

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO DAS
PROPRIEDADES DO DIESEL, BIODIESEL E
SUAS BLENDS COM A LUBRICIDADE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Camila Veríssimo Lutckmeier de Mattos

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO DAS
PROPRIEDADES DO DIESEL, BIODIESEL E
SUAS BLENDS COM A LUBRICIDADE**

Camila Veríssimo Lutckmeier de Mattos

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Mariliz Gutterres

Co- orientador: Prof. Dr. Dimitrios Samios

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Estudo da Correlação das Propriedades do Diesel, Biodiesel e suas Blendas com a Lubricidade*, elaborada por Camila Veríssimo Lutckmeier de Mattos, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Joaquín Ariel Móron Villarreyes, FURG/RS

Prof. Dr. Pedro Rafael Fernandes, UFRGS/RS

Dra. Luciane Ferreira Trierweiler, UFRGS/RS

Dra. Aline Nicolau, UFRGS/RS

“ O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar. Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso dizer com inteira convicção que esse modo de emprego do motor diesel pode, num tempo dado, adquirir uma grande importância.”

Rudolph Diesel

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Profa. Mariliz Gutterres e Prof. Dimitrios Samios, pela grande contribuição, incentivo e ajuda ao longo do desenvolvimento do trabalho.

A amiga e, por que não, orientadora Dra. Aline Nicolau que me apresentou para a espectroscopia de impedância e por tantos dias disponibilizou-se com tempo, dedicação, ajuda e apoio técnico.

Ao Prof. Dr Jorge Trierweiler e Dra Luciane Trierweiler pela apresentação a espectroscopia de fluorescência bidimensional e ajuda na área de modelagem.

Aos colegas de grupo quatro (Alexandre Costa, Èlida Maich, Luiz Enrique de Castro e Ruth Noer) e ao Marco Antônio Martin da REFAP S/A pelas contribuições técnicas necessárias para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus supervisores, gerentes do setor desenvolvimento REFAP S/A e aos amigos do Labmot pelas contribuições com disponibilização de tempo, informações, materiais e uso de equipamentos.

A minha mãe, irmãos, sogro/a, cunhado/a(s) e familiares que sempre acreditaram em mim e me incentivaram.

E, claro, ao meu marido Gabriel Mattos pela o apoio técnico da área de combustíveis e pelo apoio na área de informática. Assim como pela contribuição me suportando falando sobre isto o tempo todo, pela minha ansiedade, por todo seu carinho.

Resumo

O diesel tem a função, além de combustível, de lubrificante de determinadas partes mecânicas em motores a compressão, principalmente referente ao sistema de injeção. A diminuição da lubricidade provoca o desgaste prematuro do motor, contudo a perda desta característica natural do combustível pode ser melhorada por meio de aditivos. O biodiesel, entre outras características, funciona como um aditivo que confere um acréscimo de lubricidade ao diesel. A lubricidade 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. No entanto, o decréscimo gradativo no valor máximo do teor de enxofre permitido na legislação do diesel, para atender a demanda governamental de redução do impacto ambiental, provocou a diminuição do caráter natural lubrificante do diesel. O presente estudo visa demonstrar a correlação existente entre propriedades físico-químicas do diesel petroquímico com a lubricidade de forma a permitir um resultado rápido, com uma análise simples e de menor custo analítico do que a análise de lubricidade ASTM D6079. O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, a técnica de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) foi utilizada para investigar propriedades dielétricas de amostras de diesel com diferentes concentrações de enxofre, biodiesel e suas misturas. As medidas de EIE, utilizando uma mistura de álcool isopropílico/tolueno como solvente, permitiram a diferenciação entre as resistividades das amostras. O acréscimo de biodiesel foi mais eficiente como aditivo de lubricidade em valores de adição de até 1%. Os resultados obtidos indicam uma relação linear entre a resistividade elétrica e o inverso do diâmetro de desgaste obtido pela análise de lubricidade (WSD^{-1}). A

presença de um único semicírculo no diagrama de Nyquist indica a presença de um único processo de relaxação na faixa de frequência investigada, ou diferentes processos com mesmo tempo de relaxação. Na segunda etapa do procedimento experimental, foram investigadas as propriedades físico-químicas do diesel como: viscosidade cinemática a 40°C (ASTM D445), enxofre (D5453 /D4294), densidade (ASTM D4052), condutividade a 20°C (ASTM D2426) e hidrocarbonetos aromáticos (ASTM D6591) a fim de desenvolver um modelo quimiométrico multifatorial com a lubricidade. O estudo de cada uma dessas propriedades individualmente mostrou que apenas a condutividade, o teor de enxofre e a concentração de triaromáticos apresentam correlação com a lubricidade. O método quimiométrico multifatorial permitiu a obtenção de dois modelos matemáticos, um baseado no teor de enxofre e condutividade e outro baseado no teor de enxofre e concentração de triaromáticos. Desta forma, observa-se que a lubricidade não está correlacionada a propriedades físicas como viscosidade e densidade e sim à composição química e às propriedades elétricas do combustível, as quais se referem a compostos com caráter polar permanente

Palavras-chave: diesel, espectroscopia de impedância, lubricidade, aromáticos, condutividade.

Abstract

Diesel has the function, besides fuel, lubricant of certain mechanical parts in engines compression, mainly the injection system. The decreased ability to lubricate causes the premature engine wear. However, the loss of this natural characteristic of the fuel can be improved by means of additives. Biodiesel improves lubricity of petrochemical fuels. Diesel lubricity is due to the presence of organic compounds containing a polar part, sulphured or not, that form a boundary layer on the metal surface protecting against wear. The gradual decrease of the sulfur content in diesel fuels, according to the environmental concerns, removes the naturally occurring lubricants of this fuel. The present study aims to demonstrate the correlation between lubricity and physicochemical properties of the petrochemical diesel to obtain a fast result with a simple analysis and lower cost than the ASTM D6079 analysis. The work was divided in two steps. In the first step, Electric Impedance Spectroscopy (EIS) was used to investigate the dielectric properties of diesel samples, biodiesel and the diesel/biodiesel blends. The EIS was used with a solvent for the increased signal allowed the differentiation of the resistivity values of the each sample. These results indicate the existence of a linear relation between electrical resistivity and the inverse of the wear scar diameter (WSD^{-1}). The single semicircles on the Nyquist diagram indicate only one relaxation process in the frequency range investigated or different relaxation process with similar time constants. In the second step it was investigated the relationship between lubricity and the physical and chemical properties of diesel as: kinematic viscosity at 40°C (ASTM D445), sulphur (ASTM D5453/ D4294), density (ASTM D4052), conductivity at 20°C (ASTM D2426) and aromatic (ASTM D6591) in order to develop a multifactorial chemometric model. These study of each of these properties individually showed that only conductivity,

sulphur content and concentration of triaromatic present correlation with the lubricity. Two multifactorial chemometric models were obtained, one based on sulphur content and conductivity and other based on the sulphur content and triaromatic concentration. Thus, it is showed that lubricity is not related to physical properties such as viscosity and density but to composition and electrical properties of the fuel, which are due to compounds with polar character.

Keywords: diesel, impedance spectroscopy, lubricity, aromatic, conductivity.

Lista de Figuras

Figura 1: Processo de refino da refinaria Alberto Pasqualini S/A.....	6
Figura 2: Esquematização da carga de alimentação e do processo da unidade de coqueamento retardado	8
Figura 3: Distribuição de compostos de enxofre presentes na corrente de alimentação e de saída do HDS via CG – AED.....	11
Figura 4: Distribuição da velocidade de reação de diversos compostos de enxofre relacionando com os seus pontos de ebulição.....	12
Figura 5: Caminhos de reação para a dessulfurização de alquilbenzotiofenos.....	13
Figura 6: Reatividade do processo HDS para o composto 4,6-DMDBT em decano em função do percentual de aromático em catalisador NiMo (linha sólida) e CoMo (linha pontilhada).....	15
Figura 7: Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool.....	17
Figura 8: Reação de transesterificação real para produção de biodiesel.....	18
Figura 9: Mecanismo de reações do processo de transesterificação em duas etapas (TDSP)	20
Figura 10: Mecanismos de <i>Welding-Shearing-Ploughing</i>	23
Figura 11: Representação esquemática dos regimes de lubrificação. Hidrodinâmico (III), elasto-hidrodinâmico (II) e limítrofe (I) de acordo com a relação existente entre a espessura do filme do lubrificante (h) e a rugosidade superficial das áreas em contato (Ru) com uma carga aplicada (W).....	24
Figura 12: Geometrias de contato conforme e não-conforme.....	25
Figura 13: Regime de lubrificação por camada limite e as interações entre os grupos polares de moléculas orgânicas e a camada limite da superfície metálica.	26
Figura 14: Curva de Stribeck representando os regimes de lubrificação	27

Figura 15: Pontos críticos de contato de uma bomba injetora rotativa com relação a desgastes.....	28
Figura 16: Desgastes causado por partículas abrasivas em bombas injetoras por diesel de baixa lubrificidade	29
Figura 17: Representação dos ensaios BOCLE e BOTS	30
Figura 18: Correlação entre o ensaio de lubrificidade e teste de bancada de durabilidade de bombas injetoras.....	33
Figura 19: Esquematização do aparelho que realiza o ensaio de lubrificidade seguindo a metodologia ASTM D6079.....	36
Figura 20: Imagem digital da cicatriz de desgaste obtida de um ensaio HFRR para avaliação do resultado	37
Figura 21: Condições de temperatura e umidade relativa de ambientes aceitáveis para a realização do ensaio de lubrificidade	37
Figura 22: Correlações obtidas por Crockett <i>et al.</i> (2004) para 100 amostras de diesel para valores de WSD com coeficiente de fricção e percentual de filme	38
Figura 23: Efeito da temperatura sobre a lubrificidade para uma amostra de diesel de baixa quantidade de enxofre com blenda de 2% de biodiesel de soja em estudo desenvolvido por Wadumesthrige <i>et al</i> (2009)	39
Figura 24: Representação do mecanismo de polarização dielétrica quando aplicado um campo elétrico	40
Figura 25: Representação dos três tipos de polarização : a) polarização eletrônica, b) polarização iônica e c) resposta de dipolos elétricos ao campo aplicado produzindo polarização dipolar	41
Figura 26: Potencial aplicado e a resposta em corrente gerada, na forma de ondas senoidais, representadas em função do tempo.....	46
Figura 27: Representação do diagrama de Nyquist	47
Figura 28: Representação do diagrama de Bode	48
Figura 29: Representação da parte real e imaginária da impedância pelo logaritmo da frequência.....	49
Figura 30: Fluxograma do processo de produção de óleo diesel petroquímico utilizado na REFAP S/A	51
Figura 31: Fluxograma de representação das etapas do desenvolvimento do trabalho.....	53
Figura 32 : Dispositivos de encaixe do corpo de prova e do contra corpo	63

Figura 33: Célula de condutividade modelo DMC-001 XTX-DS	65
Figura34: Diâmetro de desgaste WSD em função da viscosidade.....	69
Figura 35: Diâmetro de desgaste WSD em função do teor de enxofre total	69
Figura 36: Diâmetro de desgaste WSD em função da temperatura em 90% de recuperado na destilação	70
Figura 37: Diâmetro de desgaste WSD em função do PEMV obtidos na análise de destilação	70
Figura 38: Diagrama de Nyquist com diversas misturas de tolueno com álcool isopropílico	78
Figura 39: Análise de impedância elétrica de um solvente (70:30 tolueno/álcool isopropílico) e da mistura 50:50 %Vol. entre o mesmo solvente e uma amostra de diesel.....	78
Figura 40: Diagramas de Nyquist para as amostras de diesel DS10, DS130 e suas misturas.....	79
Figura 41: Diagramas de Nyquist para as amostras de BD, diesel DS10 e suas misturas.....	80
Figura 42: Diagramas de Nyquist para as amostras de BD, diesel DS20 e suas misturas.....	80
Figura 43: Diagramas de Bode para as amostras de diesel petroquímico	82
Figura 44: Diagramas de Bode para as amostras de BD, diesel DS10 e suas misturas.....	83
Figura 45: Diagramas de Bode para as amostras de BD, diesel DS20 e suas misturas.....	83
Figura 46: Diagramas da impedância imaginária (Z'') pelo $\log(f)$ para as amostras de diesel DS10, DS130 e suas misturas.	84
Figura 47: Perfil da variação da área de desgaste (WSD) conforme a composição da mistura DS130 e DS10.....	85
Figura 48: Perfil da variação do diâmetro de desgaste (WSD) conforme a concentração de enxofre presente na amostra.	86
Figura 49: Perfil do efeito sobre o diâmetro de desgaste WSD da adição de biodiesel no diesel DS10 e DS20.....	87
Figura 50: Perfil do diâmetro desgaste WSD versus teor de triaromáticos presente	

nas amostras de diesel DS10 e DS130 e suas misturas.....	88
Figura 51: Perfil da variação do diâmetro de desgaste (WSD) pela condutividade em amostras de diesel DS10 e DS130 e suas misturas..	89
Figura 52: Resistividade determinada por Bode, Nyquist e $Z'' \times \log(f)$ como função de WSD^{-1}	90
Figura 53: Relação exponencial obtida da lubricidade e resistividade pela adição de biodiesel para as amostras de a) DS10 e b) DS20.....	92
Figura 54: Condutividade versus teor de água por Karl Fischer para uma amostra de diesel petroquímico produzido pela REFAP S/A.....	94
Figura 55: Correlação entre o diâmetro de desgaste WSD e o teor de enxofre	95
Figura 56: Correlação do diâmetro de desgaste WSD pelo teor de diaromáticos	97
Figura 57: Correlação do diâmetro de desgaste WSD pelo teor de Triaromáticos ...	97
Figura 58: Correlação do diâmetro de desgaste WSD pela viscosidade.....	98
Figura 59: Correlação do diâmetro de desgaste WSD pela densidade.....	99
Figura 60: Correlação do diâmetro de desgaste WSD pela condutividade	100
Figura 61: Correlação obtida através do 1º modelo para os dados de construção do modelo.....	103
Figura 62:..Correlação obtida através do 2º modelo para os dados de construção do modelo.....	104
Figura 63:.. Correlação obtida através dos modelos para os dados de validação do modelo.	105

Lista de Tabelas

Tabela 1: Representação dos tipos de tratamentos e reações que ocorrem no processo de hidrotreatamento.....	9
Tabela 2: Composição de um óleo diesel	16
Tabela 3: Principais mecanismos de desgastes e seus métodos de controle.....	32
Tabela 4: Funções utilizadas para representar as propriedades dielétricas dos materiais.....	43
Tabela 5: Modelos para o cálculo do tempo de relaxação dielétrica.....	45
Tabela 6: Análises de caracterização das amostras de diesel.....	55
Tabela 7: Composição das misturas utilizadas nas análises de espectroscopia de impedância.....	57
Tabela 8: Análises de caracterização de cada amostra utilizada para os ensaios de espectroscopia de impedância.....	58
Tabela 9: Análises de acompanhamento realizadas em diesel S500 da REFAP.....	59
Tabela 10: Condições do teste de lubrificidade pelo método HFRR (ASTM D6079) ..	62
Tabela 11: Especificações do aparelho e da célula utilizada para a análise da condutividade	64
Tabela 12: Repetibilidade e reprodutibilidade do método de poliaromáticos via HPCL	67
Tabela 13: Levantamento estatístico da análise de lubrificidade de amostras do banco de dados da REFAP.....	71
Tabela 14: Análises das correntes do processo de refino para produção de diesel petroquímico da REFAP.....	72
Tabela 15: Caracterização das amostras DS130 e DS10	74
Tabela 16: Caracterização das amostras das misturas entre DS130 e DS10.....	75

Tabela 17: Caracterização das amostras de biodiesel e suas blends.....	76
Tabela A: Resultados obtidos e condições de testes para a análise de lubricidade para as amostras de DS130, DS10, BD e todas as suas misturas	127
Tabela B: Propriedades dielétricas das amostras de diesel, biodiesel e todas as suas misturas feitas através da análise de espectroscopia de impedância	128
Tabela C: Propriedades físico-químicas de amostras de certificação e acompanhamento de processo de diesel da REFAP S/A	131

Abreviaturas

ANOVA – Análise de variância
ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
BOCLE- *Ball on cylinder lubricity evaluator*
BOTD – *Ball on two disk*
BOTS – *Ball on three seats*
BT – Benzotiofeno
CEI - Comissão executiva interministerial
CG–EAD – Cromatografia gasosa acoplada a um detector eletroantenográfico
CNPE – Comissão Nacional de Política Energética
DBT - Dibenzotiofeno
DDS – Dessulfurização pela rota direta
DL – Diesel leve
DP – Diesel pesado
EIE – Espectroscopia de Impedância Elétrica
FRA – *Frequency response analyser*
GC – Gás combustível
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
GOEXP – Gasóleo de exportação
GOL – Gasóleo Leve
GOM – Gasóleo Médio
GOP – Gasóleo pesado
HDA – Hidrodesaromatização
HDN – Hidrodesnitrogenação
HDO – Hidrodesoxigenação
HDS - Hidrodessulfurização
HDT - Hidrotratamento
HFRR – High Frequency Reciprocating Rig
HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*
HYD - Dessulfurização pela rota de hidrogenação
LCO – Óleo Leve de Recírculo
log – Logaritmo
LVDT – *Linear variable differential transformer*

