

Nota técnica n.º 54/2014/CPT/SBQ

Brasília, 11 de agosto de 2014.

Assunto: Avaliação da redução do teor de corante compulsório em óleo diesel S500 rodoviário

1. Introdução

Esta Nota Técnica tem por objetivo relatar estudo realizado pela SBQ/ANP que avaliou, sob o ponto de vista técnico, a possibilidade de redução do teor de corante em óleo diesel S500 rodoviário proposta por agente do mercado.

Considerando que a variação da concentração de corante em uma mistura qualquer afeta diretamente a intensidade da coloração percebida e que existe certo grau de subjetividade na percepção de cor para a análise de alteração da concentração do corante, faz-se necessária a busca de uma metodologia com parâmetros objetivos, que sejam reprodutíveis e independentes do analista.

2. Descrição do estudo

2.1 Modelos de percepção de cores

As percepções humanas de cor são objeto de estudo da colorimetria, ciência que desenvolve modelos matemáticos para analisar cores, ou diferenças de cores, através da obtenção de parâmetros que as definem.

Um dos modelos mais utilizados para descrição de cores é o sistema da CIE (Comissão Internacional de Iluminação) que possui a particularidade de padronizar as fontes de luz (fontes iluminantes) e o observador. A padronização do observador consiste em definir um campo visual padrão de modo que a radiação a qual é emitida/refletida pelo objeto em estudo incida de maneira reprodutível em duas áreas distintas da retina: a parte central, onde estão localizados os cones responsáveis pela visão em cores; e a parte “geral”, onde estão os bastonetes responsáveis pela visão em preto e branco. Esta padronização determina a distância e o ângulo de visão do observador conforme apresentado na Figura 1 [1].

(SID Nº 00600.015414/2014-88)

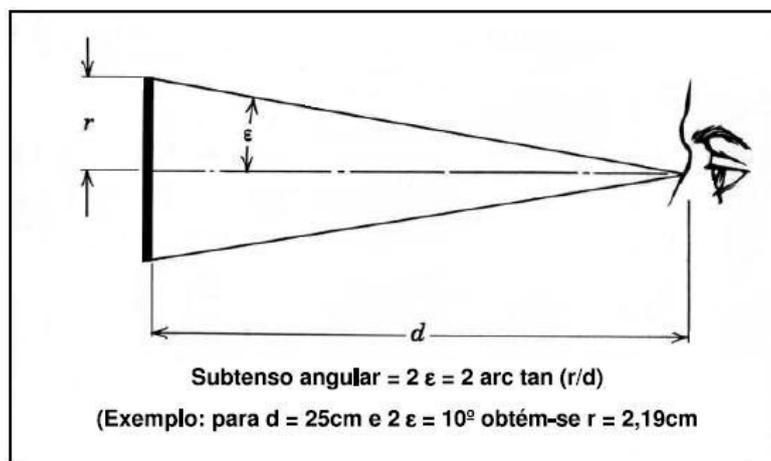


Figura 1. Descrição do campo visual do observador padrão. [1]

As fontes de luz possuem diferentes distribuições espectrais de potência, mesmo sendo comercializadas com a mesma designação. Desta forma, o CIE definiu diversos tipos de iluminantes que reproduzem diversas condições de iluminação como: lâmpadas incandescentes (Fonte A), luz do sol em dado momento (Fonte B), luz média do dia (Fonte C), luz média do dia incluindo a região UV (Iluminante D). A fonte mais utilizada é o iluminante D65 que apresenta uma temperatura de correlata de cor de 6504K e representa a luz média do dia levando em consideração medições realizadas em diferentes locais geográficos, horários do dia, condições atmosféricas e climáticas.

Uma vez definidos o observador padrão e o tipo de iluminante, são feitas medições de parâmetros que representam a composição de cor em um dado modelo matemático. Foram analisados diversos modelos colorimétricos quanto à sua representatividade, facilidade de obtenção de dados e suas limitações e optou-se pela utilização dos modelos CIELab e CIELCH.

O modelo CIELab define um espaço de cor no qual existem dois eixos ortogonais a e b , onde se verificam gradações de dois extremos, onde estão localizadas as cores vermelho e verde no primeiro, e amarelo e azul, no segundo (Figura 2). As cores localizadas mais ao centro do círculo são cores acromáticas e passando exatamente pelo centro está o eixo da luminosidade (gradação da intensidade luminosa, que cresce junto com o raio da esfera). Desta forma, as cores são descritas por três parâmetros: luminosidade (L), coordenada a (conteúdo de vermelho a verde) e coordenada b (conteúdo de amarelo a azul). Este sistema é largamente utilizado em diversos ramos da indústria nos quais o controle da qualidade de cor é significativo para o processo como: indústria de tintas, materiais cerâmicos e mesmo na indústria alimentícia [2].

