



## IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

### ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA LUBRICIDADE DO ÓLEO DIESEL COM A ADIÇÃO DE BIODIESEL

Camila Verissimo Lutckmeier de Mattos<sup>1</sup>, Mariliz Gutterres<sup>2</sup>, Dimitrios Samios<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Desenvolvimento de Produtos, Refinaria Alberto Pasqualini S/A (REFAP)

Av. Getúlio Vargas 11001, CEP: 92420-221 – Canoas- RS- BRASIL

<sup>2</sup> Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO)

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central, CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

<sup>3</sup> CECOM – Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos. Instituto de Química (UFRGS)

Av. Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501970 –Porto Alegre – RS - BRASIL

E-MAIL: {camila, mariliz}@enq.ufrgs.br

**Resumo:** A produção de diesel petroquímico com baixa concentração de enxofre diminui a capacidade natural do diesel de atuar como um lubrificante. A lubricidade do combustível está relacionada a compostos orgânicos que contenham uma parte polar sulfurada ou não que formam uma camada limite na superfície do metal protegendo-o contra o desgaste. Estudos mostram que o biodiesel atua como um aditivo melhorador de lubricidade. Desta forma, o objetivo do trabalho é estudar as correlações existentes entre diversas propriedades físicas do diesel petroquímico, de diferentes concentrações de enxofre, e de suas blends com biodiesel de origem vegetal e animal sobre a lubricidade. Para os estudos serão utilizadas as análises de lubricidade HFRR baseada na ASTM D6079 e de viscosidade em diversas temperaturas, e da temperatura atingida em 90% da destilação, PEMV (Ponto de Ebulição Médio), enxofre e impedância. A primeira etapa do projeto mostrou através do levantamento do banco de dados da REFAP que estas propriedades não possuem relação direta com a lubricidade. Estudos analíticos nas correntes do processo mostraram que isto pode estar relacionado com a utilização de correntes de produtos instáveis como GOL (Gasóleo Leve), GOM (Gasóleo Médio) e LCO (Óleo de Circulação Leve).

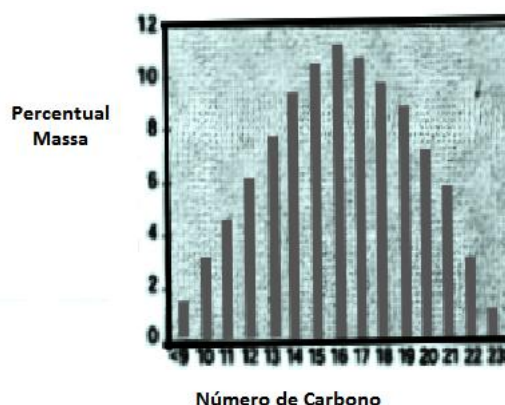
**Palavras-chave:** diesel, biodiesel, lubricidade e viscosidade

#### 1. Introdução

O biodiesel surgiu como uma alternativa para a diminuição do uso de combustíveis fósseis. Possui caráter renovável o que o torna uma alternativa ambientalmente correta para longo prazo. Assim como sua queima emite menos gases poluentes o que melhora a qualidade do ar. O governo brasileiro atual criou, com o intuito de implementar de forma sustentável a produção e o uso de biodiesel no país, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) [11]. Este programa prevê através da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, a obrigatoriedade de adição de 2% de biodiesel no diesel petroquímico três anos após a publicação da referida lei e de 5%, oito anos após a publicação da lei [7]. Desta forma percebe-se a necessidade de se estudar e ter domínio sobre as técnicas de produção do biodiesel, variações de substrato, conhecimento de suas características e propriedades, seus aspectos econômicos, assim como alterações que possam causar na especificação do diesel.

O diesel petroquímico é uma mistura complexa de uma grande quantidade de compostos individuais com variações

de número de carbono de 10 a 22, com a presença tanto de hidrocarbonetos parafínicos, como naftênicos e aromáticos. A figura 1 mostra uma distribuição típica do número de carbono no diesel.