NL – Nafta leve
NP – Nafta pesada
OC – Óleo combustível
PEMV – Ponto de Ebulição Médio
PNPB – Programa Nacional de Produção de Biodiesel
PWR – Razão de desgaste da bomba
Q – Querosene
RAT – Resíduo atmosférico
REFAP – Refinaria Alberto Pasqualini S/A
RFCC – Craqueamento catalítico fluido de resíduos
RMN de ^1H – Ressonância nuclear de hidrogênio
RV – Resíduo de Vácuo
SLBOCLE- *Scuffing load ball on cylinder lubricity evaluator*
TAFLE - *Thornton Aviation Fuel Lubricity Evaluator*
TDSP – Transesterification Double Step Process
UCR – Unidade de Coqueamento Retardado
UGH – Unidade de geração de hidrogênio
URE – Unidade de recuperação de enxofre
URFCC – Unidade de Craqueamento Catalítico de Fluido de Resíduo
WSD – Wear Scar Diameter

Símbolos

F = Força de fricção
FC – Coeficiente de fricção
W – Força normal aplicada
h – Espessura do filme lubrificante
 h_{\min} = Espessura mínima de filme lubrificante
Ru - Rugosidade
 \mathbb{I} - Altura das asperezas da superfície de contato
 σ = Condutividade elétrica
U – Potencial elétrico
q – Carga elétrica
 ρ - Resistividade
C –Capacitância
 ε – Permissividade
k – Constante Dielétrica
Z – Impedância
Y – Admitância
M- Módulo Dielétrico
 $\tan \delta$ – Fator de dissipação
 τ - Tempo de Relaxação
 α – Distribuição do tempo de relaxação
I – Corrente elétrica
 V_m – Amplitude de onda
 Θ – Diferença angular
T - temperatura
n – Coeficiente temperatura-condutividade
f – frequência
i = comprimento
A – Área de seção transversal
R – Resistência
 ω – Frequência angular
m - Quantidade de portadores de carga
 ε_0 – Permissividade no vácuo
 C_0 – Capacitância geométrica
 μ - Mobilidade de portadores de carga

Sumário

Introdução	1
1.1. Objetivos.....	3
Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Petróleo e seus derivados e o processo de refino.....	4
2.2. Remoção de enxofre: o processo de hidrotreatamento.....	8
2.2.1. Reações do hidrotreatamento e suas influências	9
2.2.2. Dessulfurização de compostos aromáticos.....	10
2.2.3. Efeito dos inibidores e a competitividade pelo sítio ativo	13
2.3. Diesel petroquímico	15
2.4. Biodiesel – obtenção e legislação	16
2.4.1. Técnica TDSP (Transesterification Double Step Process) para obtenção de biodiesel	19
2.4.2. Legislação sobre biodiesel.....	20
2.5. Tribologia.....	22
2.5.1. Regimes de lubrificação.....	23
2.5.2. Tipos de desgastes.....	27
2.6. Lubricidade	29
2.6.1. Ensaio High Frequency Reciprocating Rig (HFRR)	35
2.7. Propriedades dielétricas dos materiais	39
2.7.1. O fenômeno da polarização	39
2.7.2. Condutividade, capacitância e resistividade elétrica dos materiais.....	41
2.7.3. Funções elétricas.....	42
2.7.4. O processo de relaxação dielétrica.....	44
2.7.5. Espectroscopia de impedância elétrica.....	46
Materiais e Métodos	50
3.1. Procedimentos experimentais	500
3.1.1. Estudo preliminar do efeito de propriedades físico-químicas de amostras de diesel petroquímico sobre a lubricidade	54
3.1.2. Determinação das propriedades dielétricas do diesel petroquímico,	

biodiesel e suas blendas.....	55
a) Preparação das amostras.....	56
b) Caracterização das amostras.....	57
c) Espectroscopia de impedância	58
3.1.3. Análises físico-químicas de diesel petroquímico e sua correlação com a lubricidade.....	59
3.2. Técnicas analíticas utilizadas nos experimentos	60
a) Viscosidade.....	60
b) Enxofre total.....	60
c) Nitrogênio total.....	60
d) Densidade.....	60
e) Destilação.....	61
f) Lubricidade	61
g) Condutividade.....	63
h) Espectroscopia de impedância.....	65
i) Determinação de aromáticos	66
j) Determinação de água pelo método Karl Fischer.....	67
Resultados e Discussão.....	68
4.1. Estudo preliminar do efeito de propriedades físico-químicas de amostras de diesel petroquímico sobre a lubricidade.....	68
4.1.1. Correntes formadoras de diesel petroquímico da REFAP S/A.....	71
4.2. Determinação das propriedades dielétricas do diesel petroquímico, biodiesel e suas blendas	72
4.2.1. Caracterização das amostras	72
4.2.2. Espectroscopia de impedância.....	76
4.2.3. Escolha do solvente para as análises de espectroscopia de impedância	79
a) Diagrama de Nyquist	79
b) Diagrama de Bode.....	81
c) Diagrama de Z'' versus $\log(f)$	84
4.2.4. Relação da lubricidade com as propriedades químicas e elétricas do diesel, biodiesel e suas misturas.....	85
4.3. Dados experimentais da Influência da temperatura sobre condutividade ..	92
4.4. Influência da água sobre a condutividade	93
4.5. Levantamento de uma base de dados de análises físico-químicas em diesel petroquímico S500 produzido pela REFAP.....	94
4.5.1. Relação da lubricidade com o teor de enxofre.....	95
4.5.2. Relação da lubricidade com o teor de aromáticos	96
4.5.3. Relação da lubricidade com a viscosidade	98
4.5.4. Relação da lubricidade com a densidade	99
4.5.5. Relação da lubricidade com a condutividade	99
4.5.6. Análises multivariadas	101
4.5.6.1. Construção do modelo.....	102
a) Condutividade e concentração de enxofre	102
b) Teor de triaromáticos e concentração de enxofre.....	103
4.5.6.2. Calibração e validação	104

Conclusões.....	106
5.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	108
Referências Bibliográficas.....	109
Anexos.....	115
Apêndices.....	126

Capítulo 1

Introdução

A energia, independentemente de sua fonte, sempre foi um bem precioso para a humanidade. Através de seu conhecimento e aprimoramento é que as sociedades foram evoluindo e se transformando. Por exemplo, a utilização de máquinas a vapor proporcionou uma revolução tecnológica. Durante muitas décadas não se obteve nenhum controle e nem se conhecia o efeito do uso dessas fontes energéticas para o sistema ambiental. Conforme a sociedade evoluiu desenvolveu-se um sentimento global de proteção à natureza, onde as premissas são reuso, menos poluição e tecnologias limpas. Com isso surgiram as agências de controle e regulação ambiental e o foco era atender a legislação vigente. Com as indústrias petroquímicas não foi diferente. Muitas adaptações tiveram que ser feitas para atender as legislações.

As refinarias de petróleo, para poderem fazer a comercialização de diesel petroquímico, tiveram que fazer uma redução gradativa na concentração de enxofre no mesmo. Porém, atualmente, além da incorporação de diesel com valores de enxofre ultra-baixos, outras propriedades também estão sendo restringidas, como por exemplo, em muitos países vem se diminuindo o teor de aromáticos de forma a melhorar a eficiência de combustão e diminuir emissões. O processo de melhoramento é contínuo e outras adaptações e melhoramentos com o passar dos anos serão exigidas.

A crescente onda de combustíveis mais limpos surgiu como alternativa para diminuir as emissões de compostos poluentes, diminuir a dependência de

combustíveis não renováveis pela incorporação de combustíveis renováveis e como incentivo à produção agrícola. Com este intuito, o biodiesel foi desenvolvido e, gradativamente, foi incorporado à matriz energética brasileira e mundial. Além disto, este possui características que incorporam qualidades ao diesel petroquímico como aumento de lubricidade, ponto de fulgor e viscosidade.

O processo de remoção de enxofre do diesel provoca efeitos significativos sobre sua capacidade lubrificante. Desde a comercialização do diesel com baixos teores de enxofre, a lubricidade passou a ser um parâmetro discutido e incrementado à certificação do produto. Ela está relacionada à habilidade do combustível em evitar fricção entre duas superfícies metálicas em contato. Hoje, sabe-se que a lubricidade está relacionada à presença de compostos poliaromáticos e cadeias orgânicas contendo compostos polares, como compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, que formam uma barreira protetora na superfície do metal.

A técnica de espectroscopia de impedância tem sido atualmente muito utilizada para estudar as propriedades dielétricas dos materiais, como por exemplo, polímeros (NICOLAU *et al.*, 2007; NUCCI *et al.*, 2006; MANGION *at al.*, 1992) e derivados do petróleo (GOUAL, 2009 e 2010; EVDOKIMOV e LOSEV, 2010; ZENG *et al.*, 2009) devido, principalmente, ao fato de ser um meio rápido e não destrutivo de estudar os tipos de mecanismos de polarização.

A premissa do presente trabalho partiu de um pensamento curioso sugerido há bastante tempo por Appeldoorn e Dukek (1966) apud Spikes *et al.* (1986) *“If two liquids have the same viscosity, and one gives lower friction, wear, or scuffing, then it is said to have better lubricity.”* Assim buscou-se descobrir qual a propriedade ou composição química do combustível que poderia explicar sua diferença de lubricidade. O trabalho propôs a utilização de um solvente que promovesse um aumento da resposta dielétrica do material de forma a utilizar a espectroscopia de impedância e suas correlações com a lubricidade em amostras de diesel, biodiesel e suas misturas. Assim como, o estudo da correlação da lubricidade com propriedades físico-químicas de amostras de diesel obtidas através da refinaria Alberto Pasqualini (REFAP S/A) de forma a propor modelos quimiométricos baseados em correlações com análises presentes na certificação do combustível.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o diesel petroquímico e biodiesel como lubrificantes, propondo metodologias alternativas para prever a lubricidade do diesel e de blends diesel/biodiesel de uma forma rápida e com baixo custo.

De forma a alcançar este objetivo geral, fazem parte do trabalho os seguintes objetivos específicos:

- Estudar a influência das correntes formadoras do diesel petroquímico provenientes de estudos em uma refinaria sobre sua capacidade lubrificante;
- Obter amostras de diesel petroquímico com uma ampla faixa de lubricidade;
- Estudar a influência do biodiesel em blends com o diesel petroquímico sobre a lubricidade do combustível;
- Estudar as propriedades dielétricas de diesel, biodiesel e suas blends através da técnica de espectroscopia de impedância elétrica (EIE);
- Testar a utilização de solventes como forma de aumento de sinal da técnica EIE;
- Correlacionar as propriedades dielétricas do diesel com o seu caráter lubrificante através do diagrama de Bode, Nyquist e da impedância imaginária (Z'') pelo $\log(f)$;
- Investigar a influência de compostos individuais de ocorrência natural do diesel sobre a capacidade lubrificante do diesel petroquímico;
- Identificar uma possível correlação entre a lubricidade e as propriedades físico-químicas de ocorrência natural do diesel;
- Formular e validar um modelo quimiométrico da lubricidade versus as propriedades físico-químicas avaliadas;

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentadas informações referentes às especificações e ao processamento de petróleo e seus derivados, encontradas tanto em literatura como baseados em dados práticos e conhecimento técnico de empresas do sistema Petrobras. Será introduzido também o conceito sobre a técnica de espectroscopia de impedância e a revisão bibliográfica sobre a lubrificidade do diesel petroquímico, assim como seu histórico, levando em consideração aspectos que a correlacionam com as propriedades físico-químicas do diesel e biodiesel. Tais propriedades são propriedades dielétricas do diesel petroquímico medida por espectroscopia de impedância e por um condutivímetro de bancada, percentual de triaromáticos, viscosidade, enxofre e densidade.

2.1. Petróleo e seus derivados e o processo de refino

Muitos dos dados fornecidos neste capítulo são informações de conhecimento prático interno do sistema de refino da Refinaria Alberto Pasqualini S/A, uma empresa do sistema Petrobras.

O Petróleo, etimologicamente definido como óleo de pedra ou óleo mineral, teve sua origem a partir de substâncias orgânicas, restos de animais e vegetais, micro-fauna, micro-flora e plânctons que se depositaram no fundo do mar. Com a ação da pressão e altas temperaturas esses detritos orgânicos deram origem a

compostos químicos formando o petróleo. A utilização desta fonte de combustíveis remonta a mais de 6000 anos atrás, quando já era utilizada para cozimento de alimentos, iluminação e aquecimento. Sua descoberta em quantidades comerciais deu-se em 1859 e desde então se tornou essencial para as civilizações mundiais. Os derivados de petróleo têm sido utilizados ao longo desses anos como fonte de combustível para trens, aviões, automóveis, navios, como lubrificantes para máquinas e como asfaltos para as estradas, entre outros inúmeros usos (FARAH, 2007).

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos de vários pesos moleculares. Além de hidrocarbonetos, o petróleo possui outras substâncias que conferem características indesejadas nos derivados, como resinas e asfaltenos. Esses outros elementos aparecem sob a forma de compostos orgânicos ou inorgânicos, os quais formam compostos com enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo e pode estar presente na forma de sulfetos, mercaptanas, polissulfetos, enxofre elementar e ácido sulfídrico.

O processo de refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o óleo cru para obtenção de derivados com maior valor agregado como gasolina, querosene, diesel, Gás liquefeito de Petróleo (GLP), óleo lubrificante, asfalto, entre outros. As refinarias são constituídas por um arranjo de unidades de processamento, conforme o tipo de petróleo a ser processado e o tipo de produto a ser obtido.

O processo de refino pode ser dividido basicamente em três categorias básicas:

- Processos de separação: a corrente de alimentação é dividida em componentes baseados em características físicas como ponto de ebulição, solubilidade e ponto de fusão. O mais comum é a própria destilação. Nesta etapa não ocorre transformação química dos constituintes das cargas.
- Processos de melhoramento: utilização de reações químicas para remoção de componentes presentes em baixas concentrações. Assim, nesta etapa não ocorre transformação química nem física nos componentes, apenas remoção

ou transformação de contaminantes. Como por exemplo, tem-se o hidrotratamento.

- Processos de Conversão: os constituintes sofrem modificações na sua estrutura molecular através de processos químicos com utilização de catalisadores ou não. Normalmente ocorre craqueamento de moléculas de alto peso molecular em moléculas de mais baixo peso molecular. Um processo muito utilizado é o craqueamento catalítico.

A Figura 1 mostra o processo de refino utilizado na Refinaria Alberto Pasqualini S/A localizada no município de Canoas no Estado do Rio Grande do Sul.

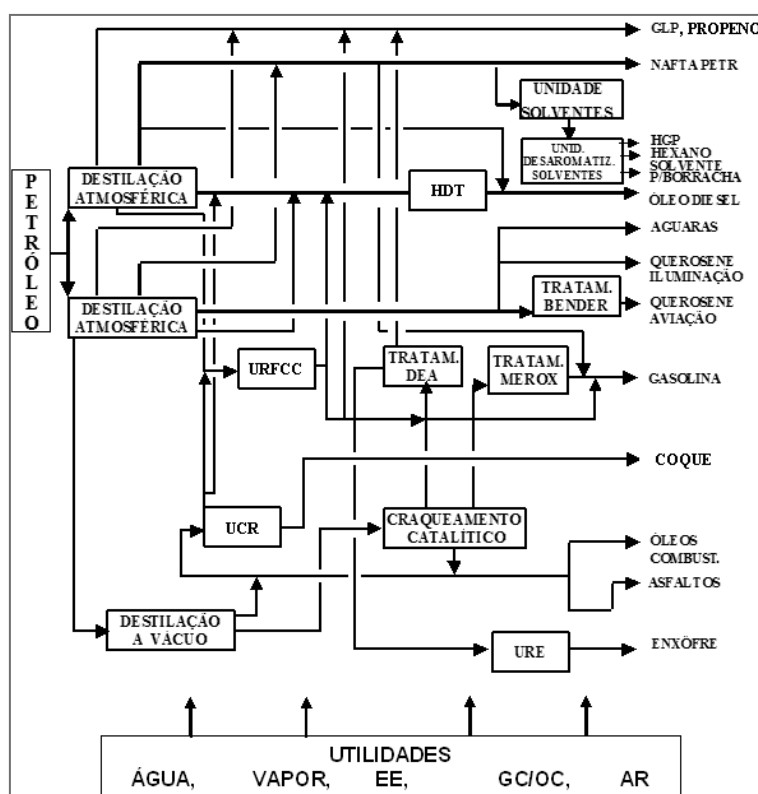


Figura 1 – Processo de refino da refinaria Alberto Pasqualini S/A. Fonte: Dados internos REFAP S/A.