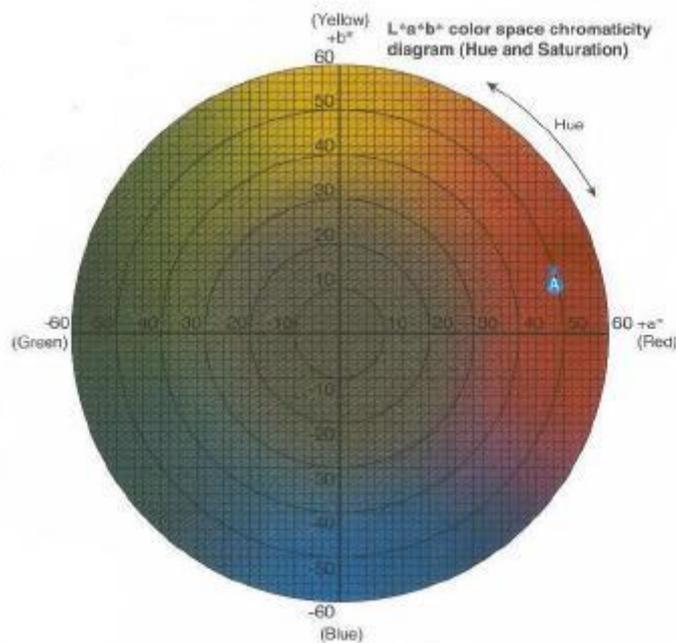


Figura 2. Sistema de coordenadas CIELab. [3]

O sistema CIELCH utiliza a mesma plataforma do sistema CIELab, porém utiliza coordenadas polares para definir uma posição em relação ao plano circular. Desta forma, temos também três coordenadas: a luminosidade (L), o ângulo de tonalidade (H) e uma distância em relação ao centro chamada croma (C).

A análise comparativa entre cores é feita através da obtenção das três coordenadas (L, a e b ou L, C e H) de cor do padrão considerado e da amostra questionada. Então, calcula-se a diferença de cor ΔE no sistema CIELab (Equação 1) e CIELCH (Equação 2) entre estas cores e, caso esta diferença seja maior do que o valor de tolerância reportado na literatura, conclui-se que esta diferença é visualmente significativa. Industrialmente são adotadas tolerâncias na diferença de cor calculada de: 0,85 para objetos azuis; 0,98 para objetos alaranjados; 1,37 para objetos rosas; e 1,73 para objetos amarelos [3].

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta C^2 + \Delta H^2} \quad (\text{Equação 2})$$

O olho humano possui uma capacidade limitada de detectar cores, o que insere incertezas nas três coordenadas, tanto no sistema CIELab quanto no CIELCH, as quais quando

representadas graficamente definem cubos de tolerância (Figura 3). Segundo estes modelos, amostras que estejam localizadas dentro destes cubos em tese possuiriam cores idênticas quando observadas por um observador padrão.

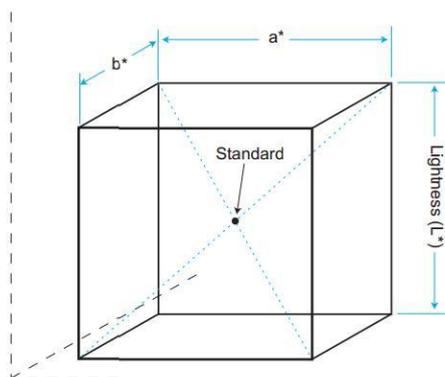


Figura 3. Tolerância na identificação da cor de uma amostra padrão no sistema CIELab. [3]

Para verificar a incerteza real do olho humano foram feitos diversos testes estatísticos com grupos suficientemente grandes nos quais foi solicitado para o observador que identificasse amostras que diferissem de uma amostra padrão. Os resultados indicaram que os cubos de tolerância dos sistemas CIELab e CIELCH não representavam precisamente os resultados obtidos pelo olho humano (Figura 4).

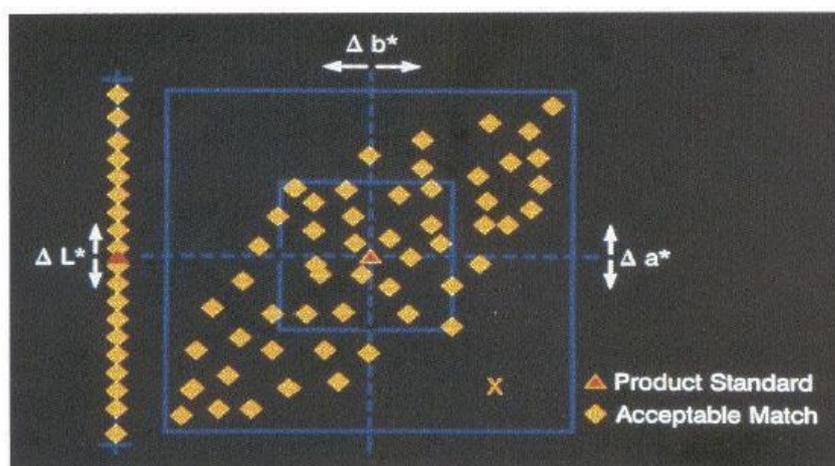


Figura 4. Resultados do estudo estatístico para definição de tolerância.[3]

