

## TÍTULO DO TRABALHO

### **Estudo comparativo das propriedades físico-químicas do óleo diesel combustível nos Estados do RN e PB.**

Marina Áurea de O. Medeiros<sup>1</sup>, Antonio Souza Araújo<sup>1</sup>, Nedja Suely Fernandes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte –Departamento de Química, Lagoa Nova

e-mail: marina\_aurea@eq.ufrn.br

**Resumo** – Atualmente muito esforço tem sido despendido acerca da melhoria da qualidade de combustíveis oriundos de frações destiladas do petróleo. O óleo diesel é um desses destilados, constituído basicamente por hidrocarbonetos e ainda em alguns compostos há a presença de enxofre e nitrogênio. As proporções destes componentes no óleo diesel são aquelas que permitem enquadrar, o produto final, dentro das especificações previamente definidas e que são necessárias para permitir um bom desempenho do produto, além de minimizar o desgaste nos motores e a emissão de gases poluidores, gerados na queima do produto. O presente trabalho envolve a correlação das propriedades físico-químicas do óleo diesel combustível com intuito de avalia-lo nas condições ambientais e na termodinâmica do motor diesel para propor novas formulações que melhorem seus índices. Nessa primeira etapa do trabalho foram selecionadas 20 amostras do óleo diesel dos Estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba para serem analisadas e ter uma visão geral de suas correlações sobre o ponto de névoa, fluidez entupimento, destilação, densidade, teor de enxofre, índice de refração, índice de cetano e viscosidade.

Palavras-Chave: óleo diesel, qualidade, propriedades físico-químicas.

**Abstract** – Actually, much effort has been done, related to the improvement of the quality of fuels from the petroleum distilled fractions. The diesel oil is one of those fraction, constituted basically by hydrocarbons and still in some compositions it is observed the presence of sulfur and nitrogen. The proportions of these components in the diesel oil are those that allow us to classify the final product, in the specifications previously defined and necessary to allow a good performance of the product, besides minimizing the problems in the motors and the emission of polluted gases, generated in the burns of the product. The present work involves the correlation of the physical-chemical properties of the diesel oil with intention of evaluate it in the environmental conditions and in the thermodynamics of the motor diesel to propose new formulations for improve its indexes. In this first stage of the work 20 samples of the diesel oil from Rio Grande do Norte and Paraíba States were selected to be analyzed and to have a general vision of its correlations about the pour point, cloud point, distillation, density, text of sulfur, refraction index, cetane index and viscosity.

Keywords: diesel oil, quality, physical-chemical properties .

## 1. Introdução

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo sendo constituído basicamente por hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contêm átomos de carbono e hidrogênio). Alguns compostos presentes no diesel, além de apresentar carbono e hidrogênio, apresentam também enxofre e nitrogênio. Produzido a partir da refinação do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como querosene, gasóleos, nafta pesada, diesel leve, diesel pesado, etc., provenientes das diversas etapas de processamento do óleo bruto. As proporções destes componentes no óleo diesel são aquelas que permitem enquadrar o produto final dentro das especificações previamente definidas e que são necessárias para permitir um bom desempenho do produto, além de minimizar o desgaste nos motores e componentes bem como dos poluentes gerados na queima do produto em níveis aceitáveis. Neste trabalho será feita a comparação físico-química do óleo diesel nos Estados do RN e PB com o intuito de avaliar o combustível que está sendo utilizado em cada Estado e poder propor melhorias.

## 2. Aspectos Teóricos

### 2.1 Ponto de Fluidiez

De acordo com a norma ASTM-D97 o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios.

### 2.2 Ponto de Névoa

É definido como a menor temperatura em que se observa a formação de uma turvação numa amostra do produto, indicando o início da cristalização de parafinas e outras substâncias de comportamento semelhante que estão presentes e tendem a separar-se do diesel, quando este é submetido a baixas temperaturas de resfriamento contínuo. Valores do Ponto de Névoa superiores à temperatura ambiente conduzem a maiores dificuldades de partida do motor e a perdas de potência do equipamento devido à obstrução, por parafinas, das tubulações e filtros do sistema de combustível. O teste é feito seguindo a norma ASTM D2500 submetendo-se uma dada quantidade da amostra a resfriamento numa taxa específica, até que haja o aparecimento, pela primeira vez, de uma área turva no fundo do tubo de teste.

### 2.3 Ponto de Entupimento

É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios.