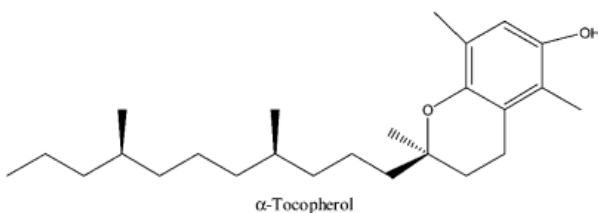
**Figura 1-** Distribuição do número de carbono no diesel Petroquímico



A Petrobrás já vem estudando os aspectos do efeito da redução do enxofre no diesel versus a lubrificidade desde 1998, quando houve os primeiros testes para a produção do diesel S500. Logo no início dos estudos estimava-se que a viscosidade tinha um efeito decisivo sobre a lubrificidade do diesel. Porém, outros estudos como de JOAQUIM (2007) mostram não haver correlação entre os dois parâmetros.

A lubrificidade do combustível está relacionada aos compostos orgânicos que contêm uma parte polar, sulfurada ou não, que formam uma camada limite na superfície do metal protegendo-o contra o desgaste [13]. A etapa de hidrotratamento, citada anteriormente, além da redução do teor de enxofre acaba ocasionando a remoção de compostos aromáticos policíclicos com grupos polares de nitrogênio e oxigênio [4,13]. Os compostos nitrogenados, oxigenados e di/poliaromáticos, seguidos pelos compostos sulfurados, mesmo em baixas concentrações, atuam como precursores naturais que conferem lubrificidade necessária ao bom desempenho do óleo diesel [3].

Estudos mostram que, em ordem decrescente, os seguintes grupos mostram aumento de lubrificidade quando presentes em cadeias carbônicas de 10 carbonos: COOH > CHO > OH > COOCH<sub>3</sub> > C-O > C-O-C. Outro estudo com os grupos OH, NH<sub>2</sub>, SH em cadeias carbônicas com 3 carbonos mostraram que o oxigênio possui maior efeito no aumento de lubrificidade que o nitrogênio e o enxofre [13]. WADUMESTHRIGE *et al.* (2009) mostraram em seus estudos que a presença do composto antioxidante Tocoferol melhora em 32% a lubrificidade quando adicionado em diesel com baixo teor de enxofre. Ele salienta que isto se deve ao fato do Tocoferol ser um composto polar, com um grupo OH, uma longa cadeia de CH<sub>2</sub> e um anel aromático que contribuem para a formação de um filme na superfície do metal. A estrutura do composto pode ser visto na figura 4.



**Figura 4-** Representação da estrutura do Tocoferol.

WADUMESTHRIGE *et al.* (2009) estudaram e identificaram o efeito da temperatura sobre a lubrificidade em uma mistura de 2% de biodiesel em um diesel de baixa concentração de enxofre. Este estudo mostra que a lubrificidade diminuiu com o aumento da temperatura entre 20° e 70 ° C e aumenta em altas temperaturas (80° a 90°C). O efeito positivo na lubrificidade em altas temperaturas deve-se ao aumento do movimento molecular dos componentes polares permitindo que eles sejam mais bem distribuídos na superfície do metal. Assim, a adsorção química dos compostos polares à superfície do metal é maior em altas temperaturas [13].

A viscosidade é uma propriedade que influencia diretamente no sistema de injeção de motores de ignição por compressão. Ela está relacionada à resistência do

combustível ao escoamento no motor e está inversamente relacionada à temperatura. Quanto maior é o aumento de temperatura, menor é a viscosidade do líquido [1]. BUENO *et al.* (2007) salientam que viscosidades altas prejudicam a eficiência do sistema de injeção devido a uma diminuição da eficiência da atomização do sistema de injeção do combustível, diminuindo a área de contato entre o combustível e o ar pelo aumento das gotículas injetadas, favorecendo uma queima incompleta.

As grandezas elétricas vêm sendo utilizadas como sensores para converter grandezas como, frequência, umidade, temperatura e densidade, em outras variáveis. VASCONCELOS *et al.* (2008) utilizaram a capacitância para quantificar a presença de biodiesel em diesel. A variação na capacitância ocorrida pela formação de um dielétrico é resultado da polarização molecular [14]. Já NUCCI *et al.* (2006) relatam a impedância elétrica como uma técnica vantajosa que permite de forma fácil a avaliação das propriedades elétricas através da separação dos diversos efeitos que contribuem para o mecanismo de polarização total. O autor desenvolveu uma célula de impedância para obter uma resposta dielétrica em amostras de epóxi de concentrações variadas para estudar o processo de gelatinização e cura [8,9].