Estes resultados permitem entender as limitações destes métodos já que os valores considerados aceitáveis visualmente pelo olho humano definem uma elipse e não um cubo de tolerância como previsto pelo CIELab e CIELCH. Outros métodos mais refinados foram

desenvolvidos posteriormente de modo a melhorar a descrição da elipse (CMC) [4] ou prever diferentes tolerâncias em função das tonalidades e/ou saturações (CIE 94 e CIE2000) [3]. No entanto, estes métodos requerem uma complexidade computacional muito grande e que o usuário defina relações de tolerância arbitrárias nas variáveis L, C e H aumentando a subjetividade do método. Por isso, foi considerado que os métodos CIELab e CIELCH são adequados para o propósito do presente estudo e os valores referentes às diferenças de cores calculadas serão avaliados através das tolerâncias reportadas na literatura [3].

2.2 Análise Sensorial

Análise Sensorial é uma "disciplina da Ciência usada para evocar, medir, analisar e interpretar as reações das pessoas às características dos alimentos e materiais tal como são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, paladar, tato e audição" [5].

A Análise Sensorial permite determinar diferenças e caracterizar e medir atributos sensoriais de materiais ou determinar se as diferenças nestes materiais são detectáveis. No desenvolvimento de produtos ou no controle da qualidade, a compreensão, determinação e avaliação das características sensoriais dos produtos torna-se importante em muitas situações, como por exemplo na indústria de alimentos e bebidas [6].

2.3 Objetivos

- Avaliar a adequação da concentração de corante vermelho adicionada ao óleo diesel A S500 tendo em vista que sua finalidade é, não só a identificação do produto, mas também a detecção de eventuais contaminações do S10 com o S500;
- Determinar o melhor limite estimado ("Best Estimated Thresold - BET") de percepção visual que agentes de fiscalização e consumidores naturalmente percebem as contaminações de S10 com S500 em baixas concentrações e sua influência na concentração de enxofre total do S10.

2.4 Premissas

As seguintes considerações foram assumidas como verdadeiras para execução do estudo. Sabe-se que alguns tipos de biodiesel, por exemplo, obtidos a partir de palma e algodão, não satisfazem uma das considerações, portanto, não foram abordados nesse estudo:

- Tanto o óleo diesel B S10 como o B S500 não apresentam variações consideráveis na cor em função da matéria-prima utilizada para preparar o biodiesel B100 que pudessem influir nos

resultados. Por isso, utilizou-se biodiesel preparado com as matérias-primas mais utilizadas no mercado;

- Não existem variações consideráveis na coloração do óleo diesel quando da adição de biodiesel;
- A variação de cor observada em misturas de S10-S500 com diversas concentrações deve-se unicamente ao corante vermelho do S500.

2.5 Metodologia

A metodologia empregada consistiu em formular padrões de óleos diesel B S10 e S500 a partir do óleo diesel A não-corado, de uma amostra padrão de biodiesel de óleo de soja e do corante vermelho (*Solvent Red 174*). O padrão de óleo diesel A S500 foi corado com 20 mg/L e utilizado para preparar misturas S10-S500 B com: 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 15 e 20% (v/v) de S500. Posteriormente, todos estes padrões foram analisados em um ensaio para detecção de variações de cor desenvolvido no CPT/ANP e seu teor de enxofre total determinado segundo a norma ASTM D5453.

2.5.1 Ensaio de variações de cor

Foi construída caixa na forma de um prisma retangular com uma abertura frontal circular com iluminação apropriada, com o intuito de registrar imagens de amostras de óleo diesel B S10, S500 e das misturas de S10-S500 nos teores predeterminados e descritos anteriormente, as quais foram acondicionadas em frascos de 50 mL transparentes. Os devidos parâmetros para a câmera que obteve as imagens foram determinados empiricamente de modo a obter imagens com boa definição e cores idênticas às observadas pelos analistas.

Inicialmente foram feitos testes com diversos frascos para acondicionamento das amostras para avaliar qual, ou quais, frascos poderiam fornecer imagens reproduzíveis, ou seja, pequena variação de cor em repetidas imagens de uma mesma amostra, pouca reflexão nas superfícies externas e efeito de borda limitado.