A primeira etapa do processo de refino do petróleo, depois da dessalinização, é a separação do petróleo em vários subprodutos através da destilação à pressão atmosférica. O petróleo, depois de pré-aquecido, é vaporizado em fornos e esses vapores são separados em colunas através de pratos de fracionamento, conforme seus pontos de ebulição. A temperatura do fundo do forno é limitada em 370 a

400°C de forma a evitar o craqueamento. O resíduo da coluna de destilação atmosférica alimenta a próxima etapa do processo onde é aquecido em fornos e seus vapores são separados através de colunas de destilação em vácuo de 80 a 110 mmHg, processo chamado de destilação a vácuo.

A Unidade de Craqueamento Catalítico de Fluido de Resíduo (URFCC) promove a obtenção de grande quantidade de produtos mais nobres através de conversão química via catalisador de frações pesadas provindas de gasóleos e o próprio resíduo atmosférico. A carga e o catalisador a altas temperaturas escoam através do “*rise*” onde ocorre o craqueamento. Em reator posterior, o catalisador, em estado sólido, é separado da carga, em estado vapor, via ação de ciclones. O catalisador é regenerado por oxidação do coque a CO₂ e a carga vaporizada é separada em suas frações por uma fracionadora (PARKASH, 2003).

A Unidade de Coqueamento Retardado (UCR) tem como finalidade transformar o resíduo de vácuo (RV) provindo da destilação a vácuo através de craqueamento térmico em produtos de maior valor agregado. A Figura 2 esquematiza o processo descrito onde o RV alimenta dois tambores de vácuo e através de pressão e temperatura este resíduo é transformado em duas frações, uma fração vapor e outra coque. O coque produzido nesta unidade é quase puro, contendo apenas impurezas com presença de enxofre e metais pesados. As etapas de processamento são um pré-aquecimento, aquecimento, coqueamento, fracionamento, *blowdown* e descoqueamento dos tambores. O Sistema *blowdown* serve de alívio de pressão e separação de água/óleo das etapas de purga, resfriamento e aquecimento dos tambores de coque com o objetivo de evitar emissões para atmosfera e geração de resíduo.

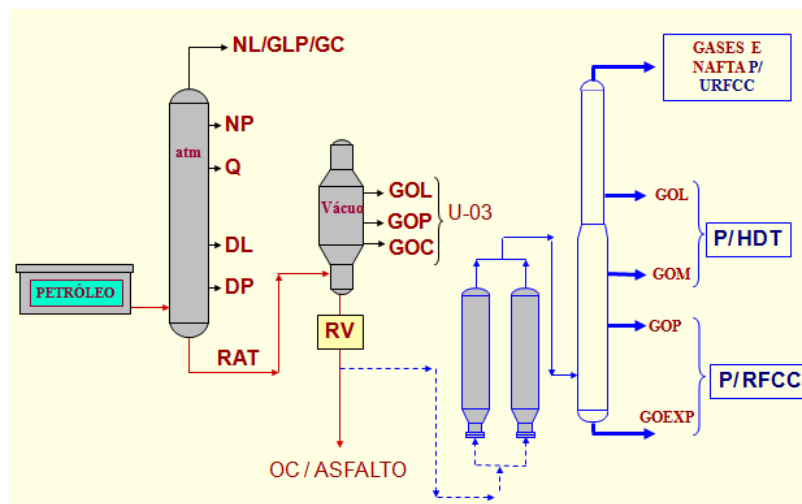


Figura 2 – Esquematização da carga de alimentação e do processo da unidade de coqueamento retardado. Fonte: Dados internos REFAP S/A.

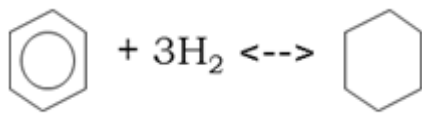
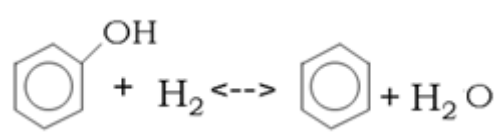
2.2. Remoção de enxofre: o processo de hidrotreatamento

A conscientização mundial com relação à necessidade de diminuição da poluição atmosférica levou os órgãos reguladores ambientais a restringirem a quantidade de enxofre no diesel petroquímico comercializado. A diminuição do teor de enxofre no diesel a valores ultra baixos levou ao desenvolvimento do processo de hidrodessulfurização (HDS), também conhecido como hidrotreatamento (HDT). O objetivo desta operação é tratar as correntes de alimentação do diesel de forma a diminuir a quantidade de enxofre e especificar o produto dentro da legislação vigente para diesel petroquímico. Além da redução na emissão de SO_2 para o meio ambiente, remove quantidades significativas de nitrogênio e promove a hidrogenação catalítica de compostos insaturados, diminuindo a formação de goma e melhorando o número de cetano. O hidrotreatamento é um processo catalítico onde ocorre adição de hidrogênio à corrente de alimentação em um reator utilizando catalisador químico à base de molibdênio, cobalto ou níquel. Muitos fatores influenciam na eficiência do processo HDT como: o tipo de catalisador empregado; os parâmetros do processo (temperatura e pressão); características da carga como o peso molecular, a reatividade dos compostos de enxofre presentes, os efeitos de inibição como a presença de H_2S , compostos com nitrogênio e compostos aromáticos policíclicos, assim como a presença e as quantidades de olefinas.

2.2.1. Reações do hidrotreatamento e suas influências

São várias as reações que ocorrem no processo de hidrotreatamento, como: reações de saturação de olefinas através da hidrogenação das ligações duplas C=C; reações de hidrodessulfurização (HDS), cujo objetivo é remoção de enxofre de compostos mercaptídicos; reações de hidrodesnitrogenação, cujo objetivo é remoção de compostos de nitrogênio; reações de hidrodesaromatização, através da quebra de compostos aromáticos em hidrocarbonetos naftênicos e parafínicos; reações de hidrodesoxigenação através de remoção de oxigênio e compostos como fenóis ou álcoois. Exemplos destas reações podem ser vistos na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Representação dos tipos de tratamentos e reações que ocorrem no processo de hidrotreatamento. Fonte: Dados internos REFAP (<http://cv.universidade.petrobras.com.br/hidorrefino>).

<i>Tratamento</i>	<i>Reações</i>
Saturação de Olefinas	$R-CH=CH-R + H_2 \rightarrow RCH_2-CH_2-R$
Hidrodessulfurização (HDS)	$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$ $RSSR + 3H_2 \rightarrow RH + 2H_2S + RH$
Hidrodesnitrogenação (HDN)	$R-NH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$
Hidrodesaromatização (HDA)	
Hidrodesoxigenação (HDO)	$R-OH + H_2 \leftrightarrow RH + H_2O$ 

As maiores contribuições para a presença de olefinas na carga de alimentação do HDT são provenientes da carga de correntes do processo instáveis oriundas do coque e da unidade de craqueamento catalítico. As reações de

hidrogenação de ligações duplas C=C são extremamente rápidas e exotérmicas, desta forma existe uma camada de catalisador menos ativo no topo do primeiro leito, a fim de minimizar a velocidade de reação e prevenir eventuais descontroles de temperatura. Já as reações de hidrodessulfurização são muito influenciadas pela temperatura e pela pressão. As reações de hidrodesnitrogenação são mais lentas que as de dessulfurização e possuem uma influência mais moderada da pressão e temperatura. A hidrodesaromatização é um processo lento, que ocorre ao longo de todo o reator, e reversível sendo, portanto, influenciada pela pressão parcial de H₂ (FUJIKAWA *et al.*, 2006).

2.2.2. Dessulfurização de compostos aromáticos

A corrente de alimentação e sua composição possuem influência na eficiência do processo de dessulfurização. A Figura 3 mostra vários tipos de compostos aromáticos sulfurados presentes em uma típica corrente de gasóleo de alimentação do processo de dessulfurização, assim como após o processo de hidrodessulfurização, analisado via cromatografia gasosa (CG - AED). Na Figura 3, pode-se observar a presença na corrente de alimentação de benzotiofeno (BT), mono, di e tri alquilbenzotiofenos e dibenzotiofeno (DBT), substâncias bastante encontradas tanto em correntes de processo de refino como em gasóleos de reciclo, e sua distribuição é relativa ao tipo de petróleo utilizado. Já a presença destes compostos no diesel é dependente da sua quantidade na corrente de alimentação e da eficiência do processo de dessulfurização. Os autores relatam o que se pode observar na Figura 3 que, em processo de hidrotratamento para produção de diesel, com valores ultra baixos de enxofre, benzotiofenos, alquilbenzotiofenos e dibenzotiofenos praticamente desaparecem, enquanto que 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e alquildibenzotiofenos de alto peso molecular permanecem devido ao impedimento estérico do enxofre (FUJIKAWA *et al.*, 2006).

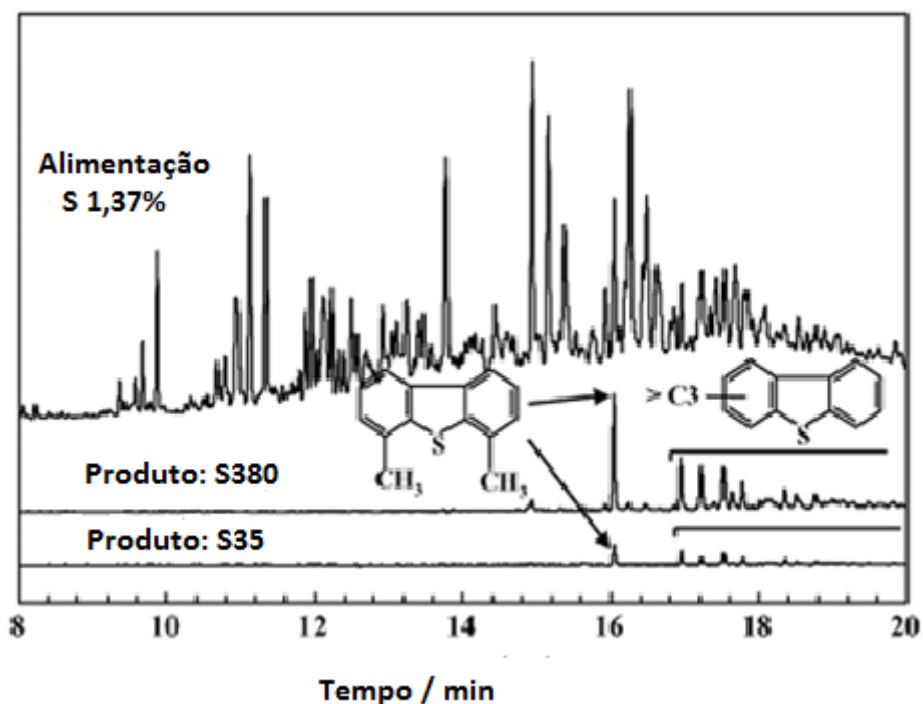


Figura 3 - Distribuição de compostos de enxofre presentes na corrente de alimentação e de saída do HDS via CG – AED. Fonte: Fujikawa *et al.* (2006).

Segundo Stanislaus *et al.* (2010), diversos estudos mostram que compostos tiofênicos de enxofre apresentam reatividades diferentes. A Figura 4 mostra a presença de diversos compostos com sua reatividade e ponto de ebulição. Fica evidente que benzotiofenos (BT) e seus alquilados derivados podem ser dessulfurizados em uma velocidade de reação maior que os dibenzotiofenos (DBT) e seus derivados. Stanislaus *et al.* (2010) salientam também que em estudos convencionais com catalisadores de cobalto e níquel (CoMo e NiMo), o composto 4,6 DMDBT é de quatro a dez vezes menos reativo que o DBT. O tamanho do grupo alquila, nas posições 4 e 6, prende o átomo de enxofre na molécula do DBT, diminuindo o efeito da sua reatividade.

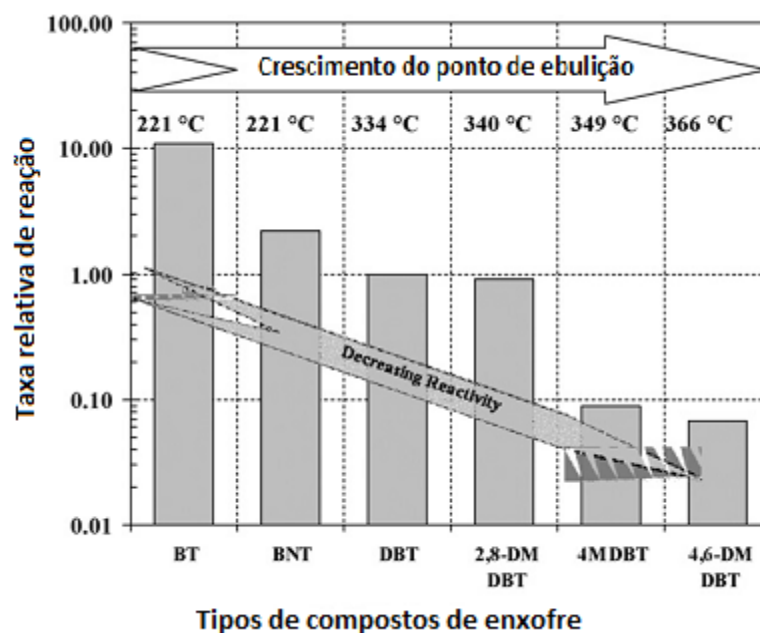


Figura 4 - Distribuição da velocidade de reação de diversos compostos de enxofre relacionando com o seus pontos de ebulição. Fonte: Stanislaus *et al.* (2010).

A dessulfurização do DBT e de seus derivados alquilas pode ser feita por duas vias paralelas. A primeira via é chamada de dessulfurização direta (DDS) e leva à formação de bifenil. Na segunda via, chamada de hidrogenação (HYD), ocorre a formação de tetraidrodibenzotiofeno em um dos anéis aromáticos em sua primeira etapa, levando por fim à formação do ciclohexano benzeno. Essas vias estão exemplificadas na Figura 5 (ZUO *et al.*, 2004).

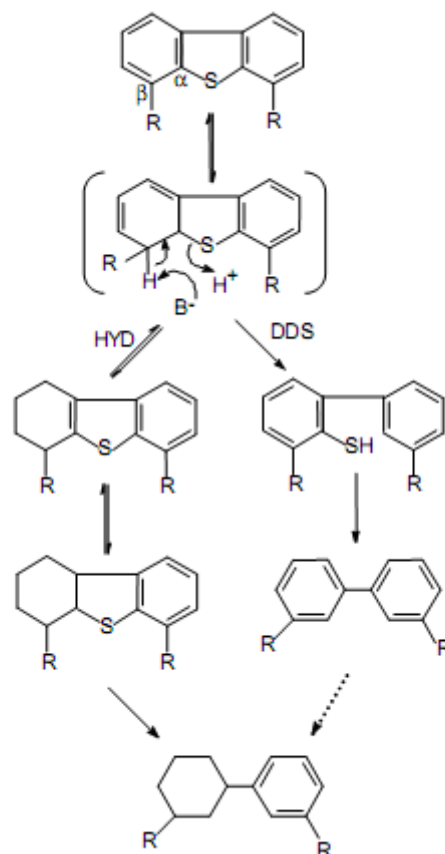


Figura 5 - Caminhos de reação para a dessulfurização de alquilbenzotiofenos. Fonte: Zuo *et al.* (2004).

2.2.3. Efeito dos inibidores e a competitividade pelo sítio ativo

Para a produção de diesel S10 (diesel com quantidade de enxofre inferior a 10 ppm), é necessário um processo eficiente que remova mais de 99% de compostos de enxofre, incluindo DBT's e seus derivados. A presença de determinados compostos na corrente de alimentação do processo de hidrotratamento influencia na eficiência do processo, bem como a presença de H_2S , compostos com nitrogênio e aromáticos (STANISLAUS *et al.*, 2010). A formação de ácido sulfídrico ocorre dentro do próprio reator através da transformação do enxofre presente nos compostos orgânicos sulfurados. Essa transformação aumenta a pressão parcial do ácido sulfídrico e transforma sítios inativos do catalisador em sítios ativos.

Os compostos de nitrogênio presentes no diesel são não heterocíclicos e heterocíclicos com 6 e 5 carbonos no anel (6MR e 5MR). Alguns estudos, segundo

Stanislaus *et al.* (2010), sugerem que o efeito inibidor de compostos de nitrogênio na dessulfurização deve-se ao efeito competitivo pelo sítio ativo do catalisador entre os compostos de nitrogênios e de enxofre.