O teste de acordo com a norma ASTM D6371-99 consiste no resfriamento do combustível até uma temperatura em que ele cesse de correr através do filtro dentro de 60 segundos ou pelo fato de não retornar ao frasco de teste. Esse ponto de entupimento é devido ao aumento da quantidade de cristais de parafina que se forma em baixas temperaturas. A definição para um máximo valor para essa propriedade assim como para o ponto de névoa e fluidez, segundo Coutinho et al (2001), depende das estações do ano e da região.

### 2.4 Porcentagem de Evaporados do Diesel

Para as amostras de óleo dieleis são consideradas as seguintes porcentagens de evaporados: 50 e 85%. É a temperatura na qual 50 e 85% do volume do produto é destilado. A análise de 50% de evaporados visa controlar a relação entre o teor de frações leves e pesadas no produto com objetivo, entre outros, de possibilitar um bom desempenho do motor quando o mesmo já se encontra em regime normal de funcionamento e nas retomadas de velocidade. O teste seguindo a norma NBR 9619 e ASTM 86 é feito destilando-se 100 ml da amostra e anotando a temperatura correspondente à destilação de 50% do produto. A análise para os 85% visa controlar o teor de frações pesadas no óleo com objetivo de minimizar a formação de depósitos no motor, as emissões gasosas de hidrocarbonetos não queimados, fumaça e óxido de nitrogênio. É feito na determinação da temperatura de destilação dos 50%, anotando-se a temperatura correspondente à destilação de 85% da amostra. A especificação para 50% é na faixa de 260 a 310.°C, enquanto que a temperatura máxima permitida para 85% é de 370.°C.

### 2.5 Viscosidade

É uma medida da resistência oferecida pelo diesel ao escoamento. Seu controle visa permitir uma boa atomização do óleo e preservar sua característica lubrificante. Valores de viscosidade abaixo da faixa podem levar a desgaste excessivo nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos ao pistão. Viscosidades superiores à faixa podem levar a um aumento do trabalho da bomba de combustível, que trabalhará

forçada e com maior desgaste, além de proporcionar má atomização do combustível com conseqüente combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça e material particulado.

A análise baseada pela norma ASTM D445 é feita fazendo-se escoar, sob gravidade, uma quantidade controlada da amostra através de um viscosímetro de tubo capilar de vidro, sob temperatura previamente fixada e mantida sob controle. Anota-se o tempo necessário ao escoamento que posteriormente é corrigido conforme o fator do tubo. Quanto maior for o tempo necessário ao escoamento, mais viscoso é o produto. A viscosidade assim determinada é conhecida como viscosidade cinemática sendo seu resultado expresso em centésimos de Stokes (centiStokes) e pela especificação o valor máximo deve estar na faixa de 1,6 a 6,0 cSt.

## 2.6 Teor de enxofre

É um indicativo da concentração deste elemento no óleo. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos com SO<sub>2</sub> (dióxido de enxofre) e SO<sub>3</sub> (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto. Na presença de água, o trióxido de enxofre leva à formação de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que é altamente corrosivo para as partes metálicas dos equipamentos, além de ser poluente. A especificação da ANP máxima para o enxofre é de 0,5% em massas e a análise é feita seguindo a norma ASTM D4294 queimando-se uma pequena quantidade de amostra em equipamento específico para este fim. Essa queima transforma o enxofre presente em óxidos que, após serem quantificados, fornecem a concentração de enxofre total no óleo. Estão também disponíveis equipamentos que fazem a análise incidindo raios X em uma amostra do produto, colocada confinada em uma célula própria. Nesse caso os átomos de enxofre absorvem energia de um comprimento de ondas específico numa quantidade proporcional à concentração de enxofre presente no diesel.

## 2.7 Densidade a 20/4º C

É a relação entre a massa específica do diesel a 20º C e a 4º C (em g/cm<sup>3</sup>). Os motores são projetados para operar com combustíveis em uma determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Variações na densidade levam a uma significativa variação na massa de combustível injetada, impossibilitando a obtenção de uma mistura de ar/combustível o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Valores baixos para a densidade reduzem o desempenho dos motores pela formação de uma mistura pobre, o que leva a uma perda de potência do motor e a um aumento do consumo de combustível. A densidade a 20/4º C também é usada para calcular o volume do produto a 20º C, que é usado para efeito de faturamento. O teste é feito imergindo-se um densímetro de vidro em proveta de 1.000 ml contendo amostra do produto (conforme método ASTM DI 298). Nesse caso o resultado é expressão como densidade a 20/4º C e sua especificação deve estar na faixa de 0,82 a 0,88. Existem aparelhos eletrônicos que são mais atuais e que, a partir de uma pequena quantidade da amostra, determinam o período de vibração de uma célula (um tubo de vidro em forma de U) cheia com o produto e a partir daí calculam a sua densidade.

