



OBTENÇÃO DE NOVAS FORMULAÇÕES PARA O DIESEL S500 E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Gabriel Igor Queiroz Costa¹; Luciene da Silva Santos¹; Rodrigo Rosa Lhul¹; Ramoni Renan Silva de Lima¹; José Carlos Florêncio de Andrade

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Campus Universitário, Avenida Senador Salgado Filho, 3000-Lagoa Nova, Natal/RN, 59078-970. - gabriel.igorq@gmail.com

RESUMO

As mudanças exigidas pela legislação no que se refere a composição do diesel nos últimos anos demonstram uma tendência de que esse combustível venha a apresentar cada vez menor concentração de enxofre. O aumento no teor de biodiesel e, a substituição do diesel S1800 pelo S500, além da inserção do diesel S10 no mercado nacional, são indicativos de tais modificações. Buscando atender as demandas de mercado e as especificações exigidas pela Agência Nacional de Petróleo Gas Natural e Biocombustíveis – ANP para o teor de enxofre no diesel do Rio Grande do Norte, este trabalho busca avaliar as propriedades físicoquímicas, de amostras diesel S500 obtidas por diferentes misturas utilizando diesel S10, de maior custo para as Refinarias, e diesel S1800, de menor custo, além do biodiesel B7, atendendo a especificação do teor máximo de 7% v/v. As propriedades físicoquímicas, Ponto de fulgor, Viscosidade Cinemática, Curva de Destilação, Índice de Cetano e Ponto de entupimento das amostras originárias da Refinaria Potiguar Clara Camarão - RPCC, e as novas formulações foram obtidas utilizando metodologias de análises segundo as normas ASTM. Os resultados encontrados para as misturas, quando comparados com os dados das matrizes originais, foram satisfatórios, apresentando valores intermediários para as propriedades estudadas, se enquadrando nos valores limites destes parâmetros, que são estabelecidos pela ANP, tratando-se de um meio alternativo para promover a redução de enxofre destas correntes, reduzindo o o custo, devido ao menor uso de processos de hidrotreatamento de elevado custo industrial.

Palavras-chave: Diesel, Teor de enxofre, biodiesel, Novas formulações

1. INTRODUÇÃO

O óleo diesel pode ser considerado como o derivado de petróleo mais representativo dentro da economia nacional, o que pode ser demonstrado a partir da forte correlação entre a sua demanda e o PIB nacional, como demonstrado na Figura 1. A importância do combustível abrange diversos setores da economia, estando associada principalmente ao setor rodoviário. No transporte inter-regional de cargas, os custos do diesel chegam a corresponder a 40,1% do custo total para cargas fechadas (CAETANO, 2013).

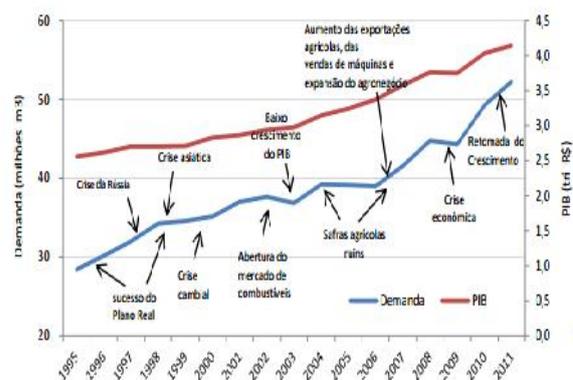


Figura 1: Correlação entre o comportamento da demanda do diesel e o PIB nacional de 1995 a 2011
Fonte: ANP (2013)



A necessidade de utilização do diesel é tão alta, que em 2011, segundo dados disponibilizados pela ANP, ele representava tanto a maior porcentagem de derivado de petróleo produzido quanto importado. O crescimento desses percentuais, quando comparados a anos anteriores, está diretamente associado a programas de investimento realizados pela Petrobras, principalmente em unidades de coqueamento (SZKLO, 2012). Segundo dados da EPE (Empresa de Pesquisa Energética), exibidos pelo Ministério de Minas e Energia, o óleo diesel em 2013 representava 18,8% do consumo energético do país. Esse percentual apresentado por ele chega a ser superior até mesmo ao percentual da eletricidade, que é de 17,1%.