Este teste foi importante para garantir que as cores registradas nas imagens representassem exatamente o que estava sendo observado. Foram testados quatro tipos de recipientes: frasco de vidro transparente, béquer de 200 mL, frasco para realização do ensaio CCS (Cold Cranking Simulator) e uma cubeta de quartzo utilizada em espectrofotômetros UV-VIS (Fotos em anexo). Destes frascos, os que apresentaram menores desvios na cor observada,

nas condições de ensaio, foram a cubeta de quartzo e o frasco de vidro (Figura 5). No entanto, a cubeta apresentava coloração mais clara devido a sua reduzida secção transversal, o que diminui a intensidade de luz absorvida pelo óleo diesel B S500. Desta forma, o frasco de vidro foi escolhido por possuir: pequeno efeito de borda, baixa incidência de sombras/reflexões na superfície do frasco e coloração representativa de condições reais de observação.



Figura 5. Frasco de vidro (esquerda) e cubeta de quartzo (direita) preenchidos com óleo Diesel S500.

Após a aquisição das imagens, elas foram tratadas digitalmente de modo a ajustar o balanço de brancos e exportadas no formato JPEG com maior resolução possível. Estes arquivos, por sua vez, foram analisados de modo a obter a composição média de cor em unidade de RGB (*Red-Green-Blue*). Esta análise foi feita em um software de tratamento de imagens no qual foram definidos uma região central e cinco pontos onde o software obtém a composição de cor RGB (Figura 6). Estas informações são utilizadas para calcular um valor médio que é convertido em coordenadas CIELab e CIELCH através de um aplicativo *online* de acesso livre [7].

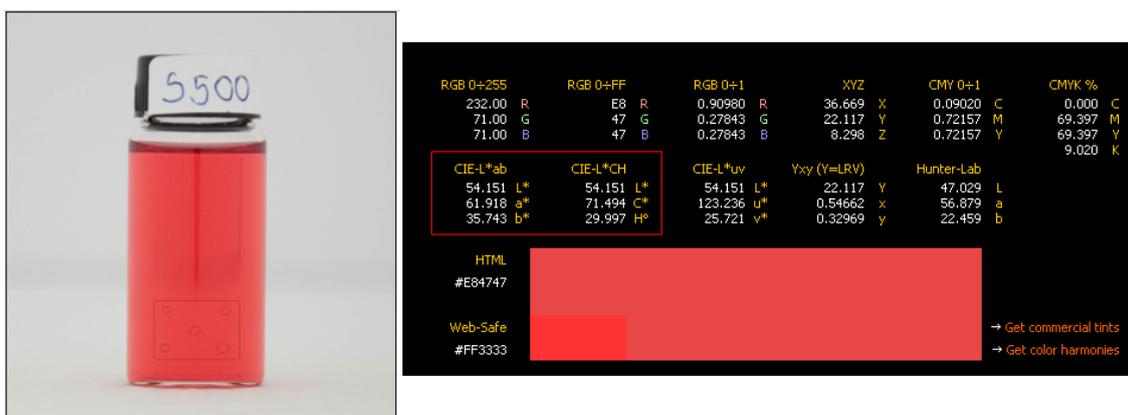


Figura 6. Imagem do padrão S500 e os resultados das coordenadas de cor CIELab e CIELCH obtidos no conversor.

Finalmente, as coordenadas CIELab e CIELCH do óleo diesel B S10, S500 e misturas S10-S500 foram utilizadas posteriormente para calcular as diferenças de cor de cada mistura em relação ao óleo diesel S10 puro através das Equações 1 e 2 com vistas a comparação direta com os padrões de tolerância reportados na literatura [3]. Caso a diferença fosse superior a tolerância praticada, afirmar-se-ia que existe diferença visualmente detectável na coloração de uma amostra questionada em relação ao padrão de S10.

2.5.2 Ensaio de variabilidade da metodologia

Considerando que a principal análise deste estudo foi a variação de cor das amostras questionadas em relação à cor de um padrão de óleo diesel S10, fez-se necessário a realização de ensaios para determinar a integridade da cadeia de tratamento de dados e a variabilidade observada no resultado final decorrente tanto da aquisição como do tratamento dos dados. Estes ensaios visam garantir que os resultados deste estudo possam ser avaliados criticamente e, se necessário, repetido por terceiros interessados com a obtenção de resultados equivalentes.

O ensaio de variabilidade consistiu em adquirir imagens da mesma amostra de óleo diesel B S10 e avaliar qual a variação de cor obtida em função de parâmetros como o formato do arquivo de imagem salvo pela câmera, e as quantidades de pontos analisados e de imagens consideradas para obtenção da composição média RGB da amostra.

Primeiramente, foram obtidas três imagens do padrão S10 utilizando o frasco e os parâmetros da câmera mencionados no item 2.5.1. Neste ensaio as imagens foram salvas em formato JPEG com resolução máxima, e analisadas utilizando 5 pontos conforme apresentado na Tabela 1. Os resultados indicaram que a maior variação na composição de cor foi observada no componente azul com desvio padrão máximo de 4 unidades RGB. Uma composição média padrão para S10 pode ser definida com as coordenadas (205,209,139).