KORRES *et al.* (2002) utilizaram um modelo matemático de redes neurais para prever o valor da lubrificidade pelo método HFRR utilizando as seguintes variáveis: condutividade, densidade, viscosidade cinemática a 40°C, teor de enxofre e a temperatura de 90% de recuperado na destilação.

O objetivo primordial deste trabalho é identificar uma possível correlação entre propriedades físico-químicas do diesel, e suas blends com biodiesel de diferentes origens, na lubrificidade. Assim, de uma forma rápida e com baixo custo, visto o alto valor do equipamento para a análise de HFRR, quantificar a lubrificidade do diesel através de um modelo matemático. Para atingir o objetivo do trabalho serão levantadas correlações entre as propriedades físico-químicas de viscosidade, 90% e PEMV (Ponto de Ebulição Médio) obtidos da destilação, quantidade de enxofre e impedância com a lubrificidade.

## 2. Materiais e Métodos

Equipamentos Utilizados:

Lubrificidade:

A lubrificidade será determinada através de um equipamento de bancada HFRR baseado na ASTM D6079. O equipamento é do fabricante PCS Instruments Ltda modelo HFR2. A tabela 1 mostra as especificações da análise.

**Tabela 1-** Condições do teste de lubrificidade pelo método HFRR (ASTM D6079)

Parâmetro	Condição
Volume de fluido	2,0 ± 0,2mL
Comprimento do golpe	1 ± 0,02mm
Frequência	50 ± 1Hz
Umidade relativa	≥ 30%
Carga aplicada	200 ± 1g
Duração do teste	75 ± 1 min
Superfície do banho	6 ± 1 cm <sup>2</sup>

O desgaste observado na esfera será determinado através de um microscópio óptico com uma capacidade de aumento de 100 vezes. No visor ocular do microscópio tem uma linha desenhada que serve como referência, através do deslizamento desta linha e com o auxílio de um micrômetro é medido o desgaste WSD (*Wear Scar Mean Diameter*).

#### Viscosidade:

A viscosidade será medida através de um viscosímetro automático HERZOG HVM 472 baseado na ASTM D445. Este viscosímetro mede a viscosidade cinemática com o auxílio de seis células por tubo. A viscosidade é determinada através do tempo de escoamento e a constante do tubo, onde as forças envolvidas são a gravidade e a própria resistência do fluido ao movimento.

#### Enxofre Total:

Para a determinação de enxofre total será utilizada a técnica de fluorescência de ultravioleta através do equipamento ANTEK modelo 9000NS, baseado na ASTM D5453. Nesta técnica, as moléculas são excitadas quando expostas a raios ultravioletas e passam de um orbital menos energético para um orbital mais energético. O decaimento energético ocorrido pela volta dos elétrons ao seu estado fundamental de menor energia é detectado e o sinal resultante é a medida de enxofre da amostra.

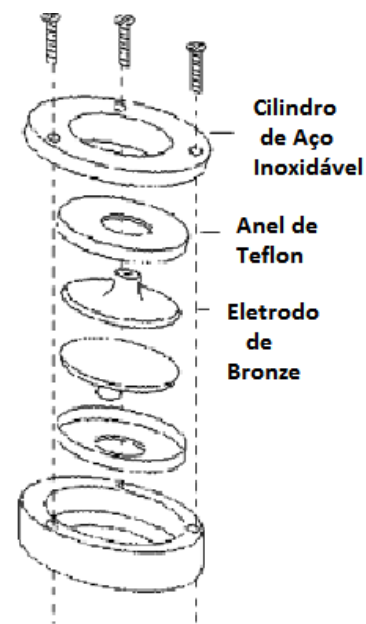
#### Destilação:

A análise de destilação tem como objetivo fazer a caracterização de uma mistura de frações de petróleo, através da construção de uma curva de destilação onde se tem a temperatura atingida versus o volume recuperado. O primeiro ponto da curva de destilação é o ponto de ebulição inicial e o último ponto é o ponto final da destilação. Os ensaios serão baseados na ASTM D86, onde tem-se uma destilação atmosférica, e será utilizado destiladores automáticos. O PEMV é o Ponto de Ebulição Médio calculado a partir da curva de destilação. O PEMV é a média aritmética entre a temperatura observada em 20% de recuperado, 50% de recuperado e os 80% recuperados na destilação.