Devido a alta demanda do diesel, a legislação correspondente a este derivado do petróleo vem sofrendo constantes mudanças, visando a obtenção de uma corrente de maior qualidade para abastecer o mercado e que atenda todos os aspectos ambientais exigidos durante a cadeia produtiva deste produto.

A resolução ANP de número 50 especifica os valores dos parâmetros de caracterização do diesel rodoviário. Alguns exemplos são mostrados na Tabela 1:

Tabela 1: Valores limites especificados pela ANP para a viscosidade cinemática, ponto de fulgor e índice de cetano

Propriedade Físico-Química	Limites para o diesel S500 A e B
Ponto de fulgor (°C)	38 (mínimo)
Viscosidade cinemática (mm²/s)	2,0 a 5,0
Índice de cetano*	45 (mínimo)

* Análise permitida apenas para o S500 A

Os principais parâmetros que vêm sofrendo alterações pelas portarias

regulamentadas pela ANP são o teor de biodiesel, que vem aumentando consideravelmente nos últimos anos. Esse crescimento do teor de biodiesel deve-se as contribuições que essa matriz traz ao combustível, já que apresenta um alto ponto de fulgor e por se tratar de uma matriz praticamente isenta de enxofre e compostos aromáticos, reduzindo as emissões de poluentes. Suas formas de obtenção são abundantes, sendo as principais fontes de origem vegetal como mamona, soja e dendê, entretanto, sua adição em alta proporção pode provocar alterações nas propriedades físico-químicas do combustível. Atualmente, a legislação especifica um teor de biodiesel igual a 7%.

Um dos problemas enfrentados pela indústria atual é o alto teor de enxofre presente neste derivado, sendo necessários diversos processos de tratamento. O enxofre ao reagir com o oxigênio, forma o dióxido de enxofre, um dos principais poluentes da atmosfera, levando a formação do smog fotoquímico, ao entrar em contato com a radiação ultravioleta, além de formar a chuva ácida e vários outros óxidos (INGLEZAKIS, 2006). A utilização de diesel em larga escala no país, resulta na demanda por um combustível de maior qualidade, agregando vários processos de tratamento a esse derivado e conseqüentemente, aumentando os custos de produção do processo de refino como um todo, principalmente pela utilização de processos onerosos, como o hidrotreatamento.

O desenvolvimento desse trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades físico-químicas de duas misturas de diesel S500, formuladas a partir da utilização de amostras de diesel S10 e S1800, originárias da RPCC, no Rio Grande do Norte, diferindo apenas quanto a presença do biodiesel nelas, analisando também estas cargas de origem. Os resultados obtidos foram



comparados entre si e com os valores limites estabelecidos pela ANP.

2. METODOLOGIA

A metodologia desenvolvido neste trabalho consistiu na preparação de duas misturas de diesel com concentração final de aproximadamente 500 ppm, a partir da utilização de outras amostras de diesel de diferentes concentrações, além do biodiesel proveniente da soja e sebo bovino em uma das formulações. As misturas foram caracterizadas por meio de diversas propriedades físico-químicas, assim como as cargas que as originaram. Os resultados desses parâmetros de caracterização foram comparados entre si e com alguns valores limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo.

2.1. Materiais

Para a avaliação das propriedades físico-químicas do diesel, preparou-se uma mistura de diesel com concentração de 500 ppm em enxofre. Para isto, foram utilizados diesel S10 A (isento de biodiesel), e diesel S1800 A, contendo uma alta concentração de enxofre e um biodiesel. Foram estabelecidas as quantidades necessárias de cada uma das matrizes iniciais para constituir um volume de 300 mL de diesel S500, quantidade suficiente para realizar todos os ensaios para a obtenção das propriedades do diesel.