As frações de alimentação no processo de remoção de enxofre do diesel possuem uma grande quantidade de compostos aromáticos, naftênicos aromáticos e aromáticos olefínicos, tanto mono, como di e poli aromáticos com presença de compostos de enxofre e nitrogênio. O maior efeito inibitório é encontrado em aromáticos policondensados. Esse efeito está representado através do gráfico na Figura 6, onde se percebe o maior efeito inibitório do naftaleno frente aos outros compostos levantados. Diversos estudos mostram maior efeito na inibição do processo de dessulfurização pela rota de Hidrogenação (HYD) do que pela rota direta (DDS). Estudos como o de Lecrenay *et al* appud Stanislaus *et al.* (2010) encontraram este maior efeito inibitório na rota HYD do que na DDS, em presença de naftaleno. Isto se deve ao fato de ambas as rotas serem conduzidas por sítios ativos diferentes. No entanto, neste mesmo levantamento feito tenha-se achado que o efeito é alto em ambas as rotas usando naftaleno na absorção de DBT no processo HDS, sendo o efeito maior na rota DDS que na HYD (STANISLAUS *et al.*, 2010).

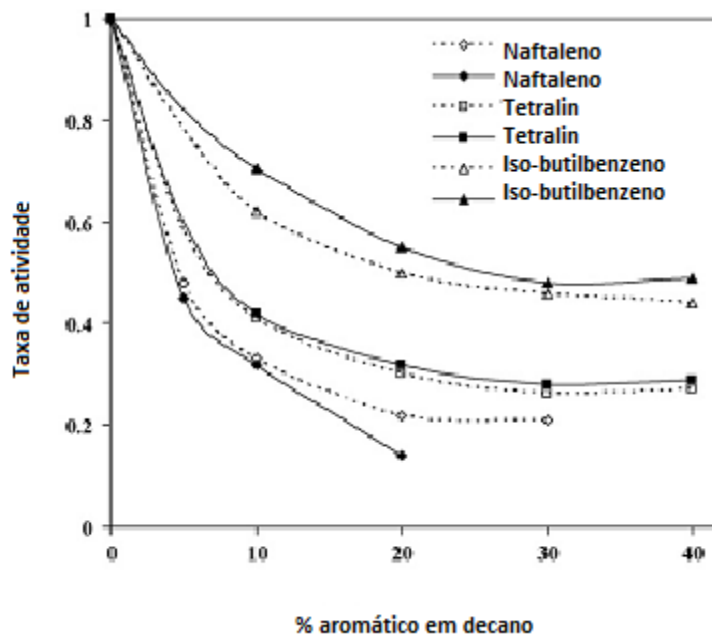


Figura 6 - Reatividade do processo HDS para o composto 4,6-DMDBT em decano em função do percentual de aromático em catalisador NiMo (linha sólida) e CoMo (linha pontilhada). Fonte: Stanislaus *et al.* (2010).

2.3. Diesel petroquímico

Por definição, o óleo diesel é um destilado de petróleo com faixa de destilação comumente entre 150 e 380°C. Este combustível possui um conjunto de propriedades que permitem sua utilização em motores de ciclo diesel. O diesel é uma mistura complexa de uma grande quantidade de compostos individuais com variações de número de carbono de 10 a 22. O Óleo Diesel conta em sua estrutura tanto com a presença de hidrocarbonetos parafínicos como naftênicos e aromáticos. Cada uma dessas classes de hidrocarbonetos possui propriedades físicas e químicas diferentes, a variação na composição dessas propriedades é que forma combustíveis com propriedades distintas. Por exemplo, o ponto de ebulição em uma mesma classe aumenta proporcionalmente ao número de carbonos da molécula. Para o mesmo número de carbonos, o aumento é crescente na seguinte ordem de classe: isoparafinas, n-parafinas, naftênicos e aromáticos. O ponto de congelamento aumenta com o peso molecular. A densidade também numa mesma classe aumenta conforme o número de carbonos na molécula, para estruturas com o mesmo número de carbono a ordem crescente é parafinas, naftênicos e aromáticos. O número de cetano está diretamente relacionado à estrutura do hidrocarboneto, n-

parafinas possuem alto número de cetano, que aumenta conforme o peso molecular. Estruturas naftênicas possuem uma variação no número de cetano de 40 a 70, moléculas com alto peso molecular e cadeias laterais longas possuem alto número de cetano. Estruturas aromáticas possuem variações no número de cetano de 0 a 60. Com a presença de apenas um anel aromático, o resultado estará influenciado pela presença de cadeias laterais longas. Estruturas com dois anéis aromáticos unidos possuem número de cetano em torno de 20 (Chevron Products Company, 1998). As especificações do óleo diesel comercializado no país conforme legislação vigente estipulada pela ANP está descrita no anexo. A Tabela 2 mostra a composição típica de um óleo diesel provindo da unidade de craqueamento, onde é possível identificar os percentuais de cada tipo de hidrocarboneto assim como de impurezas.

Tabela 2 – Composição de um óleo diesel. Fonte:Joaquim (2007).

<i>Componente</i>	<i>Percentual Massa</i>
Parafínicos	39
Naftênicos	35
Aromáticos	25
Enxofre	0,5
Nitrogênio	0,02
Oxigênio	0,01

2.4. Biodiesel - obtenção e legislação

A pressão mundial para a diminuição da poluição atmosférica gerada por combustíveis fósseis incentivou o desenvolvimento de outra classe de combustíveis menos poluentes chamados de biocombustíveis. Entre os biocombustíveis pode-se citar o biodiesel, o álcool e a biomassa. Segundo a Lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fósseis”.

Entre as características do biodiesel pode-se citar: são praticamente isentos de aromáticos e enxofre; biodegradáveis; possuem número de cetano equivalente ao diesel; há potencial incremento de atividade agrícola como fonte de biodiesel; possuem ponto de fulgor e viscosidade altos; geram menos emissão de gases que produzem efeito estufa; são fontes renováveis de energia e levam à diminuição de dependência de petróleo externo (ANDRADE, 2009).

O biodiesel é produzido através da reação de transesterificação, onde um glicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) reage com um álcool primário em presença de um catalisador usualmente básico. Após esta reação, a mistura é fracionada isolando os ésteres de glicerídeos de massa molecular elevada. A reação ideal está esquematizada na Figura 7. Porém, o processo de transesterificação na realidade não tem uma conversão de 100% e após a reação há presença de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres de biodiesel, glicerol, álcool e componentes da catálise. A reação real está representada na Figura 8.

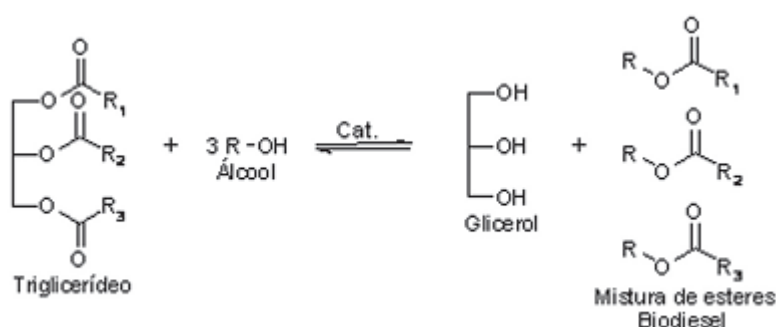


Figura 7- Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool.

Fonte: Santos *et al.* (2009).

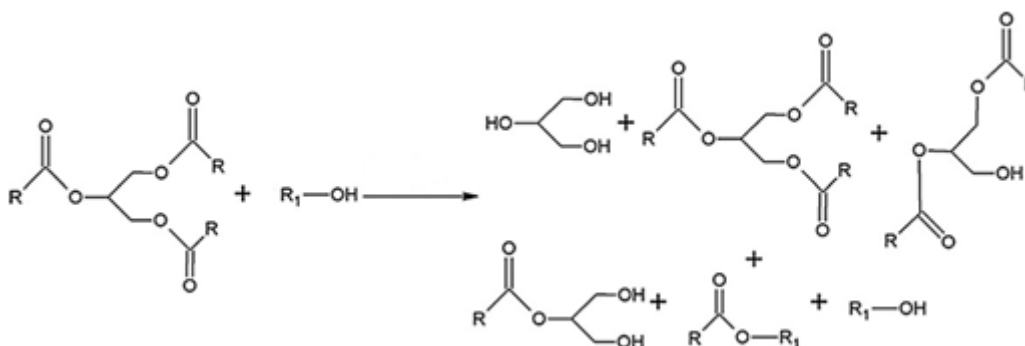


Figura 8 – Reação de transesterificação real para produção de biodiesel.

Fonte: Samios *et al.* (2009).

A reação de transesterificação é definida basicamente pela reação de um éster com um álcool para formar outro éster, através de um catalisador. Esta reação pode ser feita com a utilização de diversos tipos de alcoóis como reagentes e, catalisadores geralmente ácidos ou básicos. A alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol. O etanol utilizado na rota etílica deve ser anidro, com menos de 1% de água, para evitar a inibição da reação. No Brasil tem sido utilizada mais a rota etílica devido à oferta de álcool etílico no território nacional (ANDRADE, 2009).

Os catalisadores para a reação de transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos. Entre os homogêneos, pode-se citar os catalisadores alcalinos, KOH, NaOH (baixo custo e alto rendimento) e metóxidos, e os catalisadores ácidos, H₂SO₄, H₃PO₄, HCl e H₂SO₄. Entre os catalisadores heterogêneos, pode-se citar óxidos metálicos e carbonatos (MAZZINI, 2009).

O biodiesel pode ser produzido por uma grande variedade de matérias primas, entre estas se incluem a maioria dos óleos vegetais comuns (por exemplo, soja, algodão, palma, canola, amendoim, girassol) e gorduras animais (mais comum sebos) e gorduras residuais (exemplo óleo de fritura usado). A Escolha desta matéria prima depende do tipo de geografia e culturas presentes no local (KNOTHE, 2005). Estes óleos e gorduras são constituídos de cadeias lineares e possuem pouco material protéico, gerando uma queima completa e quantidade menor de poluentes, tais como CO, CO₂ e enxofre (ANDRADE, 2009).

A glicerina, subproduto da produção de biodiesel, pode ser utilizada com diversos fins para outras cadeias produtivas como: síntese de resinas em cadeias produtivas de tintas; cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e outros produtos na indústria farmacêutica; umectante em pastas de dentes, desodorantes, batons e cremes nos usos em cosméticos; e como conservante de bebidas e alimentos na indústria alimentícia (ANDRADE, 2009).

2.4.1. Metodologia TDSP (Transesterification *Double Step Process*) para obtenção de biodiesel

Esta metodologia está baseada na utilização de duas etapas no processo de obtenção do biodiesel, uma etapa de transesterificação alcalina e outra consecutiva ácida. A Figura 9 exemplifica os mecanismos sugeridos para este processo. A primeira etapa (r1 e r2) são reações típicas de uma catálise alcalina. Na segunda etapa, é adicionado ácido sulfúrico e uma quantidade a mais de álcool. Conforme a reação r3, a adição do ácido produz a espécie ativa H^+ , que neutraliza e é responsável pela formação da espécie R_1^+ que ataca o grupo carbonila. A diferença básica entre a catálise ácida normal e a técnica TDSP é que o ácido é adicionado em um meio básico e não neutro de triglicerídeos. Assim, em meio alcalino, as reativas espécies R_1^+ formadas reagem imediatamente, com os mono, di e triglicerídeos remanescentes, conforme mostrado na etapa r4. Isto permite uma reação mais rápida e maior taxa de conversão (SAMIOS *et al.*, 2009).

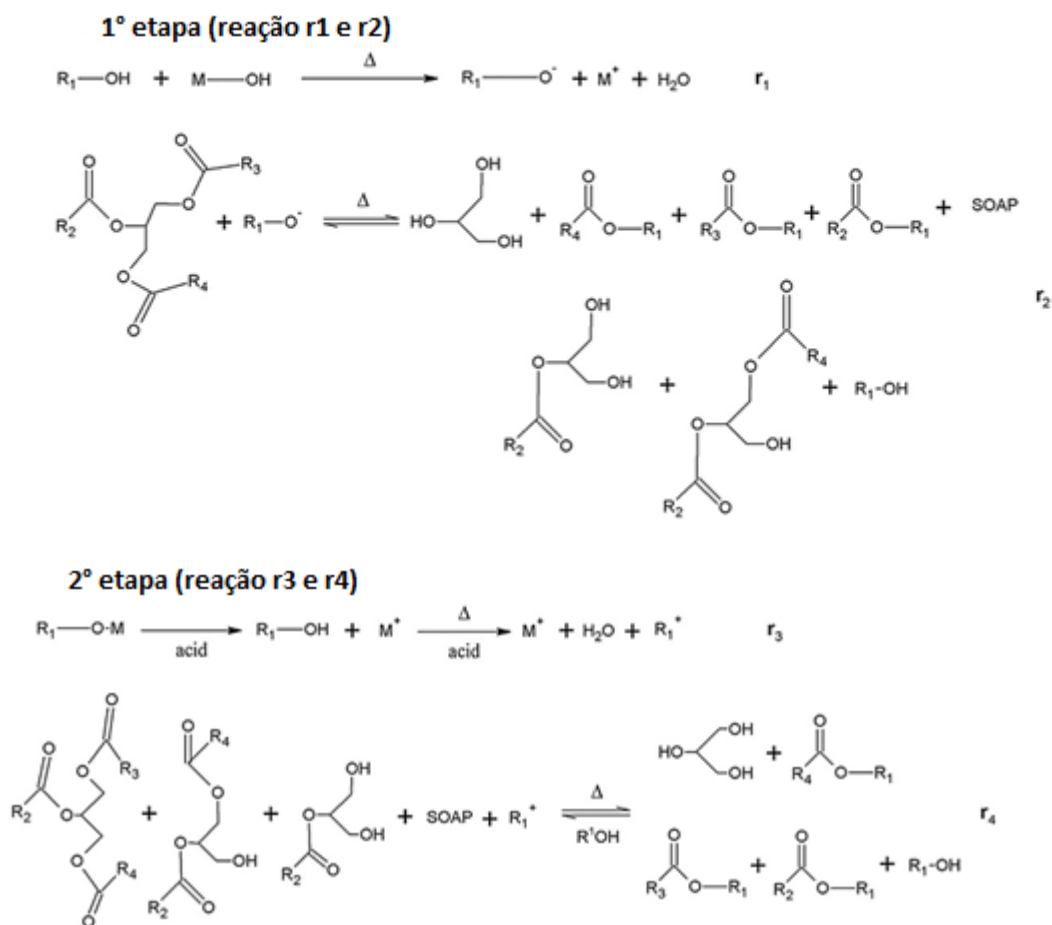


Figura 9 - Mecanismo de reações do processo de transesterificação em duas etapas (TDSP). Fonte: Samios *et al.* (2009).

2.4.2. Legislação sobre biodiesel

Os bicombustíveis se mostraram uma alternativa de combustível renovável e de menor custo em uma época onde o mundo passava por crises como a do petróleo nas décadas de 70 e 80 do século XX. Nessa época, o oriente médio estava em conflito provocando insegurança e elevação do custo do barril de petróleo. Além disto, cresceu no mundo uma busca por diminuição de impactos ambientais e diminuição de emissão de gases de efeito estufa. O Brasil, na tentativa de diminuir a dependência do petróleo estrangeiro no país, primeiramente criou o Programa Nacional de Álcool – Proálcool em 1975. A década de 90 teve grandes avanços na área de bicombustível, com bastante destaque para combustíveis

derivados de biomassa. Acompanhando esta tendência mundial, o Brasil dirigiu sua atenção no final da década de 90 para projetos de desenvolvimento de biodiesel. Em 2003, o governo brasileiro criou uma Comissão Executiva Interministerial (CEI) e um Grupo Gestor (GG) para implantar ações de uso e produção de biodiesel no território nacional. Surge em dezembro de 2004 o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB).

O Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB) é um programa interministerial do governo federal que tem por objetivo implantar de forma sustentável a produção e uso de biodiesel no Brasil com enfoque em crescimento regional, inclusão social e geração de emprego e renda. Suas principais diretrizes são: implementar um programa sustentável promovendo inclusão social; garantir preço competitivo, qualidade e suprimento; e, utilização de diversas oleaginosas em diferentes regiões em sua produção (PNPB - disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/programa.html>).

A lei N° 11097/05 de 13 de janeiro de 2005 dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, em um percentual mínimo de mistura de biodiesel no diesel e monitoramento do combustível no mercado. Esta lei impõe 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.