#### Impedância:

Será desenvolvida uma célula para medida de impedância como pode ser observado na figura 5. Esta célula será baseada em experimentos realizados por NUCCI *et al.* (2006). A célula é composta de um capacitor, com uma parte externa de aço inoxidável e internamente

com eletrodos de cobre, de 4,6 cm e isolado por teflon. As amostras são colocadas entre os eletrodos e o sistema é conectado a um receptor de frequência.

**Figura 5-** Célula de Impedância elétrica.

Os experimentos de medição destas propriedades serão feitos em diesel petroquímico com variadas concentrações de enxofre a partir de diesel S500 (concentração máxima de 500 ppm de enxofre) até S10 (concentração máxima de 10 ppm de enxofre), assim como, em variadas blends deste diesel petroquímico com biodiesel. Não será analisado enxofre S1800 porque não consta na legislação a necessidade de análise de lubrificidade como especificação deste produto. O biodiesel utilizado será de duas origens diferentes, um de sebo de boi (origem animal) e o outro de soja (origem vegetal). Tanto o biodiesel quanto o diesel petroquímico serão obtidos com o auxílio da refinaria Alberto Pasqualini - REFAP S/A.

A primeira etapa do projeto consistiu no estudo das influências existentes entre as propriedades físicas, a partir de análise do banco de dados da REFAP e de coletas e caracterizações de correntes de linha de processo, como descrito a seguir:

- Análise do banco de dados de diesel petroquímico da REFAP para levantamento e estudo da correlação entre enxofre, viscosidade, 90% de recuperado da destilação, PEMV e lubrificidade para o diesel S500.

- Análise de correntes de linha de processo de diesel petroquímico. A REFAP não produz diesel petroquímico S50 ou S10, desta forma foi analisada a corrente da linha que sai da unidade de hidrotreatamento (HDT) para escolha de um diesel com a menor concentração possível de enxofre. O diesel produzido pela REFAP é composto de uma mistura de diesel leve, diesel do HDT e querosene provindos de unidades diferentes. Além disto, a corrente que passa pelo HDT pode conter produtos instáveis advindos do Coque e LCO (Óleo de Circulação Leve). A presença destes produtos na corrente do HDT pode ter

influência sobre a lubricidade. Portanto, foram realizadas análises de lubricidade e enxofre das seguintes correntes: Diesel leve que não passa pelo HDT, a corrente de alimentação do HDT, corrente de saída do HDT com e sem o acréscimo de produtos instáveis provindos do coque e LCO.

A segunda etapa do projeto será a elaboração do projeto experimental, baseada nos resultados obtidos nas etapas anteriores. Será desenvolvida uma matriz de planejamento das amostras a serem utilizadas na parte experimental com as seguintes variações:

-Quatro concentrações de enxofre variando de 0 a 500 ppm;

-Duas origens diferentes de biodiesel (soja e sebo de boi);

-Variações nas concentrações de biodiesel: B1, B2, B3, B5, B10 e B20;

Cada uma dessas amostras da matriz de planejamento, citadas na segunda etapa do projeto, serão analisadas com todos os ensaios que constam na tabela 2.

**Tabela 2-** Análises de Caracterização das amostras de diesel e suas blends com biodiesel

Características	Expressão dos resultados	Limite	Ensaio
			ASTM D
Destilação: 90% recuperado	°C	360	86
PEMV	°C	Anotar	86
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	Anotar	445
Lubricidade	µm	460	6079
Enxofre total (6)	ppm	Anotar	5453
Impedância	Ω.cm	Anotar	-

### 3. Resultados e Discussões

A primeira etapa do trabalho foi o levantamento ao banco de dados da REFAP desde janeiro de 2008 de todos os lotes de tanques de diesel petroquímico S500 que foram vendidos até a data de agosto de 2010. Deste banco de dados foram levantados os resultados das seguintes análises: viscosidade dinâmica (40°C), enxofre, lubricidade (60°C), 90% vol. recuperados e PEMV da destilação.