## 2.8 Índice de Cetano

O índice de cetano está ligado à qualidade de ignição. O índice de cetano apresenta correlação com o número de cetano e é determinado pelas refinarias como substituto do mesmo, pela sua praticidade. É calculado a partir da densidade e temperatura de destilação de 50% do produto. A fórmula utilizada foi desenvolvida pela ASTM, consta no método D976, e é representado pela expressão abaixo:

$$IC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2$$

Onde:

D = densidade a 15º C, (g/cm<sup>3</sup>)

B = temperatura da destilação de 50% do produto, (º C)

O método ASTM D4737 fornece uma fórmula que pode ser usada para cálculo de índice de cetano com os dados da destilação e da densidade a 15.º C e a especificação mínima é 45.

Baixos valores de índice de cetano acarretam dificuldades de partida a frio, depósito nos pistões e mau funcionamento do motor. Valores altos de índice de cetano apresentam as seguintes influências:

Facilita a partida a frio do motor. Permite aquecimento mais rápido do motor. Reduz a possibilidade de erosão dos pistões. Impede a ocorrência de pós-ignição. Possibilita funcionamento do motor com baixo nível de ruído. Minimiza a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado.

## 3. Metodologia

A princípio, foram selecionadas aleatoriamente 10 amostras de óleo diesel combustível do Estado do Rio Grande do Norte e 10 amostras do estado da Paraíba. Porém só foram analisadas 5 amostras de cada estado e estas

análises foram: ponto de névoa, ponto de entupimento, destilação, densidade a 15 e 20/4.°C , teor de enxofre, índice de refração e índice de cetano. Os procedimentos das análises são descritos a seguir:

### 3.1 Ponto de Névoa, Fluides e Entupimento

O CPP 5GS da Grabner Instruments fornece os resultados para o Ponto de Névoa, Ponto de Fluides e o Ponto de Entupimento seguindo as normas ASTM D 2500, ASTM D 97, ASTM D6371-99, respectivamente.



Fig.1 Equipamento CPP 5Gs

Fig.2 Destiladores Automáticos

Fig.3 Equipamento EDX -800

Procedimento: Coloca-se a amostra num recipiente próprio do CPP 5Gs (Figura 1) até a marca já padronizada, depois a coloca no equipamento e fecha-a com a tampa correspondente ao da análise. Adicionam-se os dados necessários e programa-se o equipamento para as análises de ponto de névoa, fluides ou entupimento. Aguarda-se o tempo necessário até dar o resultado. Para o ponto de entupimento é necessário um sistema de vácuo.

### 3.2 Destilação

Destilador Automático da ISL, modelo AD86 5G que fornece os parâmetros da destilação (Evaporados, Ponto Final de Ebulição e Resíduos Finais) seguindo as normas NBR 9619 e ASTM 86.

Procedimento: Para realização da análise, destilam-se 100 mL de amostra sob condições específicas conforme sua natureza. Os resultados são expressos em graus Celsius, após efetuadas correções necessárias. Para as amostras de óleos diesel são consideradas as seguintes porcentagens de evaporados: 50 e 85%.

### 3.3 Densidade

Para obter os resultados da densidade do óleo diesel a 20/4.°C e a 15/4.°C utiliza-se o densímetro digital - DE40 da METTLER TOLEDO seguindo a norma ASTM D 4052. Procedimento: Após a realização da calibração do equipamento com água destilada, mede-se 100 mL de amostra e preenche-se a célula do densímetro para fazer-se a determinação da densidade. A leitura é realizada diretamente no visor do equipamento a 20.°C ou a 15.°C.

### 3.4 Teor de Enxofre

O teor de enxofre (S) é determinado segundo a norma ASTM D4294 utilizando-se um equipamento de Fluorescência de Raios - X por energia dispersiva (EDX) da marca Shimadzu, modelo EDX - 800 (Figura 3).

Procedimento: Coloca-se no interior do equipamento uma pequena quantidade de amostra de óleo diesel. Adiciona-se o comando do aparelho e após alguns minutos este nos fornece a porcentagem de enxofre existente na mesma.

### 3.5 Índice de Refração

Para obtenção do índice de refração utiliza-se o Refratômetro RE-40 da METTLER TOLEDO.

Procedimento: Coloca-se uma pequena quantidade de óleo diesel utilizando uma micropipeta no refratômetro e espera-se alguns segundos até aparecer o resultado no próprio equipamento.