Assim, a adição de biodiesel no diesel começou a ser obrigatória em 2% a partir de janeiro de 2008. No início deste ano, a Comissão Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou o aumento de 2% para 3% a partir de 01 de julho de 2008, através da resolução CNPE n° 2 de 13/03/2008. Em 18 de maio de 2009, a Comissão Nacional de Política Energética divulgou a resolução CNPE 2/09, aprovando o aumento a partir de 01 de julho de 2009 de 3% para 4% de biodiesel ao diesel. Por fim, a resolução CNPE 6 de 16 de setembro de 2009 elevou de 4 para 5%, em volume, o percentual mínimo de adição de diesel em biodiesel a partir de 01 de janeiro de 2010 (Portal do Biodiesel - disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/cnpe-aprova-aumento-4-mistura-biodiesel-23-06-09.htm>)

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis (ANP) através

da resolução ANP n° 4 de 02.02.2010 dispõe sobre as especificações do biodiesel a ser comercializado em território nacional. Estas especificações estão descritas no anexo (Resolução ANP – disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=41828&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1328218412418>).

2.5. Tribologia

Tribologia é uma ciência multidisciplinar que se refere ao estudo do comportamento de superfícies em contato em movimento mútuo ou incipiente. O seu objetivo principal é o estudo da fricção, desgaste e lubrificação, os quais envolvem propriedades físicas, mecânicas, químicas, metalúrgicas e ciências dos materiais. Quando duas superfícies sólidas, ou uma superfície sólida e um líquido - um gás, um líquido ou de leito fluidizado, interagem, o movimento relativo das superfícies cria uma força de resistência ao movimento, chamada de fricção ou atrito, que provoca o desgaste do material (Tribology series, 1992). O conceito de tribologia é amplo e engloba não somente uma redução de atrito, como também um aumento de aderência entre superfícies (SILVA, 1985).

É creditado a Leonardo da Vinci o desenvolvimento dos primeiros conceitos sobre fricção. A força de fricção é proporcional à carga normal externa aplicada. Assim $F = F_c W$, onde a força de fricção (F) é proporcional ao coeficiente de fricção (F_c) e a força Normal (W) aplicada. A força de fricção pode ser atribuída a dois termos de contribuição. O primeiro refere-se à adesão que ocorre na região de contato entre os metais, chamado de termo de adesão e o segundo é o termo de deformação. Assim a força de fricção pode ser definida como: $F = F_{adesão} + F_{deformação}$. Uma das teorias de fricção aceitas atualmente, chamada de *Welding-Shearing-Ploughing Theory*, afirma que quando duas superfícies metálicas são postas em contato, ocorre adesão na interface de contato das asperezas na superfície do metal. Quando estas asperezas estão em contato, elas podem ser deformadas elasticamente ou plasticamente de acordo com a carga externa atuante. A Figura 10 deixa claro que o deslizamento entre as superfícies ocorre nestes pontos onde ocorre a junção dos metais e seu cisalhamento. Esse cisalhamento aumenta o coeficiente de adesão à força de fricção, representado na Figura 10 pela letra A. Porém, quando temos metais com durezas diferentes, podem ocorrer

ranhuras ou sulcos (“groovers”) na superfície do metal mais mole identificado pelo ponto B na Figura. Este fenômeno influencia no coeficiente de deformação da força de fricção (MOORE, 1975).

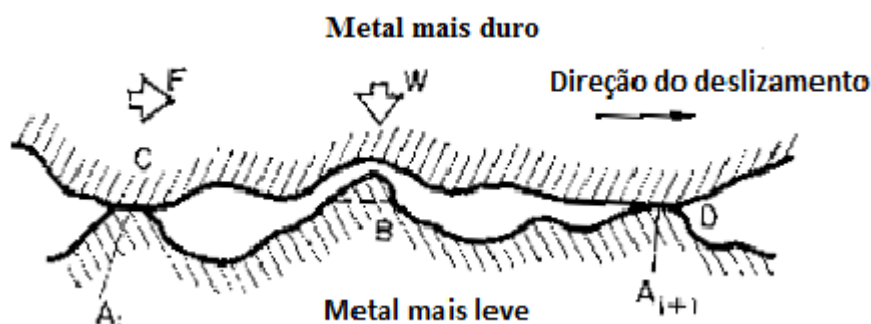


Figura 10- Mecanismo de *Welding-Shearing-Ploughing*. Fonte: Moore (1975).

2.5.1. Regimes de lubrificação

O desgaste é formado através do contato entre duas superfícies e, em decorrência da aspereza do material, gera uma força de contato contrária que se opõe ao movimento do material conhecida como força de atrito (ou de fricção). Nestas condições, a força tangencial necessária para gerar o movimento relativo das superfícies causa danos muito elevados de atrito, desgastes e danos superficiais. Para diminuir os efeitos gerados pelo aumento do atrito entre as superfícies usam-se substâncias lubrificantes (líquidas ou sólidas) na região de contato para reduzir o contato das asperezas. As condições de lubrificação geradas dependem da carga aplicada, da velocidade, da rugosidade das superfícies, da geometria do contato e das propriedades do lubrificante. De acordo com essas propriedades, os regimes de lubrificação podem ser definidos como: hidrodinâmico, elasto-hidrodinâmico, misto e limítrofe, conhecido também como por camada limite (Profito, 2010). A Figura 11 representa os regimes de lubrificação.

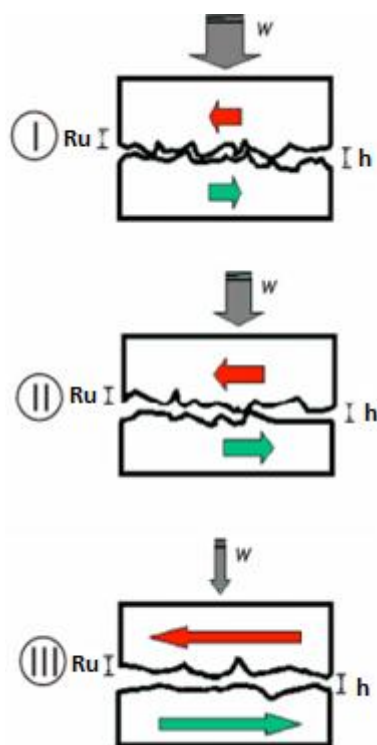


Figura 11 – Representação esquemática dos regimes de lubrificação. Hidrodinâmico (III), elasto-hidrodinâmico (II) e limítrofe (I) de acordo com a relação existente entre a espessura do filme do lubrificante (h) e a rugosidade superficial das áreas em contato (Ru) com uma carga aplicada (W). Fonte: Joaquim (2007).

O regime de lubrificação hidrodinâmico é caracterizado por uma quantidade elevada de fluido lubrificante de forma a evitar o contato entre as asperezas dos materiais. Neste caso, a relação entre a velocidade de deslizamento e a carga normal aplicada é alta o suficiente para que seja possível a formação de um filme lubrificante, onde $h \gg Ru$. Neste tipo de regime, o contato entre as superfícies têm geometria de contato chamada de conforme como pode ser visto na Figura 12. Assim, para este tipo de regime a viscosidade do lubrificante é um parâmetro importante a ser levado em conta, pois relaciona a velocidade de deslizamento entre superfícies de geometria de contato conformes e a taxa de aumento do coeficiente de atrito através do aumento das forças hidrodinâmicas opostas ao movimento (JOAQUIM, 2007). A carga externa é suportada pelas pressões hidrodinâmicas desenvolvidas pelo fluido (PROFITO, 2010).

No regime de lubrificação elasto-hidrodinâmico, o contato entre as superfícies possui geometria de contato não conforme e gera deformações elásticas nas

superfícies. Essas deformações elásticas contribuem para o aumento local da espessura do filme lubrificante. Como neste tipo de regime ainda não se verifica o contato entre as asperezas do material, muitos autores consideram ele como um caso limite do regime hidrodinâmico (PROFITO, 2010).

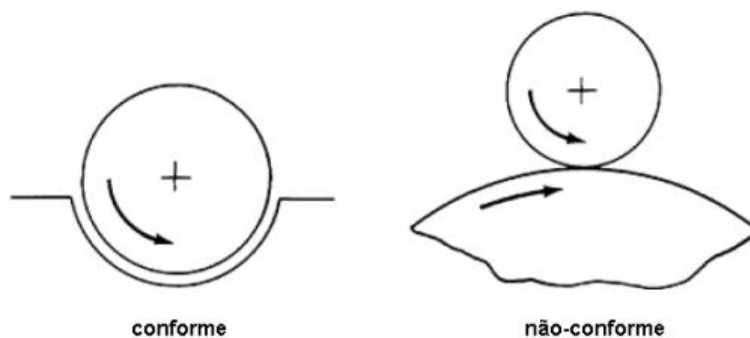


Figura 12 - Geometrias de contato conforme e não-conforme.

Fonte: Profito (2010).

No regime de lubrificação por camada limite (limítrofe), as asperezas das camadas metálicas são separadas pela formação de um filme lubrificante de dimensões moleculares na superfície metálica devido às características do fluido lubrificante. Neste caso, a carga externa é suportada tanto pelo contato entre as asperezas da superfície metálica quanto pela interação entre as moléculas que compõem o filme molecular formado, assumindo-se que o maior componente da força de fricção é a componente de adesão entre as asperezas. Como pode ser visto na Figura 13, os grupos polares das cadeias orgânicas são adsorvidos pela superfície metálica, produzindo uma baixa força de fricção. Desta forma, neste tipo de lubrificação a polaridade da substância absorvida é essencial para o mecanismo de lubrificação. Como exemplo, pode-se citar que grupos carboxila $-\text{COOH}$ presentes em ácidos carboxílicos possuem alta afinidade com a superfície metálica, enquanto que grupos alquil $-\text{CH}_3$ são repelidos. Stachowiak *et al.* (2001) salientam que a estrutura molecular, a posição do grupo polar na molécula e o tamanho da molécula influenciam na eficiência do regime de lubrificação. Cadeias de ácidos carboxílicos com menos de 8 carbonos não mostram ter efeito lubrificante. Por exemplo, segundo o autor, ácidos carboxílicos com cadeia de 18 carbonos apresentam menor coeficiente de fricção quando comparados com 12 carbonos devido ao tamanho da cadeia e à maior atração que o ácido carboxílico apresenta

ao metal.

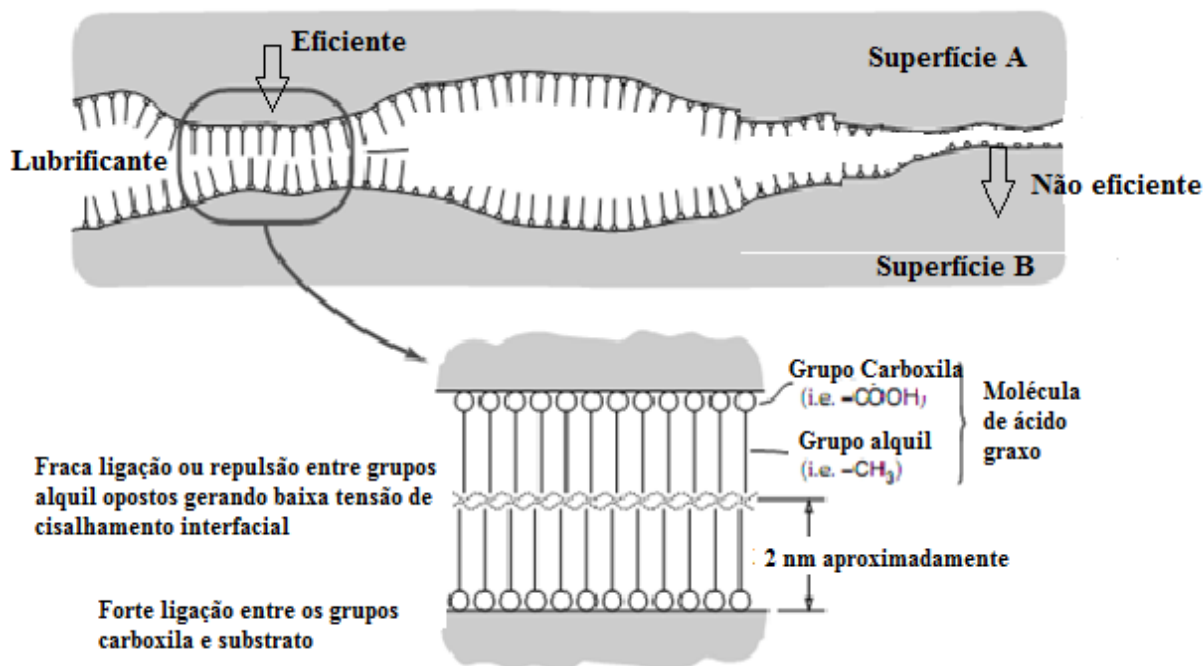


Figura 13 - Regime de lubrificação por camada limite e as interações entre os grupos polares de moléculas orgânicas e a camada limite da superfície metálica.

Fonte: Stachowiak *et al.* (2001).

O regime de lubrificação misto sofre os efeitos inerentes ao regime de lubrificação hidrodinâmico e por camada limite, onde o efeito da carga externa é suportado concomitante pelo contato entre as asperezas e por pressões hidrodinâmicas do fluido lubrificante. Neste tipo de regime, a camada de fluido lubrificante é insuficiente para a completa separação entre as superfícies de contato.

A curva de Stribeck, representada pela Figura 14, é uma forma de representação gráfica usada para definição dos diferentes tipos de lubrificação. Tem-se na ordenada o coeficiente de atrito em condições de regime permanente e na abscissa a relação entre a espessura mínima de filme lubrificante (h_{\min}) e o valor combinado do desvio padrão das alturas das asperezas das superfícies em contato definida pela equação 1 (PROFITO, 2010).

$$\Gamma = \sqrt{\Gamma_1^2 + \Gamma_2^2} \quad (1)$$

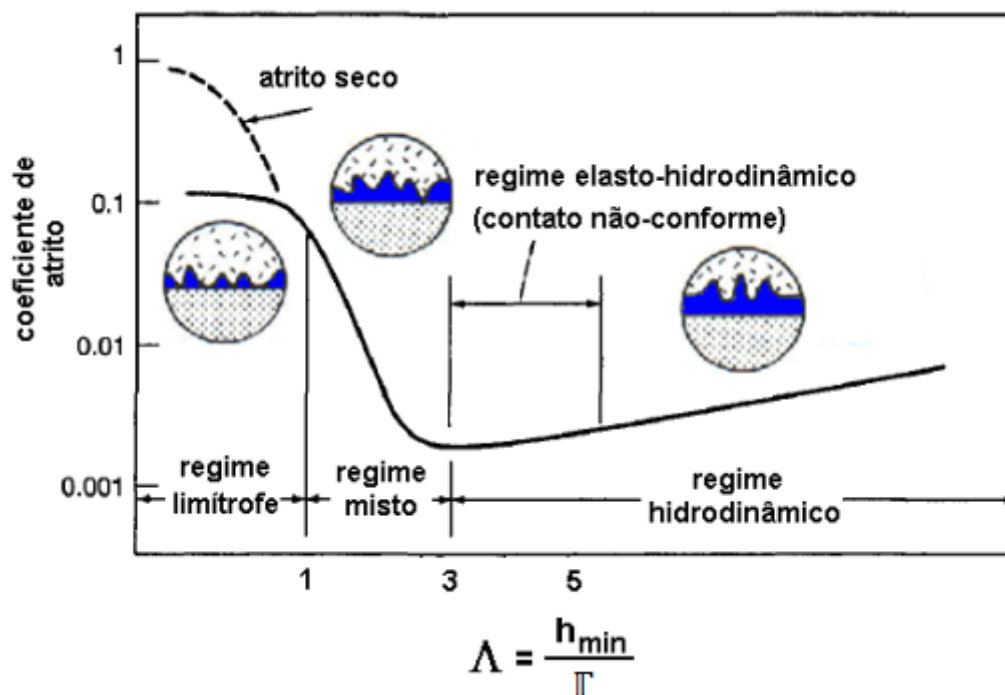


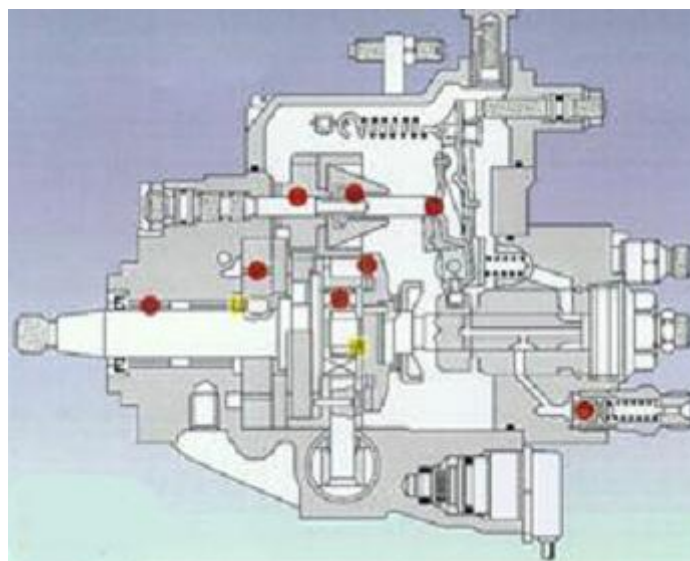
Figura 14 – Curva de Stribeck representando os regimes de lubrificação.