Então, foi realizado um segundo ensaio no qual as mesmas imagens foram analisadas com 10 pontos para obtenção da composição média. Neste ensaio foi obtida praticamente a mesma composição média, porém com melhora significativa no desvio padrão médio obtido (001,001,000) para este parâmetro.

Tabela 1. Resultados dos ensaios de variabilidade de cor.

Parâmetros	Ensaio		
	1	2	3
Formato arquivo de imagem	JPEG	JPEG	RAW/JPEG
Número de pontos	5	10	5
Composição média (RGB)	205,209,139	204,209,139	223,217,165
Desvio padrão médio (RGB)	002,001,003	001,001,000	001,001,002
ΔE_{CIELab}	-	1,33	1,24
ΔE_{CIELCH}	-	1,53	1,13

Posteriormente, foi realizado um terceiro ensaio ajustando a configuração da máquina fotográfica para obter três imagens em formato RAW, que seria tratado e posteriormente exportado em JPEG. O formato RAW é utilizado por diversos profissionais que trabalham com edição de imagens, pois representa a resposta “real” do detector da câmera e poderia, em tese, fornecer imagens visualmente mais representativas mesmo após conversão final para o formato JPEG. Este ensaio considerou um número menor de pontos para compensar o tempo gasto no processamento de dados. Os resultados indicaram que foi obtida uma composição de cor marcadamente diferente daquela obtida nos ensaios 1 e 2, assim como valores de desvio padrão médio para os componentes RGB inferiores ao ensaio 1.

Finalmente, foi feito o cálculo da diferença de cor entre a composição média e a imagem com maior desvio para avaliar qual seria a tolerância na variação de cor imposta pela metodologia utilizada para análise do S10, S500 e misturas S10-S500. Este cálculo foi feito para os ensaios que apresentaram os melhores desvios padrão médios (2 e 3). Os resultados indicaram que, apesar do ensaio 3 possuir um desvio padrão médio RGB maior, ele apresenta uma menor variação de cor (ΔE), tanto no espaço CIELab como CIELCH, e ainda inferior ao valor de tolerância reportado na literatura para objetos amarelos (1,73) [3].

Quanto à variação de composição de cor, foram inseridos no aplicativo de conversão de cores as duas composições observadas, ou seja, aquela obtida nos ensaios 1 e 2, bem como aquela obtida no ensaio 3 e realizada a comparação visual dos padrões de cores gerados pelo conversor com aquele obtido na imagem da amostra questionada (Figura 7). A análise visual

permite concluir facilmente que o ensaio 3 gera uma composição de cor que apresenta melhor correspondência com a imagem do padrão S10 obtida pela câmera.



Figura 7. Análise comparativa do: padrão de óleo Diesel S10 (esquerda), cor obtida nos ensaios 1/2 (direita-cima), cor obtida no ensaio 3 (direita-baixo).

Desta forma, optou-se por utilizar o formato RAW na aquisição de imagens, correção de branco e exportação dos arquivos em JPEG. As condições de análise das imagens foram aquelas utilizadas no ensaio 3, uma vez que foram obtidos bons desvios padrão para a composição RGB e correspondência visual entre o padrão produzido pelo conversor e a imagem do padrão obtida na câmera.

2.5.3 Teste estatístico para avaliação do BET

Este teste foi empregado como uma ferramenta para determinar o BET associado às cores das misturas S10/S500. Também foi utilizada a análise sensorial para avaliar a percepção dos observadores em relação às amostras de óleo diesel B S500 comercializadas em diferentes regiões geográficas, por meio de entrevistas.

Inicialmente, foram preparados frascos contendo cada uma das amostras analisadas através da aquisição de imagens em duplicata e dez amostras comerciais de S500, sendo identificados com um código numérico aleatório. Então, foi elaborado um modelo de questionário no qual o entrevistado classificaria a amostra questionada em função da sua convicção em relação à contaminação do óleo diesel S10 da seguinte maneira: 1 – certeza de ser óleo diesel B S10 puro; 2 – Talvez seja óleo diesel B S10 puro; 3 – Dúvida insanável da contaminação; 4 – Talvez seja um óleo diesel B S10 contaminado; 5 – Certeza de contaminação do óleo diesel B S10 com óleo diesel B S500; 6 – certeza de ser um óleo diesel B S500 puro. A inclusão do item 6 visa incluir uma possibilidade do observador identificar as amostras comerciais de S500 como tal.

Posteriormente, foram selecionados 24 observadores entre: especialistas e técnicos em regulação do CPT/ANP, servidores que atuam na fiscalização de agentes regulados (SFI/ANP), analistas e técnicos administrativos do CPT/ANP, assim como funcionários terceirizados. Os grupos foram definidos com o intuito de garantir representatividade tanto de profissionais que costumemente têm contato com o combustível e também de consumidores comuns.

