gallignani, S. Gamgues, M. Guardia, **Direct determination of benzene in gasoline by flow-injection fourier transform infrared spectrometry**, *Anal. Chim. Acta* 274 (1993).
- [41] M.A. Al-Ghoutia, Y.S. Al-Degsb, M. Amer, **Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration**, *Talanta* 76 (2008).
- [42] R.C.C. Pereira, V.L. Skrobot, E.V.R. Castro, I.C.P. Fortes, V.M.D. Pasa, **Determination of gasoline adulteration by principal components analysis-linear discriminant analysis applied to FTIR Spectra**, *Energy Fuels* 20 (2006).
- [43] R.M. Balabin, R.Z. Safieva, E.I. Lomakina, **Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: comparison of multivariate techniques**, *Anal. Chim. Acta* 671 (2010).
- [44] M.J.C. Pontes, C.F. Pereira, M.F. Pimente, F.V.C. Vasconcelos, A.G.B. Silva, **Screening analysis to detect adulteration in diesel/biodiesel blends using near infrared spectrometry and multivariate classification**, *Talanta* 85 (2011).

[45] L.M. De Souza, H. Mitsutake, L.C. Gontijo, W.B. Neto, **Quantification of residual automotive lubricant oil as an adulterant in Brazilian S-10 diesel using MIR spectroscopy and PLS**, Fuel 130 (2014).

[46] S. Marinovic, M. Kritovic, B. Pehara, V. Rukavina, A. Jukic, **Prediction of diesel fuel properties by vibrational spectroscopy using multivariate analysis**, J. Anal. Chem. 67 (2012).

[47] N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, **Fourier transform infrared Spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petro diesel-biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil**, Energy Fuels 23 (2009).

[48] D. Patra, A.K. Mishra, **Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis**, Trends Anal. Chem. 21 (2002).

[49] A. Taksande, C. Hariharan, **Synchronous fluorescence method to check adulteration of petrol and diesel by kerosene**, Spectrosc. Lett. 39 (2006).

[50] M. Meira, C.M. Quintella, P.R.C. Neto, I.M. Pepe, E.M.D. Ribeiro, W.L. Silva, A.L. Delcid, A.K. Guimarães, **Validation of LED spectrofluorimeter for determination of both biodiesel and nontransesterified residual cooking oil in diesel samples**, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 136 (2015)

[51] J.M. de Paulo, G. Mendes, J.E.M. Barros, P.J.S. Barbeira, **A study of adulteration in gasoline samples using flame emission spectroscopy and chemometrics tools**, Analyst 137 (2012).

[52] V.L. Skrobot, E.V.R. Castro, R.C.C. Pereira, V.M.D. Pasa, A.C.P. Fortes, **Use of principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) in gas chromatographic (GC) data in the investigation of gasoline adulteration**, Energy Fuels 21 (2007).

[53] M.F. Gonzalez, J. Ayuso, J.A. Alvarez, M. Palma, C.G. Barroso, **New headspace-mass spectrometry method for the discrimination of commercial gasoline samples with different research octane numbers**, Energy Fuels 28 (2014).

[54] D.T. Quach, N.A. Ciszkowski, B.J. Finlayson-Pitts, **A new GC-MS experiment for the undergraduate instrumental analysis laboratory in environmental chemistry: methyl-t-butyl ether and benzene in gasoline**, J. Chem. Educ. 75 (1998).

[55] R.M. Alberici, R.C. Simas, V. de Souza, G.F. de Sa, R.J. Daroda, M.N. Eberlin, **Analysis of fuels via easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry**, Anal. Chim. Acta 659 (2010).

[56] R. Haddad, T. Regiani, C.F. Klitzke, G.B. Sanvido, Y.E. Corilo, D.V. Augusti, V.M.D. Pasa, R.C.C. Pereira, W. Romao, B.G. Vaz, R. Augusti, M.N. Eberlin, **Gasoline, kerosene, and diesel fingerprinting via polar markers**, Energy Fuels 26 (2012).

[57] K.M. Pierce, S.P. Schale, **Predicting percent composition of blends of biodiesel and conventional diesel using gas chromatography-mass spectrometry, comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry, and partial least squares analysis**, Talanta 83 (2011).

- [58] F. Adam, F. Bertocchini, V. Coupard, N. Charon, D. Thiebaut, D. Espinat, M.C. Hennion, **Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates I. Determination of the nature of biodiesels blend in diesel fuel**, *J. Chromatogr. A* 1186 (2008).
- [59] Y. Briker, Z. Ring, A. Lacchelli, N. McLean, P.M. Rahimi, C. Fairbridge, **Diesel fuel analysis by GC-FIMS: aromatics, n-paraffins and isoparaffins**, *Energy Fuels* 15 (2001).
- [60] S.L. Silva, A.M.S. Silva, J.C. Ribeiro, F.G. Martins, F.A. Da Silva, C.M. Silva, **Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: a review**, *Anal. Chim. Acta* 707 (2011).
- [61] J. Burri, R. Crockett, R. Hany, D. Rentsch, **Gasoline composition determined by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy**, *Fuel* 83 (2004).
- [62] C.R. Kaiser, J.L. Borges, A.R. Dos santos, D.A. Azevedo, L.A. Doavila, **Quality control of gasoline by $^1\text{H NMR}$: aromatics, olefinics, paraffinics, and oxygenated and benzene contents**, *Fuel* 89 (2010).
- [63] M.R. Monteiro, A.R.P. Ambrozini, L.M. Liao, E.F. Boffo, L.A. Tavares, M.M.C. Ferreira, A.G. Ferreira, **Study of Brazilian gasoline quality using hydrogen nuclear magnetic resonance ($^1\text{H NMR}$) spectroscopy and chemometrics**, *Energy Fuels* 23 (2009).
- [64] L.L. Barbosa, F.V.C. Kock, R.C. Silva, J.C.C. Freitas, V. Lacerda Jr., E.V.R. Castro, **Application of low-field NMR for the determination of physical properties of petroleum fractions**, *Energy Fuels* 27 (2013).
- [65] S.M. Obeidat, **The use of $^1\text{H NMR}$ and PCA for quality assessment of gasoline of different octane number**, *Appl. Magn. Reson.* 46 (2015).
- [66] V. Bansal, G.S. Kapur, A.S. Sarpal, V. Kagdiyal, S.K. Jain, S.P. Srivastava, A.K. Bhatnagar, **Estimation of total aromatics and their distribution as mono and global di-plus aromatics in diesel-range products by NMR Spectroscopy**, *Energy Fuels* 12 (1998).
- [68] M.M. Fonseca, M.I. Yoshida, I.C.P. Fortes, V.M.D. Pasa, **Thermogravimetric study of kerosene-doped gasoline**, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87 (2007).
- [69] Y. Zannikou, D. Karonis, A. Mouzakis, **Preliminary investigation of experimental conditions and precision of an alternative method to determine high boiling point components in motor gasoline**, *Fuel* 186 (2016).
- [70] R.K. Sharma, A.K. Gupta, **Detection/estimation of adulteration in gasoline and diesel using ultrasonics**, in: **Second International Conference on Industrial and Information Systems**, ICIIIS, Sri Lanka, 2007.
- [71] M.S. Bahari, W.J. Criddle, J.D.R. Thomas, **Determination of the adulteration of petrol with kerosene using a rapid phase-titration procedure**, *Analyst* 115 (1990).
- [72] S.K. Suri, K. Prasad, J.C. Ahluwalia, D.W. Rogers, **Application of phase titrations for estimation of adulteration of gasoline and high speed diesel with kerosene**, *Talanta* 28 (1981).