Fonte: Profito (2010).

2.5.2. Tipos de desgastes

São vários os mecanismos de desgaste que estão relacionados com a força aplicada, a oxidação ao qual está exposto o material, as cargas em sua composição e ao fenômeno de transferências de elétrons entre as superfícies metálicas. Alguns dos tipos de desgastes serão levantados a seguir. A Figura 15 exemplifica os principais pontos críticos de desgastes de uma bomba rotativa injetora frente a processos de desgastes abrasivos, adesivos ou por fricção.

O desgaste por “*scuffing*” ou deslizamento, mostrado na Figura 15, é gerado quando se aumenta a carga aplicada em um regime de deslizamento lubrificado levando a quebra do filme lubrificante. A quebra do filme lubrificante leva ao aumento do coeficiente de atrito devido ao contato entre as asperezas e maior perda de material levando a um desgaste adesivo severo. Já o desgaste por “*fretting*”, ocorre em superfícies projetadas para serem mantidas fixas uma em relação à outra, sujeitas a vibrações, os quais os movimentos oscilatórios gerados neste sistema fazem com que a superfícies do deslizamento estejam sempre em contato com o resíduo do desgaste gerado (JOAQUIM, 2007).



- Desgaste por deslizamento
- Desgaste por *fretting*

Figura 15 – Pontos críticos de contato de uma bomba injetora rotativa com relação a desgastes. Fonte: Rocha (2005).

O desgaste causado por abrasão e erosão é um tipo de desgaste quando se tem contato entre uma partícula e um material sólido. A presença de um terceiro corpo ao sistema leva ao desgaste conhecido como abrasão, onde ocorre perda de material devido à passagem de partículas duras na superfície metálica. Já o fenômeno de erosão é causado devido ao impacto desta partícula contra a superfície sólida (STACHOWIAK *et al.*, 2001). A Figura 16 exemplifica os desgastes causados por partículas abrasivas em bombas injetoras por diesel de baixa lubrificidade.



Figura 16 – Desgastes causados por partículas abrasivas em bombas injetoras por diesel de baixa lubrificidade. Fonte: Rocha (2005).

O mecanismo de desgaste por adesão ocorre quando há contato entre duas superfícies metálicas sem a presença de uma camada protetora, seja essa camada protetora oxigênio, umidade ou um lubrificante. A adesão é reduzida conforme aumenta a rugosidade do material. Neste fenômeno, ocorre a transferência de elétrons livres do metal de uma superfície para outra (STACHOWIAK *et al.*, 2001).

O sistema de desgaste oxidativo e corrosivo ocorre em sistemas lubrificadas ou não. Os seus principais mecanismos estão relacionados pela reação química entre o material aquecido e o meio corrosivo podendo ser por algum composto químico, pela reatividade do lubrificante e presença de ar. O desgaste corrosivo está relacionado a um processo químico corrosivo e o oxidativo por picos de temperaturas originados pelo contato entre as asperezas levando à oxidação do material na superfície (STACHOWIAK *et al.*, 2001).

2.6. Lubricidade

Por definição, lubricidade é a capacidade de um combustível de evitar a fricção e o desgaste entre superfícies metálicas sob carga. A lubricidade do diesel petroquímico tem se tornado fonte crescente de preocupação para as indústrias

desde o advento da diminuição do percentual de enxofre do combustível, iniciado na década de noventa.

Os primeiros problemas de lubricidade foram observados no início dos anos 80 em sistemas de turbinas de aviação a altas temperaturas e na indústria automobilística por volta dos anos 90, com a introdução de combustíveis de menor quantidade de enxofre, principalmente em algumas localidades da Europa e dos Estados Unidos. Assim, o processo de hidrotratamento utilizado para a redução de enxofre no diesel petroquímico causou diminuição na capacidade lubrificante do diesel devido à remoção de compostos polares e aromáticos importantes para lubricidade. Diversos carros na Califórnia / EUA apresentaram desgastes excessivos no sistema da bomba injetora, a qual é lubrificada apenas pelo próprio combustível, com a utilização de diesel S500. Desde então, diversos grupos de estudos na Europa e EUA desenvolveram metodologias para fazer a avaliação do desempenho do diesel comercializado (COLUCCI, 2003). A Figura 17 exemplifica as metodologias BOCLE (*Ball On Cylinder Lubricity Evaluator*) e BOTS (*Ball On Three Seats*).

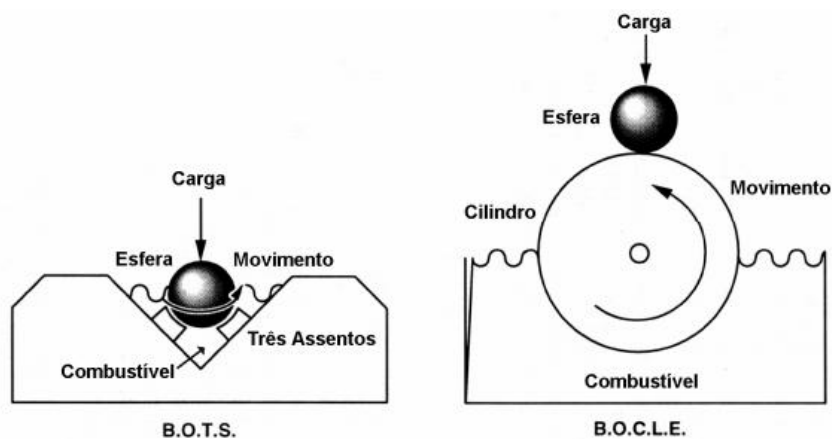


Figura 17- Representação dos ensaios BOCLE e BOTS

Fonte: Joaquim (2007).

Entre as metodologias desenvolvidas para combustíveis de aviação e automobilísticos pode-se citar:

SLBOCLE – *Scuffing Load Ball On Cylinder Lubricity Evaluator*

BOCLE – *Ball On Cylinder Lubricity Evaluator*

BOTD – *Ball On Two Disk*

TAFLE – *Thornton Aviation Fuel Lubricity Evaluator*

HFRR – *High Frequency Reciprocating Rig*¹

BOTS – *Ball On Three Seats*

No ensaio de BOTS três superfícies de assento são colocadas em um ângulo tal que servem de apoio a uma esfera que gira em velocidade e carga definida mergulhada em combustível. O ensaio SLBOCLE é uma adaptação do BOCLE onde a esfera é colocada num cilindro rotativo banhado na parte inferior pelo combustível. O objetivo maior deste ensaio é a proteção contra *scuffing*, onde se aumenta a carga aplicada pela esfera sobre o cilindro até ocorrer a quebra do filme lubrificante. No ensaio BOTS o resultado é avaliado no desgaste gerado nos assentos. No ensaio SLBOCLE o resultado é a maior carga aplicada pela esfera de forma a ocorrer *scuffing* (JOAQUIM, 2007).

Cada um destes métodos de análise está associado ao controle de um tipo de mecanismo de desgaste de bombas e injetores. A Tabela 3 associa os principais mecanismos de desgaste com seu método de controle.

¹ Existe uma diferença na técnica HFRR usada em metodologias americanas e em outras metodologias utilizadas na Europa e outros países. Assim, existem três diferentes metodologias para o mesmo teste: ISSO 12156 – 1&2 ; JPI-5S-50-98 (Japão) ; ASTM D6079 (USA); CEC F 06-A-98 (Europa)

Tabela 3 – Principais mecanismos de desgastes e seus métodos de controle.

Fonte: Gomes *et al.* (2005).

<i>Mecanismo</i>	<i>Método de Controle</i>	<i>Comentário</i>
Adesivo	HFRR	Formação de microssoldas seguidas de remoção
Cisalhamento	SLBOCLE	Desgaste adesivo severo
Abrasivo	-	Formação de ranhuras na superfície devido à presença de material particulado
Fadiga	-	Desgaste ou perfuração após tensões sucessivas
Corrosivo/oxidativo	BOCLE	Ataque químico da superfície e posterior desgaste
Engripamento	HFRR	Efeito combinado do adesivo e oxidativo

No Brasil, a Petrobras iniciou os estudos de lubricidade em 1998 para efeito de conhecimento da qualidade do diesel produzido pelas suas refinarias e depois devido à preocupação frente à futura produção de diesel com baixas quantidades de enxofre. Em 2001, a Petrobras, em conjunto com a empresa Bosch, em um convênio de cooperação tecnológica de forma a adequar as exigências legislativas, desenvolveram um estudo de correlação entre resultados da metodologia HFRR com testes de bancada de durabilidade utilizando combustíveis nacionais. O teste de bancada de durabilidade é um teste que utiliza bombas rotativas de referências submetidas a testes de durabilidades de 1000 h, de acordo com método europeu CEC–F-32. Os resultados são uma avaliação visual seguindo uma escala que classifica de 0 a 10 o índice de desgaste da bomba e, conseqüentemente, o desempenho do combustível. Esta escala é conhecida como *pump wear rating* onde zero é sem desgaste e 10 desgaste severo com quebra de componentes. A Figura 18 mostra esta correlação entre HFRR e teste de durabilidade (GOMES *et al.*, 2005).

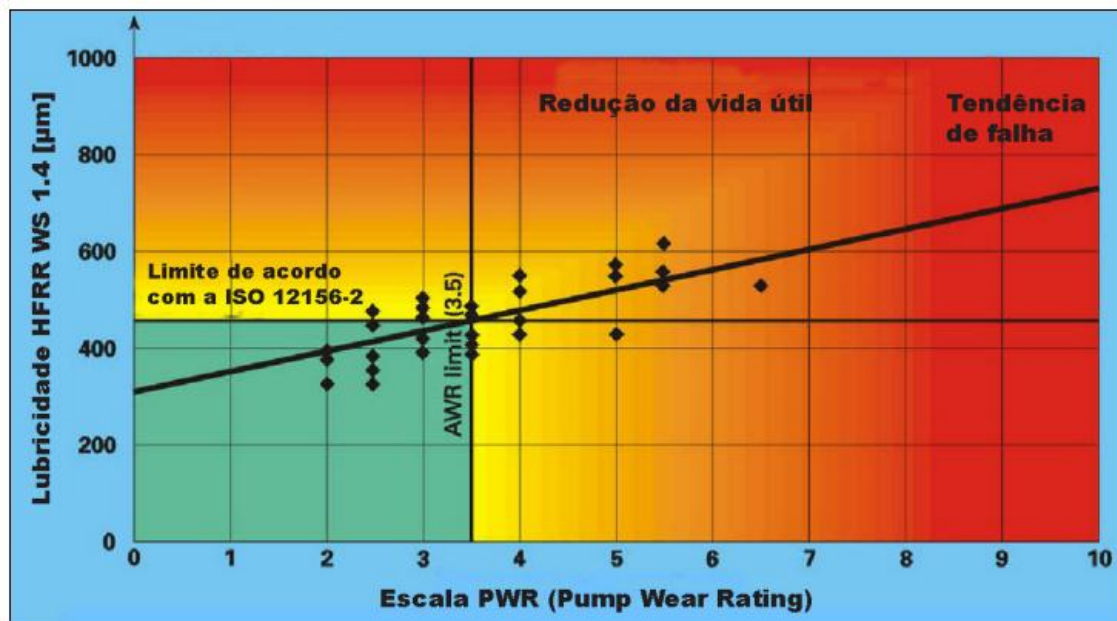


Figura 18 – Correlação entre o ensaio de lubricidade e teste de bancada de durabilidade de bombas injetoras. Fonte: Gomes *et al.* (2005).

Conforme pode ser visualizado na Figura 18, a taxa máxima de desgaste aceitável é de 3,5 e corresponde ao limite de diâmetro de desgaste 460 μm no método HFRR ².

A lubricidade 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. A etapa de hidrotratamento, discutida anteriormente, além da redução do teor de enxofre, acaba ocasionando a remoção de compostos aromáticos policíclicos com grupos polares de nitrogênio e oxigênio (WADUMESTHRIGE *et al.*, 2009; KNOTHE *et al.*, 2005). Os compostos nitrogenados, oxigenados e di/poliaromáticos, seguidos pelos compostos sulfurados, mesmo em baixas concentrações, atuam como precursores naturais que conferem lubricidade necessária ao bom desempenho do óleo diesel (GOMES *et al.*, 2005).

Vários autores relatam estudos referentes às propriedades dos componentes do biodiesel como aditivo de lubricidade em diesel petroquímico de baixa quantidade

² Para a certificação de Diesel no Brasil, segundo a ANP este valor foi alterado para 520 μm quando determinada pelo método ASTM D6079 (ANP n° 42 de 16/02/2009).

de enxofre. Anastapoulos *et al.* (2001), com o intuito de comprovar a influência do componente polar oxigênio na capacidade lubrificante, mostraram a eficiência do éster acetoacetato de hexila e acetoacetato de octila como aditivos em quantidades acima de 750 ppm e sete ésteres de ácidos dicarboxílicos acima de 500 ppm como aditivos de lubricidade, considerando uma legislação máxima de 460 μm de desgaste. Já em outro estudo, Anastapoulos *et al.* (2005) usaram como aditivo de lubricidade 4 tipos de biodiesel, 5 aminas alifáticas, 2 amidas terciárias, 3 ésteres acetoacetato e 17 ésteres de ácidos mono, di e tri carboxílicos. Neste estudo, eles analisaram que, para os 4 tipos de biodiesel, concentrações de 0.15 a 0.5% apresentam um alto decréscimo no valor Wear Scar Diameter (WSD), suficiente para enquadrar o combustível dentro da legislação. Adições de 0.5 a 10% apresentaram decréscimos brandos. Com exceção da 1,5 pentanodiamina e do acetoacetato de etila, todos tiveram eficiência como aditivos de lubricidade. Wadumesthrige *et al.* (2009) mostraram que o efeito de três diferentes tipos de biodiesel apresentam decréscimo no valor WSD significativo no acréscimo de até 2% de biodiesel em diesel petroquímico. Vários autores relatam que aumentos em blendas superiores a 2% não apresentaram grandes efeitos sobre o valor WSD (WADUMESTHRIGE *et al.*, 2009, GELLER e GOODRUM, 2004, SUAREZ *et al.*, 2008). O autor salienta que ocorre a formação de um regime de lubrificação por camada limite, onde o desgaste e a fricção são dependentes da natureza física e química de absorção molecular dos componentes aditivos de lubricidade pelo metal levando à formação de um tribofilme. Após formado este tribofilme, a adição de mais agente aditivo, no caso a adição de maior quantidade de biodiesel, não apresenta mais aumento significativo sobre o valor do diâmetro de desgaste WSD. Wadumesthrige *et al.* (2009) também estudaram o efeito do composto antioxidante Tocoferol como aditivo de lubricidade e relatam uma melhora de 32% na lubricidade quando adicionado em diesel com baixo teor de enxofre. Eles salientam que isto se deve ao fato do Tocoferol ser um composto polar, com um grupo OH, uma longa cadeia de CH_2 e um anel aromático que contribuem para a formação do filme na superfície do metal. Knothe *et al.* (2005) levantaram a influência de diversos componentes presentes no diesel e biodiesel sobre a lubricidade e mostraram que, em ordem decrescente, os seguintes grupos mostraram aumento de lubricidade quando presentes em cadeias carbônicas de 10 carbonos: $\text{COOH} > \text{CHO} > \text{OH} > \text{COOCH}_3 > \text{C-O} > \text{C-O-C}$. Outro estudo com os grupos OH, NH_2 , SH em cadeias

carbônicas com 3 carbonos mostraram que o oxigênio possui maior efeito no aumento de lubricidade que o nitrogênio e o enxofre. Já Geller e Goodrum (2004) em seus estudos relatam haver um acréscimo na lubricidade do combustível conforme o acréscimo de insaturações presentes no éster de ácido graxo adicionado como aditivo de lubricidade ao diesel.

Korres *et al.* (2002) utilizaram um modelo matemático de redes neurais para prever o valor da lubricidade 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. Os autores concluíram através de análises multivariadas do modelo obtido através de redes neurais que o parâmetro de maior influência no resultado é a condutividade. Quanto maior a condutividade, menor o valor WSD da análise de lubricidade

2.6.1. Ensaio *High Frequency Reciprocating Rig* (HFRR)

Este ensaio determina os efeitos da lubricidade por oscilação com golpes de 1mm, amplitude de 1000 μ m e frequência de 50Hz de um corpo de prova esférico sobre um disco como base, imerso em 2mL de amostra. Tanto o corpo de prova como o disco de base possuem características geométricas e físicas (ranhuras e dureza) definidas e controladas pela ASTM D6079. A Figura 19 esquematiza o aparelho que mede a lubricidade HFRR compatível com a ASTM D6079, onde é possível observar o corpo de prova esférico mergulhado no combustível e a carga aplicada em massa de 200g.