As amostras foram colocadas em uma caixa de papel e o entrevistado as retirava de uma em uma aleatoriamente, fazia a observação e respondia ao questionário. O cálculo do BET foi realizado de acordo com a norma técnica ASTM E679 [9].

Esta norma técnica define práticas padronizadas para determinação de limites de odores e sabores em séries de diferentes concentrações de analitos em alimentos. O BET de cada entrevistado é calculado pela média geométrica entre a mínima concentração detectada e a concentração imediatamente anterior. O BET do grupo é igual à média geométrica dos BETs dos entrevistados.

2.5.4 Ensaio para determinação do teor de enxofre total (ASTM D5453)

A quantificação do teor de enxofre foi obtida por meio de uma curva analítica construída a partir de soluções de dibenzotiofeno em n-decano com 0,5, 1, 2,5, 5, 10, 25 e 50 mg/kg de enxofre. A regressão linear da relação entre as áreas obtidas e a concentração forneceu uma equação com coeficiente de correlação $r > 0,999$.

O padrão de óleo diesel S10 e de grande parte das misturas S10-S500 foi analisado diretamente, enquanto que as misturas S10-S500 com maior teor de enxofre (12 – 20% de S500) e o padrão de S500 foram analisados após diluição na proporção de 1:10 (m/m) evitando, assim a

necessidade de construir uma nova curva para teores maiores que 50 mg/kg. Todas as amostras foram analisadas em triplicata sendo reportadas as médias aritméticas.

2.6 Resultados e discussão

2.6.1 Avaliação da percepção de cor dos padrões S10, S500 e das misturas S10-S500

Após a preparação de todas as misturas de S10-S500, estas foram colocadas nos frascos utilizados para o ensaio de variação de cor e analisadas visualmente pela equipe do projeto (Figura 8).



Figura 8. Imagens dos padrões de óleo diesel S10, Misturas S10-S500 e S500.

Esta análise permitiu identificar preliminarmente a concentração máxima de óleo diesel B S500 que seria visualmente tolerável, considerando um observador razoavelmente familiarizado com estes produtos. O tratamento dos dados obtidos a partir das imagens forneceu as coordenadas de cor nos sistemas CIELab e CIELCH para os padrões S10, S500 e para as misturas S10-S500, permitindo assim o cálculo das diferenças de cor nestes dos sistemas. Observa-se que o sistema CIELab fornece valores numericamente inferiores ao sistema CIELCH (Figura 9) indicando que, considerando a metodologia empregada, este sistema possui maior sensibilidade para as tonalidades de cor observadas (amarelado-laranja-vermelho).

Considerando que trabalhos da literatura reportam limites de tolerância nos sistemas CIELab e CIELCH tão altos quanto 1,8 [3], todas as amostras apresentaram variações significativas de cor em relação ao padrão de S10, uma vez que a mistura S10-S500 2%

apresentou ΔE s de 2,19 e 4,70 para os sistemas CIELab e CIELCH, respectivamente. Esta observação contrasta com a percepção visual da equipe técnica que indicava um limite de tolerância consideravelmente mais alto.

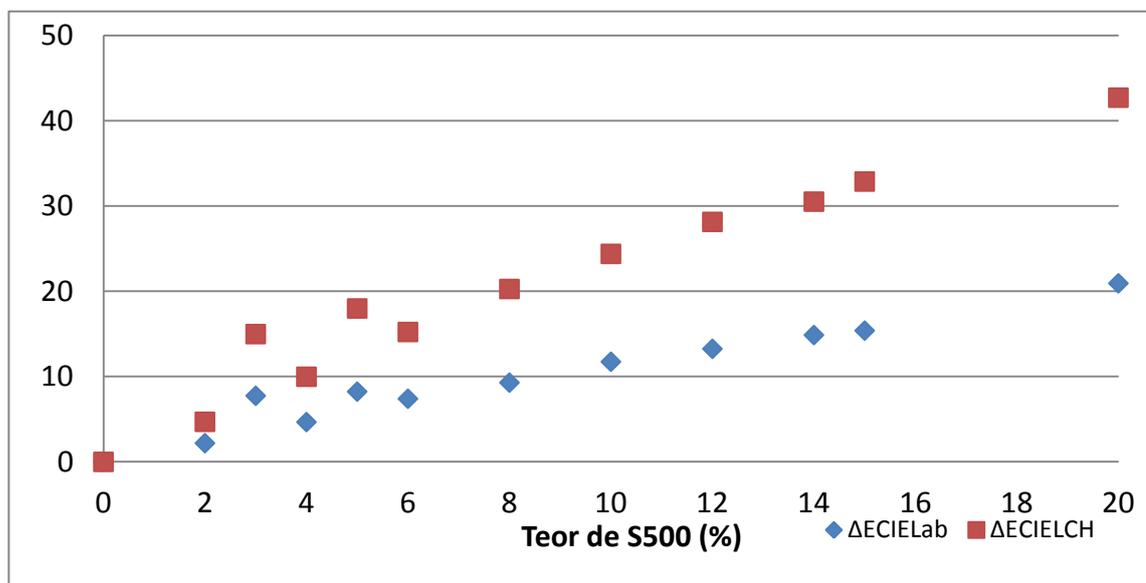


Figura 9. Diferenças de cor calculadas para os sistemas CIELab e CIELCH.