### 3.6 Índice de Cetano

Seguindo a norma ASTM D 4737, utiliza-se o programa AFFRO que é desenvolvido em Delphi para a obtenção do índice de cetano com os dados da porcentagem de evaporados do óleo diesel e sua densidade a 15./4°C. Procedimento: Com os dados já obtidos da destilação de 10, 50, 90% de evaporados e com a densidade a 15./4°C joga-se no programa que dará o resultado do índice de cetano

#### 4. Resultados

Os resultados das 20 amostras analisadas encontram-se nas tabelas a seguir. Na tabela 1. os resultados das análises físico- químicas do óleo diesel do estado do Rio Grande do Norte, enquanto que as amostras do estado da Paraíba encontram-se nas Tabela .2 A Figura 4. mostra a média dos resultados dos estados do RN e PB para a densidade a 20.°C , o teor de enxofre e o índice de refração e observa-se que com o aumento da densidade aumenta também o teor de enxofre e o índice de refração. A Figura 5. mostra a média dos resultados dos estados do RN e PB para os pontos de névoa, fluidez e entupimento e observa-se a grande variação dos resultados em relação aos estados, além de se observar que o ponto de névoa e entupimento são muitos próximos e maiores que o ponto de fluidez.

Tabela 1. Resultados das amostras do estado do Rio Grande do Norte.

Amostra	Dens 20.°C	T.Enxofre	Refração	Dest. 50%	Dest. 85%	In. Cetano	P. Nevoa	P. Fluidez	P.Entup.
RN1	0,824	0,09	1,460	264,8	361,0	52	16	14	12
RN2	0,825	0,09	1,460	264,8	356,7	52	16	14	13
RN3	0,826	0,09	1,461	268,1	361,8	52	16	14	16
RN4	0,825	0,08	1,461	266,2	360,6	52	15	13	16
RN5	0,826	0,09	1,461	269,1	258,4	52	15	13	15
RN6	0,825	0,07	1,460	265,2	359,0	52	16	14	15
RN7	0,846	0,32	1,472	267,0	319,8	47	-9	-11	-7
RN8	0,826	0,11	1,461	265,0	357,3	51	15	13	15
RN9	0,830	0,15	1,463	267,1	349,1	51	14	10	15
RN10	0,833	0,18	1,465	267,7	342,2	51	12	9	11
<b>MÉDIA</b>	<b>0,828</b>	<b>0,12</b>	<b>1,462</b>	<b>266,5</b>	<b>342,6</b>	<b>51</b>	<b>13</b>	<b>10</b>	<b>12</b>

Tabela 2. Resultados das amostras do estado da Paraíba.

Amostra	Dens 20.°C	T.Enxofre	Refração	Dest. 50%	Dest. 85%	In. Cetano	P. Nevoa	P. Fluidez	P.Entup.
PB1	0,848	0,39	1,475	277,4	335,6	47	-1	-6	-3
PB2	0,840	0,12	1,469	284,4	341,4	53	9	5	8
PB3	0,847	0,38	1,477	277,9	313,3	49	-10	-12	-9
PB4	0,842	0,27	1,473	271,9	318,7	49	-9	-11	-9
PB5	0,848	0,31	1,473	268,8	320,4	47	-9	-11	-7
PB6	0,831	0,24	1,464	280,1	337,6	54	5	3	5
PB7	0,828	0,28	1,463	271,6	333,6	53	0	-2	0
PB8	0,831	0,28	1,465	275,7	335,4	53	3	-1	3
PB9A	0,831	0,27	1,465	274,4	333,8	53	0	-5	0
PB10	0,831	0,27	1,464	273,0	333,3	53	2	0	2
<b>MEDIA</b>	<b>0,838</b>	<b>0,28</b>	<b>1,469</b>	<b>275,5</b>	<b>330,3</b>	<b>51</b>	<b>-1</b>	<b>-4</b>	<b>-1</b>

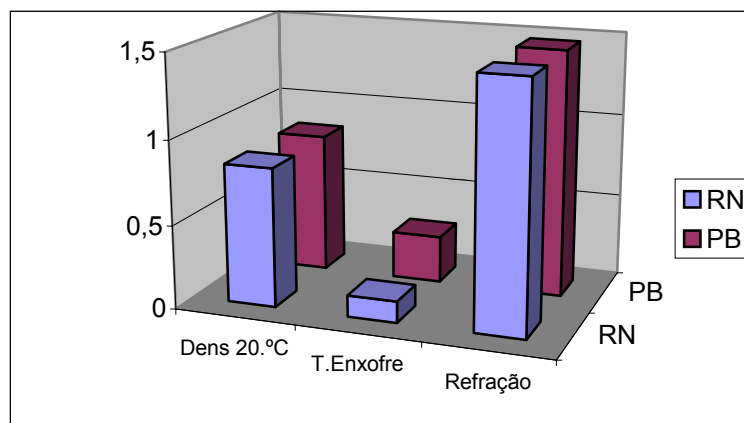


Figura 4. Gráfico comparativo da Densidade , Teor de Enxofre e Índice de Refração dos estados do RN e PB.