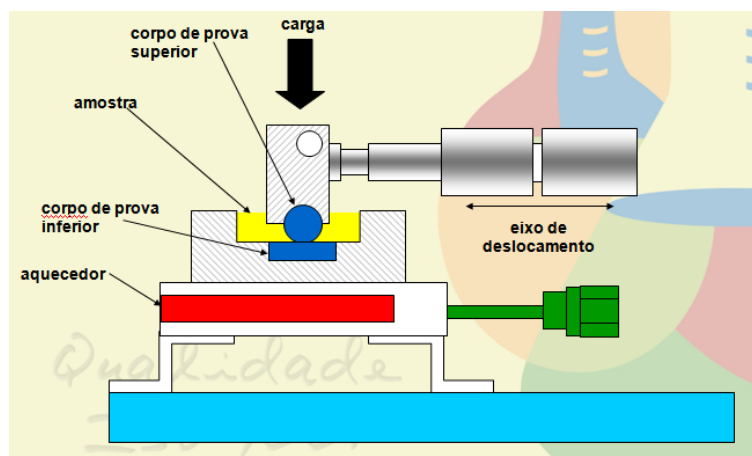


Figura 19 - Esquemática do aparelho que realiza o ensaio de lubrificidade seguindo a metodologia ASTM D6079

O resultado do ensaio é verificado pela formação de um desgaste no contra-corpo esférico. Este desgaste tende a ter uma aparência elíptica devido à aplicação do movimento alternadamente em uma única direção. Essa formação elíptica gerada é visualizada em microscópio óptico com capacidade de aumento de 100 vezes e o diâmetro do desgaste é medido com auxílio de um micrômetro nas direções verticais e horizontais. O diâmetro maior é chamado de X e o menor de Y. A média aritmética dos dois diâmetros é a medida de desgaste como resultado da capacidade lubrificante do combustível. Este é o valor conhecido como WSD, que é a expressão do resultado do ensaio HFRR. Quanto maior o valor de WSD, maior o desgaste ocasionado pelo combustível e pior sua capacidade lubrificante. Combustíveis de alta Lubricidade possuem baixos valores de WSD e combustíveis de baixa lubrificidade apresentam altos valores de WSD. A Figura 20 exemplifica a imagem obtida no microscópio e a avaliação do resultado.

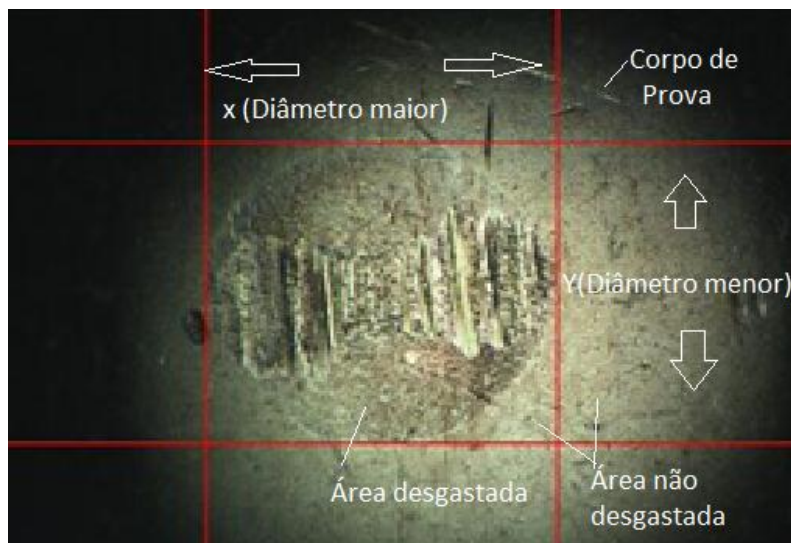


Figura 20 – Imagem digital da cicatriz de desgaste obtida de um ensaio HFRR para avaliação do resultado

Sabe-se que o resultado é bastante influenciado pela umidade relativa do ar e a Figura 21 mostra as condições de umidade e temperatura ambientes aceitáveis no ensaio de lubricidade.

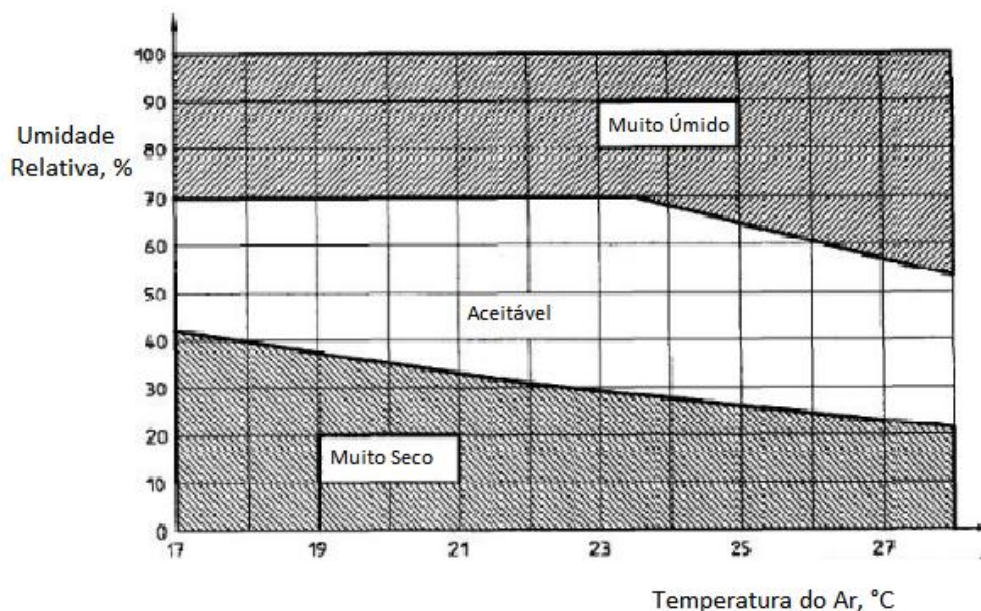


Figura 21 – Condições de temperatura e umidade relativa de ambientes aceitáveis para a realização do ensaio de lubricidade. Fonte: Gomes *et al.* (2005).

Durante a realização do ensaio, é medido o coeficiente de fricção e a resistência elétrica, a qual representa a espessura, em percentual, da camada de

filme formada pelo combustível separando as superfícies metálicas. Esta espessura de filme formada é representada como percentual de filme, onde 0% representa contato direto entre as superfícies metálicas e 100% quando ambas estão totalmente separadas. Segundo Crockett *et al.* (2004), não existe uma correlação linear clara pela medida do percentual de filme e a espessura do filme formado. A Figura 22 mostra as correlações obtidas por Crockett *et al.* (2004) para valores WSD corrigidos de lubricidade versus o coeficiente de fricção e % filme formado. Fica claro nestas figuras que diesel de boa lubricidade possui alta resistência elétrica entre as superfícies metálicas, mostrando formação de um filme tribológico. Além disto, quanto maior o coeficiente de fricção maior o desgaste gerado.

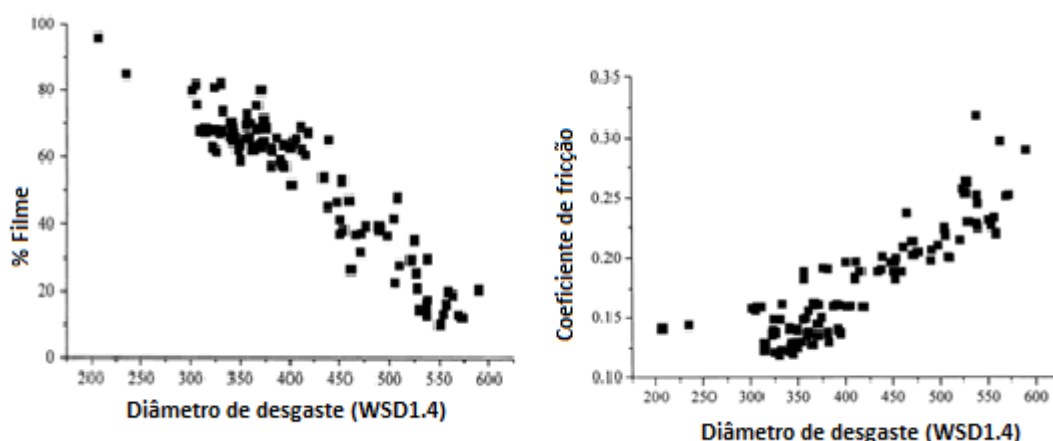


Figura 22 - Correlações obtidas por Crockett *et al.* (2004) para 100 amostras de diesel para valores de WSD com coeficiente de fricção e percentual de filme.

Wadumesthrige *et al.* (2009) estudaram o efeito da temperatura sobre a lubricidade em uma mistura de 2% de biodiesel em um diesel de baixa concentração de enxofre. Este estudo mostra que a lubricidade diminuiu com o aumento da temperatura entre 20° e 70 ° C e aumenta em altas temperaturas (80° a 90°C). O efeito positivo na lubricidade 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 físico-química dos compostos polares à superfície do metal é maior em altas temperaturas. A Figura 23 mostra o efeito da temperatura sobre a lubricidade observado por Wadumesthrige *et al.* (2009).

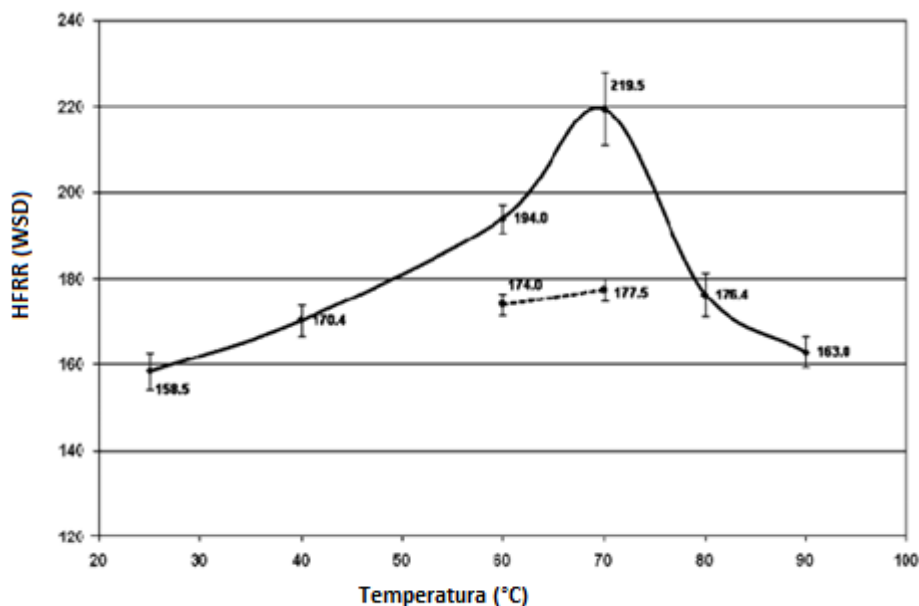


Figura 23 – Efeito da temperatura sobre a lubrificidade para uma amostra de diesel de baixa quantidade de enxofre com blenda de 2% de biodiesel de soja.

Fonte: Wadumesthrige *et al.* (2009).

2.7. Propriedades dielétricas dos materiais

É considerado um material dielétrico uma substância sem cargas livres e com capacidade de resistência ao fluxo de corrente elétrica e, desta forma, com a capacidade de armazenar esta carga elétrica. Os capacitores são dispositivos de armazenamento de carga constituídos de duas placas condutoras separadas pelo material dielétrico.

2.7.1. O fenômeno da polarização

Conforme relata Nucci (2005), se um material contém moléculas polares, elas orientam-se randomicamente, se nenhum campo elétrico é aplicado. A aplicação de um campo elétrico poderá polarizar o material, através da orientação dos momentos dipolares das moléculas polares. Quando um potencial é aplicado entre as placas de um capacitor separado por um dielétrico, o material dielétrico responderá ao campo aplicado deslocando cargas atômicas, moleculares e iônicas, as quais se orientam

com o campo elétrico aplicado. O fenômeno pelo qual o campo elétrico separa as entidades presentes nas moléculas, deslocando as cargas positivas no sentido do campo elétrico e as negativas em sentido contrário é chamado de polarização dielétrica (NICOLAU, 2005 e CALLISTER, 2007). A Figura 24 mostra a representação do mecanismo de polarização dielétrica quando aplicado a um campo elétrico.

Os modelos de representação do comportamento dielétrico do material são baseados em uma combinação em série e/ ou paralelo de resistências e capacitâncias que podem contribuir para o mecanismo da polarização. (NICOLAU *et al.*, 2007; NUCCI *et al.*, 2006; MANGION *et al.*, 1992; MIJOVIC *et al.*, 1994; BELLUCCI *et al.*, 1994; GALLONE, *et al.*, 1998).

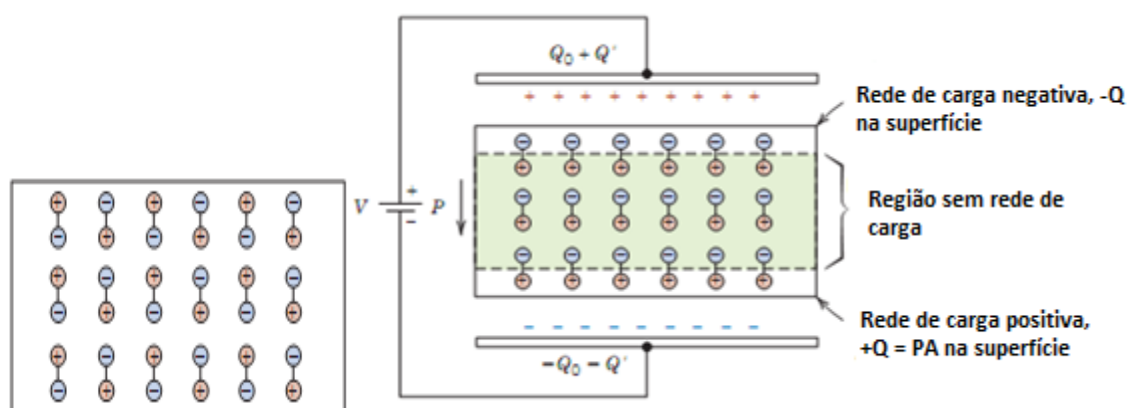


Figura 24: Representação do mecanismo de polarização dielétrica quando aplicado um campo elétrico. Fonte: Callister (2007).

A polarização dielétrica pode ser dividida em três tipos: eletrônica, iônica e orientada ou dipolar. Os materiais dielétricos apresentam pelo menos um desses tipos de polarização, conforme o material, o campo elétrico aplicado e a faixa de frequência do campo investigada. A polarização eletrônica ocorre quando se tem um deslocamento da nuvem de elétrons carregados negativamente em relação ao núcleo carregado positivamente (CALLISTER, 2007). Este tipo de polarização tem tempo de relaxação rápido e frequência na ordem do ultravioleta-visível. A polarização iônica ocorre somente em compostos iônicos e está relacionada ao deslocamento dos cátions em uma direção e dos ânions em direção oposta. A

polarização orientada refere-se a substâncias com momentos de dipolos permanentes. A polarização provoca um deslocamento na rotação do momento dipolar em direção ao campo aplicado (CALLISTER, 2007). Os três tipos de polarização estão representados na Figura 25.

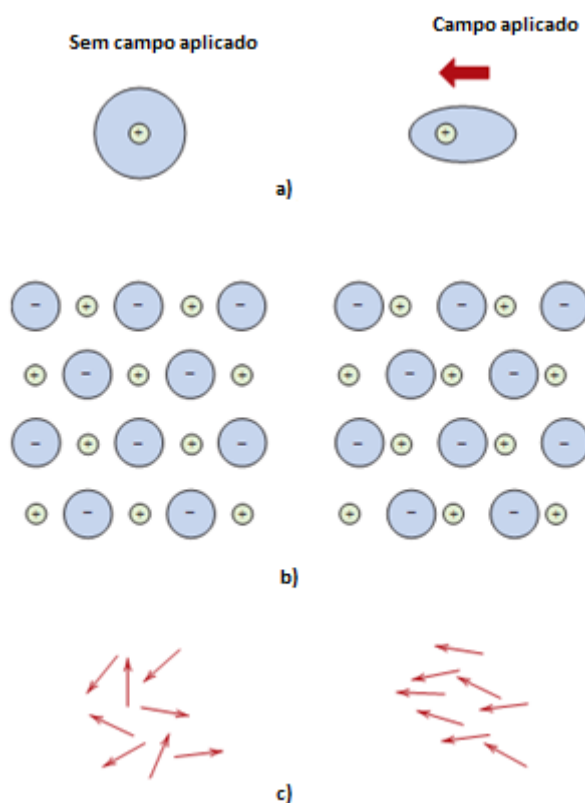


Figura 25 – Representação dos três tipos de polarização : a) polarização eletrônica, b) polarização iônica e c) Resposta de dipolos elétricos ao campo aplicado produzindo polarização dipolar. Fonte: Callister (2007).