2.2. Determinação de enxofre

A concentração de enxofre foi determinada na mistura de diesel S500, no diesel S10, S1800 e no biodiesel, para possibilitar um cálculo confiável durante a preparação da mistura, através da técnica de espectrometria de fluorescência na região do ultravioleta (FUV), realizada pelo Analisador de Enxofre Total HS da Multitek, seguindo o procedimento estabelecido pela norma ASTM D 5453. Esta análise é destrutiva, no entanto, não

exige nenhum tipo de preparo em relação as amostras a serem estudadas, levando cerca de 12 minutos de análise para cada amostra, já que a norma exige que a determinação de enxofre deve ser realizada em triplicata. As curvas de calibração obtidas para este equipamento, foram feitas a partir da utilização de padrões de dibenzotiofeno e tolueno, resultando na curva de calibração de baixa concentração, de 1-10 ppm; na curva de média, de 10-100 ppm e na curva de alta, de 100-1000 ppm. Para amostras com concentrações acima de 1000 ppm, foram feitas diluições usando tolueno.

2.3. Avaliação das propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas do diesel foram medidas a partir da utilização de diversos aparelhos disponíveis no Laboratório de Caracterização de Petróleo e Derivados (LABPETROL) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

O ponto de fulgor foi medido através de um equipamento automático Pensky-Martens da Seta Multiflesh®, que segue a norma ASTM D93, sendo uma propriedade de extrema importância no que se refere a segurança e ao transporte desta carga, medindo a temperatura mínima na qual o combustível desprende vapores inflamáveis ao ser exposto por uma fonte externa de calor, porém, caso a fonte seja retirada, a combustão é interrompida, devido a quantidade insuficiente dos vapores (RIAZI, 2005).

A destilação foi realizada através de um destilador automático ADU4+ da Anton-Paar, conforme a norma ASTM D86, incluindo a amostra no grupo 4 referente a esta norma. Essa análise é uma das mais importantes para a caracterização da matriz, fornecendo os diferentes pontos de ebulição do material, de acordo com sua composição química, o que permite inferir se uma amostra está aditivada. Além disso, alguns pontos de



destilação especificados pela ANP possuem uma aplicação específica, como por exemplo, o volume de 50% de destilado, que está associado a partida dos motores e o bom desempenho em retomadas de velocidade, enquanto que o volume de 85% está associada as frações pesadas, formação de depósitos e emissões veiculares.

O ponto de entupimento foi medido pelo equipamento AFP 102, da Tanaka, seguindo a norma ASTM D6371. O ponto de fluidez foi encontrado utilizando-se o equipamento CPP 5Gs, seguindo a norma ASTM D97. Esta propriedade está diretamente associada ao transporte do combustível. O viscosímetro Stabinger SVM-3000 foi utilizado para medir a viscosidade dinâmica e por meio de correlações matemáticas, determinar a viscosidade cinemática, conforme a norma ASTM D7042. sendo também utilizado para fornecer a densidade do diesel segundo a norma ASTM D4052

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência na região do ultravioleta (FUV)

A técnica de espectrometria de fluorescência na região do ultravioleta (FUV) foi utilizada para determinar a quantidade de enxofre presente nas amostras pois esta possui uma maior sensibilidade, sendo mais adequada para se analisar amostras de concentrações mais distintas do que a técnica de espectroscopia de fluorescência na região de raios X, que é comumente utilizada para concentrações elevadas de enxofre.

Na tabela 2, são mostrados os dados das curvas analíticas de calibração do equipamento usado para a realização das análises, onde foram usadas cinco amostras para a construção de cada uma das curvas.

Tabela 2: Dados das curvas de calibração do FUV

Faixa de concentração (ppm)	Curva Analítica	Coefficiente de determinação (R ²)
1-10	Y=1E+07x + 560194,5	0,999968
10-100	Y=2E+06X - 1E+06	0,999914
100-1000	Y=218965X - 246347,97	0,999992

Na Tabela 3, são apresentados os resultados para as determinações das concentrações de enxofre nas amostras de diesel S10 A, S1800 A, biodiesel e nas misturas de diesel S500 A e B7 preparadas, utilizando-se o FUV.

Tabela 3: Determinação de enxofre em amostras de diesel por FUV com N=3 (N= Número de replicatas)

Amostras	Conc. de S por FUV (ppm)	% Desvio Padrão
S10 A	7,958	2,15
S1800 A	1513,969	2,44
Biodiesel	2,861	1,22
S500 A	488,404	1,15
S500 B7	493,929	1,60

3.2. Resultados das análises das propriedades físico-químicas

Na tabela 4 pode-se observar os resultados de algumas das propriedades físico-químicas analisadas seguindo suas respectivas normas ASTM para as amostras de biodiesel, diesel S10 A, S1800 A, S500 A e S500 B7.