Tendo em vista estes resultados e considerando que o propósito deste estudo era obter condições tão próximas quanto possível daquelas experimentadas por um observador padrão (consumidor e/ou agente de fiscalização), optou-se por trabalhar com o sistema CIELab. Porém, esta escolha não eliminou a necessidade de realizar testes mais detalhados que permitissem avaliar qual seria o BET que representaria a tolerância real deste observador padrão.

2.6.2 Avaliação estatística do melhor limite estimado (BET) para percepção de contaminação de S500 em S10

A Tabela 2 traz as médias geométricas das respostas dos entrevistados, e a média geométrica do grupo, o BET, a partir das respostas em duplicata (a norma técnica E679 não prevê uso de duplicata nesse caso), usando um aperfeiçoamento no tratamento estatístico. Foi obtido um valor limite, indicando que a maioria dos observadores conseguiria perceber uma contaminação acima desse limite do S500 em S10, com o S500 corado com exatamente 20 mg/L.

Tabela 2. Resultados de BET obtidos.

Entrevistado	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
BET	5,5	4,5	11,0	6,9	4,5	5,5	4,5	6,9	5,5	3,5	6,3	4,5	5,5	2,4	2,4	14,5	4,5	6,9	3,5	8,9	44,7	13,0	3,5
BET global	X%																						

2.6.3 Avaliação de análise de enxofre nas amostras de S10 contaminadas com S500

A Figura 10 traz gráfico que relaciona teor percentual de contaminação de S500 em S10 e o teor de enxofre obtido, em mg/kg. Os resultados individuais também se encontram em anexo.

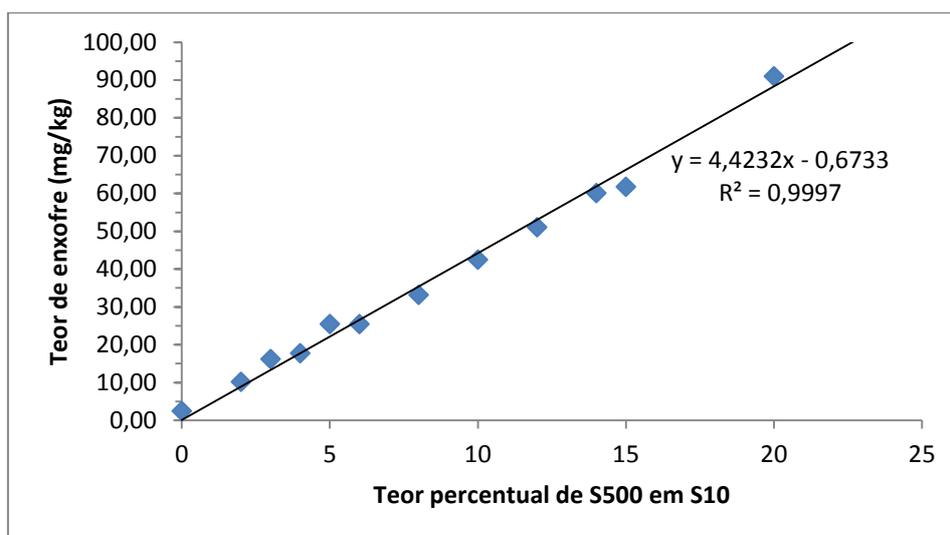


Figura 10. Relação entre o teor percentual de S500 em S10 e o teor de enxofre total. Em vermelho, destacado o percentual calculado como BET.

Considerando o valor limite para contaminação, a análise de enxofre indicou um teor superior a duas vezes o valor especificado. Porém, cabe ressaltar que o óleo diesel S10 utilizado no estudo apresentou valor de 2,45 mg/kg, reconhecidamente muito baixo quando comparado ao teor médio que tem sido verificado no mercado segundo dados do Programa de Monitoramento de Qualidade da ANP (PMQC/ANP), que é próximo de 9,0 mg/kg.

A concentração de corante está relacionada diretamente com a Absorbância na região de comprimento de onda próximo a 550 nm, na região do visível do espectro eletromagnético (a lei de *Lambert-Beer* estabelece essa relação diretamente proporcional para Absorbâncias menores que 1,0, como é o caso). Em vista disso, se houver uma diminuição da concentração do corante pela metade, proporcionalmente, poderá haver um aumento do BET, duplicando esse valor, o que representaria, nesse caso, um teor de enxofre mais alto ainda, valor esse maior a 5 vezes o especificado.