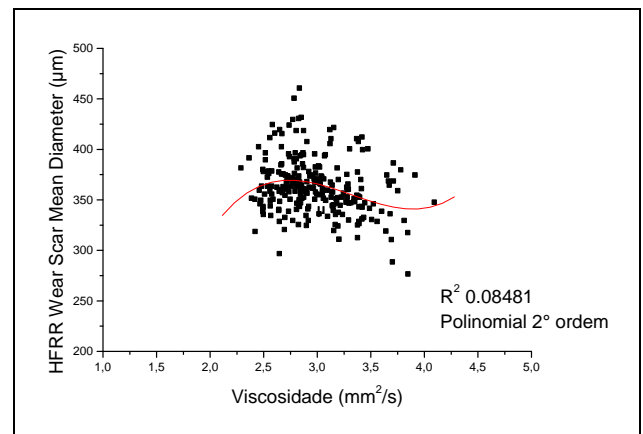
As figuras 6, 7, 8 e 9 mostram o gráfico obtido da lubricidade versus viscosidade, enxofre total, 90% recuperado e PEMV da destilação respectivamente.

Através das análises dos dados da REFAP pode-se perceber que de forma geral todos os resultados de lubricidade ficaram muito próximos e dentro da reprodutibilidade do método a 60°C que é 136 µm. Teste t de student mostra que todas as amostras são iguais. A falta de variabilidade amostral e correlações entre as propriedades físicas prejudicam o desenvolvimento de um modelo matemático. A tabela 3 mostra os resultados estatísticos obtidos da lubricidade com o banco de dados da REFAP.

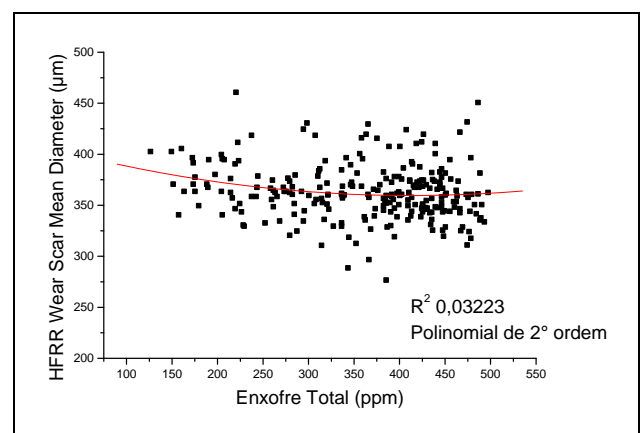
**Tabela 3-** Levantamento Estatístico da análise de lubricidade do banco de dados da REFAP.

Parâmetro	Valor
Média	362,79
Número de Amostras	254
Variância	726,88
Desvio Padrão	26.96

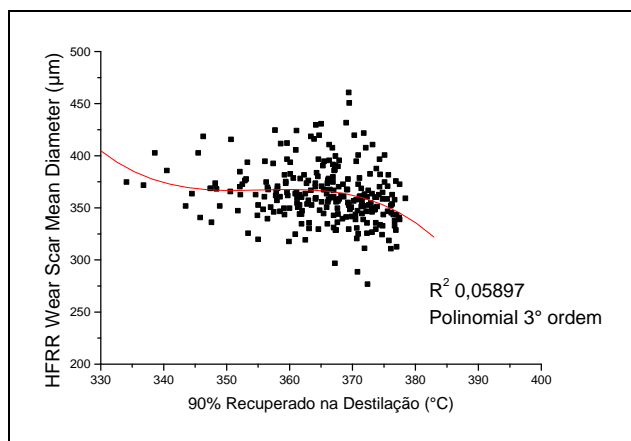
Nenhuma das propriedades físicas de forma individual apresentou uma correlação direta significativa com a lubricidade como pode ser visto através dos r-quadrados mostrados nos gráficos. Os gráficos foram representados com uma linha de tendência. Das equações de relação testadas a polinomial foi a que apresentou o maior valor de r-quadrado, embora em todos os casos esses valores estejam muito abaixo de um mínimo aceitável para comprovar uma correlação.