Tabela 4: Resultados das análises das propriedades físico-químicas

Análises Amostras	Ponto de entupimento (°C)	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de fluidez (°C)	Viscosidade dinâmica a 40 °C (mPa.s)	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	Densidade a 40 °C (g/cm ³)
S10 A	- 7	74	- 9	2,2012	2,7194	0,8094
S1800 A	15	67	15	5,6743	6,5497	0,8432
Biodiesel	- 1	132	0	3,6969	4,2653	0,8667
S500 A	4	70	6	2,9043	3,5399	0,8204
S500 B7	4	71	0	2,9910	3,6286	0,8243

A produção de diesel S500 a partir de uma mistura utilizando diesel S10 e S1800, trata-se de uma boa alternativa para aproveitar uma corrente de alta concentração de enxofre e com baixo valor agregado. De maneira geral, as propriedades físico-químicas das misturas apresentaram valores intermediários das cargas que foram utilizadas para a sua formulação, resultando em uma formulação cujas propriedades físico-químicas não apresentam grandes variações quando comparadas aos valores limites especificados pela ANP, mostrando o seu potencial comercial. Além disso, são evitados gastos com processos de tratamentos na refinaria, como o hidrotratamento (HDT), que apesar de apresentar bons resultados, acaba onerando o processamento da carga como um todo.

A presença de biodiesel em uma das misturas, resultou na alteração de algumas propriedades, devido principalmente a alta viscosidade e densidade apresentada por esta carga. A diminuição do ponto de fluidez apresentou a maior variação dentre todos os parâmetros, entretanto, a viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática, ponto

de fulgor e densidade também mostraram pequenas alterações..

3.2. Resultados das destilações e índice de cetano

Na Figura 2 pode-se observar as curvas de destilação geradas para as misturas de diesel S500 e para uma amostra de diesel de mesma concentração comercial, segundo o método ASTM D86. Todos os resultados foram gerados seguindo o mesmo método de destilação, onde segundo a norma ASTM, todas as amostras foram incluídas no grupo 4 de destilação

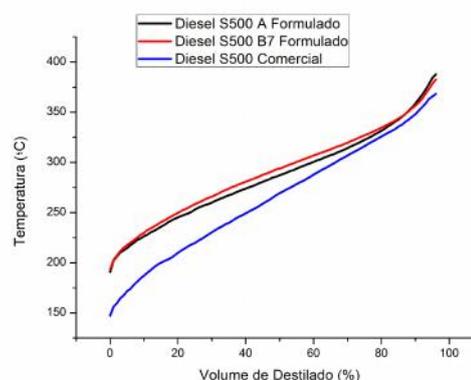


Figura 2: Curvas de destilação atmosférica

As curvas obtidas demonstram uma semelhança entre as curvas de



destilação das misturas de diesel S500, mesmo com a inclusão do biodiesel em uma delas. A principal diferença está no menor ponto de ebulição inicial e maior ponto final apresentado pelo diesel S500 A.

Na Figura 2 nota-se uma clara diferença entre a curva de destilação da amostra de diesel comercial e das misturas até aproximadamente 50% do volume da amostra ser destilado, enquanto que a destilação dos componentes pesados apresentam resultados semelhantes para todas as curvas geradas. Entretanto, ao se verificar a portaria ANP de resolução número 50, nota-se que os pontos de destilação especificados estão todos de acordo com os valores estabelecidos pela legislação. Esses valores podem ser analisados na tabela 5, mostrada abaixo:

Tabela 5: Valores limites para os pontos de destilação especificados pela resolução atual da ANP e valores das misturas.