3. Conclusão / Comentários

A metodologia utilizando algoritmos CiELab e CIELCH não se mostrou adequada para uma obtenção segura do BET, valor da melhor estimativa do limite de contaminação visualmente perceptível.

A metodologia de análise sensorial, executada a partir de entrevistas, foi satisfatória para determinação do BET, com tratamento estatístico segundo norma ASTM E679.

O atual teor de corante especificado de 20 mg/L para o óleo diesel A S500, implicou, nesse estudo, na obtenção de um determinado BET. Portanto, a maioria dos observadores conseguiria distinguir visualmente um óleo diesel S10 contaminado com teores de S500 superiores a esse limite em relação ao óleo diesel S10 puro.

Os teores de enxofre de produtos com níveis de contaminação com óleo diesel B S500 próximos ao BET, no presente estudo, apresentaram valores próximos a, 2,5 vezes acima do valor especificado. Adicionalmente, o teor de enxofre, em tese, pode chegar a 40 mg/kg em uma mistura de S10 com teor do BET de S500, considerando os valores especificados. Tal valor corresponde a 4 vezes o que é atualmente limite para S10.

Ressaltamos que a norma ASTM E679 considera, para obtenção do BET, a percepção visual da maioria simples de observadores. Porém, se for considerada uma maioria mais significativa (por exemplo, 80% dos observadores percebendo com certeza uma contaminação), o valor perceptível aumenta significativamente, podendo levar a teores de enxofre da ordem de 42 mg/kg nas amostras desse estudo, podendo chegar a 59 mg/kg segundo atuais especificações para o mercado. Isso com o teor atual de 20 mg/L. E conforme explicado no item anterior, se houver uma redução pela metade, por exemplo, os limites de contaminação perceptíveis (BETs), e conseqüentemente, o teor de enxofre visualmente tolerado poderia chegar a 118 mg/kg, quase 12 vezes o valor especificado pela ANP, podendo comprometer motores que atendem a fase P7 do Proconve.

Segundo dados atuais do programa de monitoramento (PMQC/ANP), o teor de enxofre é responsável por 8,1% do total de não-conformidades verificadas no óleo diesel S10. Considerando que a totalidade de não-conformidades do teor de enxofre para o S10 seja proveniente de contaminação com S500 não perceptíveis pela cor, em um pior cenário, uma redução do corante pela metade poderia levar a um número de não-conformidades desse parâmetro, proporcional ao dobro do número absoluto registrado hoje.

Logo, se o corante é usado unicamente como ferramenta de diferenciação entre os óleos diesel S500 e S10 puros, é possível uma redução do teor do corante. Porém, se é também uma ferramenta que permite a detecção de contaminação considerável de S500 no S10, a concentração atual deve ser mantida ou poder-se-ia considerar um aumento do teor de corante, levando em conta também outros fatores, de ordem logística e/ou econômica. Cabe observar que é importante que a percepção de possível produto contaminado seja fácil para o consumidor, ainda que laboratórios facilmente a detectem.

4. Referências

1. Fundamentos de colorimetria, PUC-Rio – Certificação Digital Nº 0421327/CA
2. The measurement of beer and wort colour – A new approach, J. Inst. Brew., 98, 321, 1991.
3. Material do Minicurso de Colorimetria ministrado pelo Sr. Paulo Cezar M. Tiano organizado pelo CRQ-IV, São Paulo, 2009.
4. Variação de Tonalidades em PLACAS Cerâmicas e Escalas Colorimétricas: CMC x CIELAB x CIELCH, Cerâmica Industrial, 4, 1999.
5. IFT. Institute Of Food Technologists. Sensory evaluation guide for testing food and beverage products. Food Technology. Chicago, v.35, n.11, p.50-57, 1981.
6. “Guidelines for Sensory Analysis in Food Product Development and Quality Control”, Lyon, D.H; Francombe, M.A.; Hasdell, T.A. e Lawson, K. (eds.), 1982, Chapman & Hall, London, Reino Unido
7. <http://www.easyrgb.com/index.php?X=CALC#Result>, acessado dia 18/06/2014
8. ASTM D5453 - Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence.
9. ASTM E679-04r11 - Standard Practice for Determination of Odor and Taste Thresholds By a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits.

Nota Técnica elaborada por:

Waldemar Pacheco de Oliveira Filho
Especialista em Regulação CPT/ANP

Euler Martins Lage
Especialista em Regulação CPT/ANP

Gilson Rodrigo de Miranda
Especialista em Regulação SBQ/ANP

Fillipe Augusto da Costa Garcia
Especialista em Regulação CPT/ANP

De acordo:

Vinicius Leandro Skrobot
Coordenador CPT/ANP

Rosângela Moreira de Araújo
Superintendente SBQ/ANP

(SID Nº 00600.015414/2014-88)

WPOF