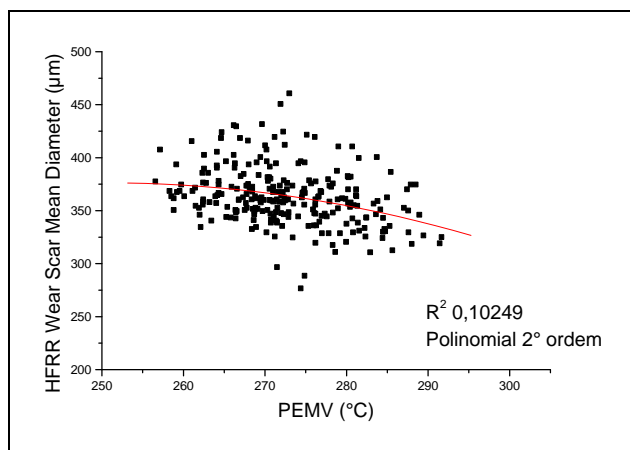
**Figura 6-** Lubricidade do diesel S500 em função da viscosidade (Fonte: Banco de dados da Refap).



**Figura 7-** Lubricidade do diesel S500 em função do teor de enxofre total (Fonte: Banco de dados da Refap).



**Figura 8-** Lubricidade do diesel S500 em função da temperatura em 90% de recuperado na destilação (Fonte: Banco de dados da Refap).



**Figura 9-** Lubricidade do diesel S500 em função do PEMV obtidos na análise de destilação (Fonte: Banco de dados da Refap).

Foram realizados ensaios de enxofre e lubricidade das correntes de linha do processo antes do HDT, pós HDT com acréscimo e sem acréscimo de instáveis (LCO, GOL e GOM), diesel leve que não passa pelo HDT e a linha do coque (GOM + GOL) de correntes do processo para rastreamento do comportamento da lubricidade. A tabela 4 mostra os resultados obtidos da concentração de enxofre em cada amostra e o diâmetro de desgaste WSD da esfera obtida na análise de lubricidade. Através destes resultados, fica evidente que sem a presença das correntes de linhas providas do coque (GOM+ GOL) ou LCO houve um aumento na área do desgaste, diminuindo a capacidade de lubrificação do diesel. Este fato leva a explicação do motivo pelo qual o diesel produzido pela REFAP, ao contrário do que consta na literatura, não mostra correlação direta com o enxofre. Assim como, amostras S50, como o tanque 01E alimentado somente de diesel que possui pelo HDT, possui lubricidade dentro da especificação. A ANP limita em 460  $\mu\text{m}$  o valor máximo de área WSD permitido para diesel comercializado em território nacional.

A falta de correlação entre a viscosidade e a lubricidade realizada pelo ensaio HFRR pode ser explicada pelo tipo de regime de lubrificação desenvolvida por este método ser predominantemente de camada-limite. Segundo

JOAQUIM (2007), no ensaio de lubricidade HFRR o contato entre as superfícies é pontual na forma de uma esfera contra uma superfície plana evitando o regime de lubrificação hidrodinâmico. Desta forma, a existência de componentes polares em maior ou menor quantidade explica a variação de lubricidade.

**Tabela 4-** Análises das correntes do processo de refino para produção de diesel petroquímico da REFAP.

Presença de Instáveis	Amostra	WSD $\mu\text{m}$	Enxofre ppm
Com Instáveis: GOM, GOL e LCO	TQ 01E - Diesel HDT	365	43
	Linha pós HDT fv 700026	343,5	82
	Linha antes HDT -B 700004	226,5	4600
Com Instável LCO e sem GOM e GOL	Linha pós HDT fv 700026	475,5	11
Com Instáveis: GOL e GOM	Linha do Coque antes do HDT	234,5	6800
Sem Instáveis	Linha pós HDT fv 700026	631	3
	TQ 76 A - Diesel Leve (não passa pelo HDT)	353,5	2440

#### 4. Conclusão

Os dados iniciais mostram que a escolha de uma matriz adequada é fundamental para o prosseguimento do trabalho. Fatores como a presença de instáveis providos do coque (GOM e GOL) e LCO influenciam no resultado servindo como um aditivo melhorador de lubricidade. A falta de correlação observada no levantamento de dados da REFAP da análise de lubricidade com as propriedades físicas estudadas pode estar relacionada à presença destes instáveis. Novos levantamentos de correlação destas propriedades devem ser feitos sem a utilização destas correntes que provocam este efeito aditivo.