Pontos de Destilação	Limites	S500 A	S500 B7
50% Destilado (°C)	245 a 310	287,1	293,8
85% Destilado (°C)	360	342,7	343,8

Caso o número de cetano não possa ser obtido, já que necessita de um equipamento de maior custo, a ANP permite o uso do índice de cetano para amostras de diesel S500 A. Segundo a norma ASTM D4737, o cálculo do índice de cetano pode ser efetuado segundo dois procedimentos (A e B) a partir da utilização de alguns pontos de destilação juntamente com a medida de densidade

das amostras em uma temperatura a 15°. Para as misturas preparadas para o desenvolvimento deste trabalho foram encontrados para o S500 A os valores de 56,1 para o procedimento A e 56,7 para o procedimento B.

A adição de biodiesel à mistura, apesar de ter aumentado os pontos de ebulição para os volumes especificados no cálculo do índice de cetano, também provocou um aumento na densidade da amostra, o que desfavorece essa propriedade, que por sua vez, está diretamente associada a qualidade do combustível. Entretanto, um ensaio mais qualificado para verificação da qualidade do mesmo seria o número de cetano.

4. CONCLUSÕES

A produção de diesel S500 a partir de outras cargas com diferentes concentrações de enxofre, aproveitando um produto de baixa valor agregado e que deixou de ser comercializado, segundo a legislação vigente, resultou em um produto final cujas propriedades físico-químicas se assemelharam as do óleo diesel comercializado e que se enquadraram dentro dos valores especificados pela legislação vigente, indicando que a formulação de diesel S500 a partir de cargas com diferentes concentrações de enxofre pode se tratar de uma boa alternativa para produzir um combustível, reduzindo gastos provenientes de alguns processos de tratamentos da refinaria.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo auxílio ao PRH/ANP/MCTI e PRH/PB222 e, ao LABPETROL, onde foram realizadas as análises e a Petrobras, Refinaria Potiguar Clara Camarão, RPCC pela parceria e fornecimento de amostras.



6. REFERÊNCIAS

AL-HAMAMRE, Z.; AL-SALAYMEH, A. **Physical properties of (jojoba oil + biodiesel), (jojoba oil + diesel) and (biodiesel + diesel) blends.** Fuel, V.123, p. 2014, 2014.

ALEME, H. G.; BARBEIRA, P. J. S., **Determination of flash point and cetane index in diesel using distillation curves and multivariate calibration.** Fuel, V.102, p. 129-134, 2012.

ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso: 23 de março de 2015.

ASTM D86. **Standard test for distillation of petroleum products at atmospheric pressure.** Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2012.

ASTM D97. **Standard test method for pour point of petroleum products.** Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2012.

ASTM D6371. **Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels.** Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2010.

ASTM D7042. **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).** Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2014.

ASTM D93. **Standard Test for Flash point by Pensky-Martens closed cup tester.** Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2013.

ASTM D4052. **Standard test for density and relative density of liquids by digital density meter.** Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2011.

ASTM D4737. **Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation.** Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2010.

BAIR, S. **The pressure and temperature dependence of volume and viscosity of four Diesel fuels.** Fuel, V. 135, p. 112-119, 2014

CAETANO, L. P. **Mapeamento e Projeção do Consumo de Óleo Diesel no Brasil.** 2013, 77p, Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Curso de Engenharia de Produção da Escola Politécnica. Rio de Janeiro-RJ.

FARAH, Marco Antônio. **Petróleo e Seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações, Característica de Qualidade.** Rio de Janeiro: Ltc, 2012. 261 p

INGLEZAKIS, V.J.; Pouloupoulos, S.G.; **Adsorption, ion Exchange and Catalysis - Design of Operation and Environmental Applications,** Elsevier, 1ª Ed; Netherlands, 2006.

MATTOS, C. V. L. **Estudo da correlação das propriedades do diesel, biodiesel e suas blends com a lubrificidade.** 2012, 154p, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Porto Alegre-RS

RIAZI, M. R.. **Characterization and Properties of Petroleum**



Fractions. West Conshohocken: Astm International Standards Worldwide, 2005

SZKLO, Alexandre Salem. **Fundamentos do refino de petróleo.** Interciência., 2012.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Interciência, 2004

TINPRABATH, P.; Hespel, C.; Chanchaona, S.; Foucher, F. **Influence of biodiesel and diesel fuel blends on the injection rate under cold conditions.** Fuel, V. 144, p. 80-89, 2015.