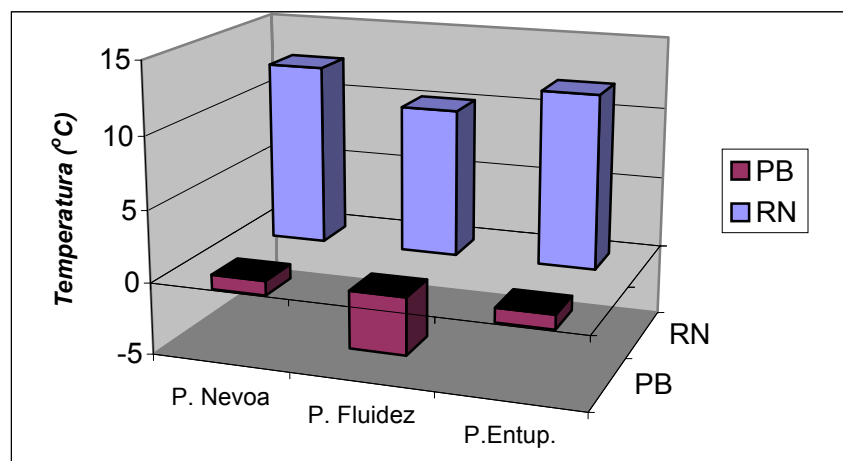


Figura 5. Gráfico comparativo do Ponto de Névoa, Fluidez e Entupimento dos estados do RN e PB.

## 5. Conclusões

Nesta primeira etapa experimental de realização da pesquisa, foi dado início à seleção das amostras de óleo diesel combustível coletadas no estado do Rio Grande do Norte e Paraíba e as análises físico-químicas, tais como o ponto de névoa, ponto de fluidez, ponto de entupimento, destilação, densidade, teor de enxofre, índice de refração e índice de cetano foram realizadas. A partir dos dados foi possível avaliar inicialmente que o óleo diesel com uma densidade maior possui um teor de enxofre e índice de refração mais elevado e que entre os estados a Paraíba possui um combustível de densidade maior, enquanto que os parâmetros de índice de cetano, ponto de névoa, fluidez e entupimento foram inferiores nessas amostras. Outra observação é que em geral nas amostras analisadas o ponto de névoa difere do ponto de fluidez em 2.°C, sendo o ponto de névoa menor. E o ponto de entupimento é muito próximo do ponto de névoa. Entre os estados do RN e da PB ocorreu uma variação muito grande do ponto de névoa, fluidez e entupimento. Essa variação está correlacionada com o local onde o óleo diesel é produzido, onde no caso o óleo diesel do RN é 100% produzido no Pólo de Guamaré –RN, já o óleo diesel da Paraíba vem de outras refinarias do Nordeste.

## 6. Bibliografia

- AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO Disponível on line em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), consultado abril de 2002.
- D 4052 Densidade e Densidade Relativa de Líquidos pelo Medidor de Densidade Digital, ASTM
- D 4294 Enxofre em Petróleo e Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X por energia dispersiva, ASTM
- D 6371-99 Standard Test for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels, ASTM
- D 97 Ponto de Fluidez de Produtos de Petróleo, ASTM
- COUTINHO, J.A.P, MIRANTE, F., RIBEIRO, J.C., SANSOT, J.M., DARIDON, J.L., Fuel 81 (2002) 963-967
- PETROBRÁS, Disponível on line em : [www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br), consultado abril de 2002
- SILVA, P. R. L. Ensaios de certificação/ qualificação de petróleo e derivados, Petrobrás, 1998.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, UFMG, Departamento de Engenharia Mecânica, Diesel UFMG, Minas Gerais, 1998 disponível on line em: [http://www.demec.ufmg.br/port/d\\_online/diario/ema003/liquidos/diesel.htm](http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/ema003/liquidos/diesel.htm), consultado em junho de 2002.

## 7. Agradecimentos

ANP, UFRN, FUNPEC, FINEP