A escolha de amostras sem correntes de instáveis pode conferir uma maior variabilidade nos resultados da análise HFRR, tornando possível o desenvolvimento de um modelo matemático confiável.

As amostras pós HDT sem a presença de correntes instáveis apresentaram um aumento do WSD de 343,5  $\mu\text{m}$  (com coque) para 475,5  $\mu\text{m}$  (sem coque) e 631  $\mu\text{m}$  (sem LCO e sem coque), estando ambos fora de especificação. Porém, cabe salientar que a legislação ANP permite a blenda de biodiesel na concentração obrigatória em vigor no diesel para o ensaio de especificação de lubricidade para certificação do produto diesel S50.

Para a continuação do trabalho testes com a propriedade física da impedância devem ser feitos nestas mesmas condições amostrais nas quais foram testadas as outras propriedades físico-químicas. Assim como testar modelos multifatoriais relacionando todas as propriedades em conjunto.

## 5. Bibliografia

- [1] BUENO, L. S. R.; VELÁSQUEZ, J. A.; MOURA, L. M. Utilização de Modelo Matemático para Estimar Viscosidade de Misturas de Óleo Diesel e Biodiesel. In: II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Brasília, 2007.
- [2] *Diesel Fuels Technical Review*. Chevron Products Company, 1998.
- [3] GOMES, Helineia O.; OLIVEIRA, Joacy F. *Metodologia de Avaliação da Lubricidade do Óleo diesel*. Boletim técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, 2005.
- [4] JOAQUIM, Celso R. O. *Verificação do Comportamento da Lubricidade do Óleo Diesel Veicular com Adição de Etanol*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.
- [5] KNOTHE, Gerhard. STAIDLEY, Kevin, R. Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity. *Energy e Fuels*, v. 19, p. 1192-1200, 2005.
- [6] KORRES, D. M.; ANASTOPOULOS, G.; LOIS, E.; ALEXANDRIDIS, A.; SARIMVEIS, H.; BAFAS, G. A neural network approach to the prediction of diesel fuel lubricity. *Fuel*, V. 81, p. 1243-1250, 2002.
- [7] Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/programa.html>, acessado em 21/07/2010.
- [8] NUCCI, A. M.; NICOLAU, A.; MARTINI E. M. A.; SAMIOS, D. Electrical impedance spectroscopy of epoxy systems II: Molar fraction variation, resistivity, capacitance and relaxation processes of 1,4-butanediol diglycidyl ether/succinic anhydride and triethylamine as initiator. *European Polymer Journal*, V. 43, p. 2708– 2717, 2007.
- [9] NUCCI, A. M.; NICOLAU, A.; MARTINI E. M. A.; SAMIOS, D. Electrical impedance spectroscopy of epoxy systems: The case of 1,4-butanediol diglycidyl ether/cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as initiator. *European Polymer Journal*, V. 42, p. 195 – 202, 2006.
- [10] OSAKI, Mauro; BATALHA, Mario O. Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafio. In: XLVI CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL (SOBER) 2008.
- [11] Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel; disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/programa.html>, acessado em 21/07/2010.
- [12] Resolução ANP nº 42 de 16/12/2009; disponível em <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll?f=id&id=RANP%2042%20>, acessado em 22/07/2010.
- [13] WADUMESTHRIGE, K.; ARA, M.; SALLEY, O. S.; SIMON, K. Y. Investigation of Lubricity Characteristics of Biodiesel in Petroleum and Synthetic Fuel. *Energy e Fuels*, v. 23, p. 2229-22344, 2009.
- [14] VASCONCELOS, A. C. S.; PINTO, L. M.; VASCONCELOS, J. S.; BRANDÃO, K. S. R.; MACIEL, A. P.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. Método de Análise da Qualidade de Combustíveis e Blendas por Capacitância. In: 31º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2008, São Paulo, anais.