2.7.2. Condutividade, capacitância e resistividade elétrica dos materiais

A condutividade dos materiais refere-se à capacidade dos mesmos em conduzir o fluxo elétrico e é definida pela equação 2:

$$\sigma = qn\mu \quad (2)$$

onde: σ é a condutividade elétrica do material, q é a carga do material portador, n é a quantidade de substâncias portadoras presentes no material e μ a mobilidade

destes portadores ³(NICOLAU, 2005).

A resistividade elétrica (ρ) é uma característica de cada material e está relacionada com a capacidade de resistência do material à passagem da corrente elétrica, definida equação 3:

$$\rho = \frac{RA}{i} \quad (3)$$

onde R é a resistência elétrica do material, A a sua área de seção transversal e i o comprimento.

A resistividade é inversamente proporcional à condutividade do material seguindo a equação 4.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

A capacitância (C) representa a capacidade de armazenamento de energia elétrica por um capacitor, ou seja, a quantidade de energia elétrica armazenada numa determinada tensão dividida pela quantidade de corrente que o atravessa em uma frequência. Assim, a capacitância pode ser representada pela equação 5:

$$C = \frac{q}{U} \quad (5)$$

onde q é a quantidade de carga dada em Coulomb e U é o potencial aplicado em volts. A unidade de medida de capacitância elétrica é *Farad* (F).

2.7.3. Funções elétricas

Diferentes funções elétricas podem ser usadas para representar as propriedades dielétricas dos materiais, como: permissividade complexa (ϵ^*) ou constante dielétrica (k^*), impedância complexa (Z^*), admitância complexa (Y^*), módulo dielétrico complexo (M^*) e fator de dissipação ou perda dielétrica, ($\tan \delta$) (GERHARDT, 1994). A equação de cada uma dessas propriedades é mostrada na Tabela 4.

³ Segundo Nicolau a mobilidade dos portadores de condutividade refere-se à velocidade do portador sob ação de um campo elétrico unitário de unidades $m^2V^{-1}s^{-1}$.

Tabela 4 – Funções utilizadas para representar as propriedades dielétricas dos materiais. Fonte: Cao *et al.* (1990); Gerhardt (1994).

<i>Propriedades Dielétricas</i>	<i>Fórmula</i>
Permissividade complexa – ϵ^*	$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$
Constante dielétrica - k^*	$k^* = \epsilon^*/\epsilon_0 = k' - j k''$
Módulo dielétrico complexo - M^*	$M^* = M' + jM'' = 1/\epsilon^*$
Impedância complexa - Z^*	$Z^* = Z' - jZ'' = 1/j\omega C_0 \epsilon^*$
Admitância complexa – Y^*	$Y^* = Y' + jY'' = j\omega C_0 \epsilon^*$
fator de dissipação - $\tan \delta$	$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' = M''/M' = Z'/Z'' = Y'/Y''$

Para todas as funções, o símbolo (') representa a parte real e (") a parte imaginária da função complexa. ω é a frequência angular, $\omega = 2\pi f$, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, C_0 é a capacitância geométrica, $C_0 = \epsilon_0 A/l$, onde A é a área e l espessura, e $j = \sqrt{-1}$.

Todas as funções elétricas descritas na Tabela 4 estão diretamente relacionadas com a permissividade complexa. A componente real da permissividade, chamada de permissividade relativa, está relacionada com a medida de polarizabilidade do campo aplicado e, portanto, com a capacidade de armazenamento do dielétrico. A parte imaginária é um fator de perda ou dissipação devido ao movimento molecular.

A constante dielétrica complexa relaciona a permissividade dielétrica dos materiais com a do vácuo e, portanto, relaciona-se também com a capacidade de polarização do dielétrico.

O módulo elétrico complexo é o inverso da permissividade complexa e, assim como nas outras propriedades, sua parte real está relacionada com a capacidade de armazenamento de energia elétrica e a parte imaginária, com a dissipação de energia.

A impedância elétrica refere-se à oposição que um circuito oferece ao fluxo de uma corrente elétrica, ou seja, é inversamente proporcional a capacitância e,

portanto, a capacidade de armazenamento de energia de um capacitor. A parte real da impedância complexa (Z') está relacionada a efeitos dissipativos do dielétrico, e a parte imaginária (Z'') a efeitos de armazenamento de energia do dielétrico. As componentes real e imaginária são representadas, respectivamente, pelas equações 6 e 7.

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (6)$$

$$Z'' = \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (7)$$

Onde $\omega=2\pi f$, C a capacitância e R a resistência.

Com relação a todas as funções dielétricas discutidas, o fator de dissipação $\tan \delta$, relaciona a perda de energia por dissipação e o armazenamento de energia devido a orientação dipolar ou iônica. Assim se $\tan \delta > 1$ o sistema dissipa mais energia que armazena e se $\tan \delta < 1$ o sistema tem maior capacidade de armazenamento de energia (NICOLAU, 2005).

2.7.4. O processo de relaxação dielétrica

O processo de relaxação dielétrica ocorre quando aplicado um potencial alternado onde as cargas atômicas, iônicas e moleculares polarizadas sofrerão uma reorientação para uma nova posição de equilíbrio. O tempo de relaxação (τ) é o intervalo entre as duas posições de equilíbrio.

O processo de relaxação dielétrica pode ser analisado por diferentes funções conforme o tipo de material em estudo e considerando aspectos como a largura do pico e o tempo de relaxação. Debye desenvolveu o modelo mais simples, levando em consideração processos com um único tempo de relaxação. Porém, a existência de mais de um processo de relaxação com diferentes constantes de tempo levou ao desenvolvimento de outros modelos empíricos para prever esta distribuição. Cao *et al.* (1990) apresenta diferentes funções, obtidas a partir de correções empíricas do modelo de Debye, para calcular processos de relaxação com mais de uma constante de tempo. A Tabela 5 mostra os modelos desenvolvidos para o cálculo do tempo de

relaxação dielétrica.

Tabela 5 – Modelos para o cálculo do tempo de relaxação dielétrica. Fonte: Cao et al. (1990) ; Nicolau (2005).

<i>Modelo</i>	<i>Expressão</i>
Debye	$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + X^2} \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + X^2} X$ <p>Onde $X = \omega\tau$ e τ é o tempo de relaxação debye, ε_{∞} é a constante dielétrica óptica ($\omega\tau = \infty$) e ε_s constante dielétrica estática ($\omega\tau = 0$)</p>
Cole-Cole	$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (jX)^{1-\sigma}}$ <p>Onde $X = \omega\tau$ e τ é o tempo de relaxação cole-cole, ε_{∞} é a constante dielétrica óptica ($\omega\tau = \infty$), ε_s constante dielétrica estática ($\omega\tau = 0$) e σ o parâmetro de distribuição.</p>
Davidson-Cole	$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + jX)^{1-\sigma}}$ <p>Onde $X = \omega\tau$ e τ é o tempo de relaxação Davidson-cole, ε_{∞} é a constante dielétrica óptica ($\omega\tau = \infty$), ε_s constante dielétrica estática ($\omega\tau = 0$) e σ o parâmetro de distribuição.</p>
Fuoss-Kikwood	$\varepsilon'' = \frac{\beta X^{\beta/2} \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}/2}{1 + X^{\beta}}$ <p>Onde $X = \omega\tau$ e τ é o tempo de relaxação Fuoss-Kikwood, ε_{∞} é a constante dielétrica óptica ($\omega\tau = \infty$), ε_s constante dielétrica estática ($\omega\tau = 0$), $\beta = (1-\sigma)$ representa a não linearidade na faixa de alta frequência e σ o parâmetro de distribuição.</p>
Havriliak-Negami	$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})(1 + (jX)^{\sigma})^{-(1-\sigma)}$ <p>Onde $X = \omega\tau$ e τ é o tempo de relaxação Havriliak-Negami, ε_{∞} é a constante dielétrica óptica ($\omega\tau = \infty$), ε_s constante dielétrica estática ($\omega\tau = 0$) e σ o parâmetro de distribuição.</p>

2.7.5. Espectroscopia de impedância elétrica

A técnica de espectroscopia de impedância relaciona os processos de polarização de um material entre as placas de um capacitor quando aplicado um campo elétrico externo. Assim, relaciona as diversas propriedades dielétricas e seus fenômenos de relaxação através da separação dos diferentes efeitos que contribuem para o mecanismo de polarização em função da frequência (MIJOVIC *et al.*, 1995).

A técnica consiste na aplicação de um potencial senoidal, representado pela equação 8 (NICOLAU, 2005).

$$V(t) = V_m \exp(j\omega t) \quad (8)$$

Onde V_m é a amplitude da onda senoidal. O potencial aplicado gera uma resposta em corrente, a qual encontra-se atrasada em relação ao potencial aplicado devido aos processos de relaxação (Figura 26). A corrente elétrica gerada é representada pela equação 9.

$$I(t) = I_m e^{(j\omega t + \theta)} \quad (9)$$

onde I_m representa a amplitude da onda gerada e θ é a diferença angular de fase entre as duas ondas senoidais, voltagem e corrente.

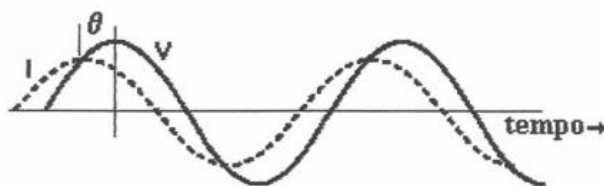


Figura 26 – Potencial aplicado e a resposta em corrente gerada, na forma de ondas senoidais, representados em função do tempo. Fonte: Nicolau (2005).

Assim, a impedância pode ser calculada pela razão entre a voltagem aplicada e a resposta em corrente gerada em uma determinada frequência, conforme a equação 10:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (10)$$

Em todas as funções elétricas quando a parte real é representada em função da parte imaginária é obtido um semicírculo. A representação da impedância imaginária em função da impedância real é chamada de diagrama de Nyquist. Neste diagrama é feita uma varredura de frequência e, para cada frequência, são determinadas a parte real e imaginária da impedância. A Figura 27 mostra a representação do diagrama de Nyquist obtida como resultado da espectroscopia de impedância para um circuito com um único tempo de relaxação (GERHARDT, 1994).

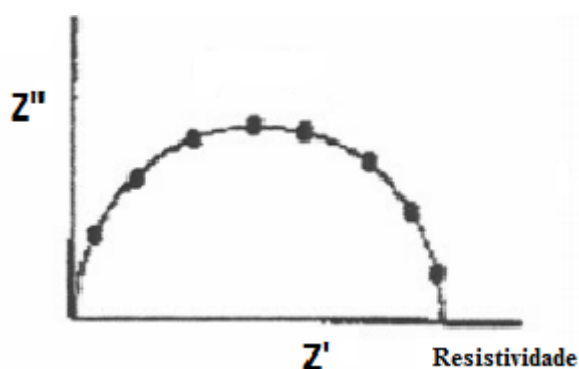


Figura 27 – Representação do diagrama de Nyquist. Fonte: Baseado em Gerhardt (1994) e Nicolau (2005).

Através deste gráfico, é possível obter-se a resistividade através da intersecção do arco com a abscissa em baixas frequências. Já a capacitância pode ser determinada pelo máximo do arco capacitivo através da equação 11 (NICOLAU, 2005).

$$C = \frac{1}{2\pi f_{max} \rho} \quad (11)$$

Outro tipo de representação da impedância é chamado de diagrama de Bode. Neste tipo de diagrama, o logaritmo do módulo da impedância, $|z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$, e o ângulo θ são representados em função do logaritmo da frequência ($\log|z|$ x $\log f$ e θ x $\log f$). A Figura 28 esquematiza o diagrama (NICOLAU, 2005).

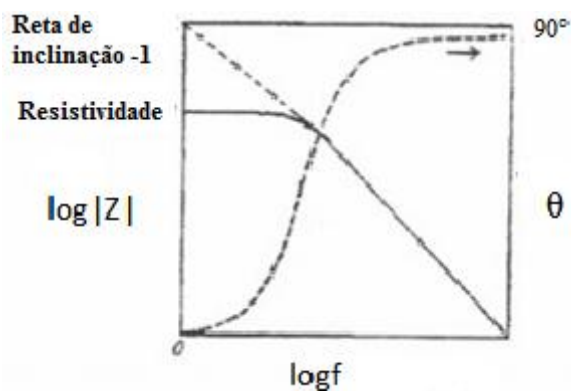


Figura 28 – Representação do diagrama de Bode. Fonte: Nicolau (2005).

No diagrama de Bode, a resistividade pode ser obtida diretamente pela intersecção da reta independente da frequência com o eixo das ordenadas. A capacitância é obtida pela reta de inclinação -1, em altas frequências através da equação 12 (NICOLAU, 2005).

$$C = \frac{1}{2\pi \log|Z|} \quad (12)$$

A representação do ângulo θ em função da frequência indica o ângulo de fase entre o potencial aplicado e a resposta da corrente.

As componentes, real e imaginária, da impedância podem ser representadas como função da frequência (Figura 29). Na representação $Z' \times \log(f)$, o comportamento da parte real se mantém como uma linha reta independente da frequência com um decréscimo dependente da relaxação do material. Já na representação de $Z'' \times \log(f)$ resulta com a formação de um pico de formato e tamanho dependente do modelo de relaxação. Esta representação está esquematizada na Figura 29 (GERHARDT, 1994).

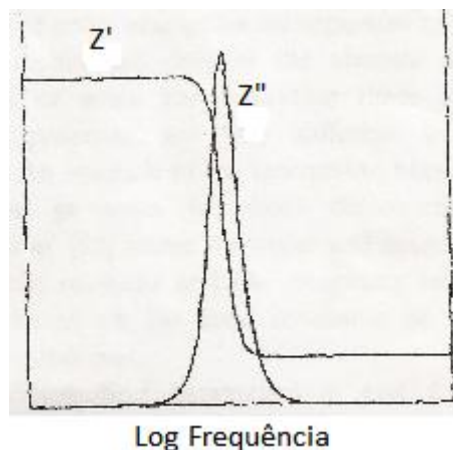


Figura 29 – Representação da parte real e imaginária da impedância pelo logaritmo da frequência. Fonte: Baseado em Gerhardt (1994).

. A técnica de espectroscopia de impedância foi utilizada por autores com diversos propósitos, em amostras de diesel e biodiesel. Prieto *et al.* (2008) utilizaram a técnica de espectroscopia de impedância para estudar o processo de de diesel e biodiesel, assim como a influência da temperatura, de forma a utilizar a técnica como controle de contaminação, turbidez e cor em correntes de processo em tempo real. Ulrich *et al.* (2007) utilizaram espectroscopia de impedância e análises multivariadas no estudo da contaminação do óleo diesel. Já Guan *et al.* (2011) utilizaram a técnica no estudo do processo de degradação de óleos lubrificantes. Goual (2009) estudou o compartimento dielétrico de componentes de petróleo, como asfaltenos e maltenos em uma faixa de frequência de 40 a 10^6 Hz, onde os diagramas de Bode e Nyquist indicaram que maltenos e asfaltenos em misturas com tolueno são condutores em baixas frequências e atuam como capacitores em frequências altas. Lvovich *et al.* (2006, 2008) estudaram propriedades eletroquímicas de óleos lubrificantes industriais utilizando espectroscopia de impedância.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo está apresentado primeiramente o procedimento experimental adotado para a execução do trabalho. Numa primeira etapa são apresentadas as amostras utilizadas e um fluxograma exemplifica as etapas do trabalho. Logo após, cada uma dessas etapas são explicadas em detalhes, identificando os materiais e métodos específicos utilizados em cada etapa. Por fim, são apresentadas todas as técnicas analíticas utilizadas para a realização desta dissertação.

3.1. Procedimento experimental

Na primeira parte do trabalho foram escolhidas, coletadas e preparadas as amostras a serem utilizadas nos procedimentos, conforme cada etapa.

As análises foram feitas com uma parceria entre o setor de laboratório (Desenvolvimento) da Refinaria Alberto Pasqualini S/A e o Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos (CECOM) do Instituto de Química da UFRGS.

O diesel petroquímico utilizado em todos os procedimentos foi obtido junto a Refinaria Alberto Pasqualini – REFAP S/A. As correntes de alimentação que normalmente formam a base para a formulação de diesel petroquímico na REFAP são Querosene, Diesel Leve e Diesel Pesado, provenientes das unidades de Destilação Atmosférica; Gasóleo Leve e Gasóleo Médio da Unidade de Coqueamento Retardado e Óleo leve de Recírculo (LCO) da Unidade de

Craqueamento Catalítico de Fluido de Resíduo (URFCC). A Figura 30 apresenta o fluxograma do processo.

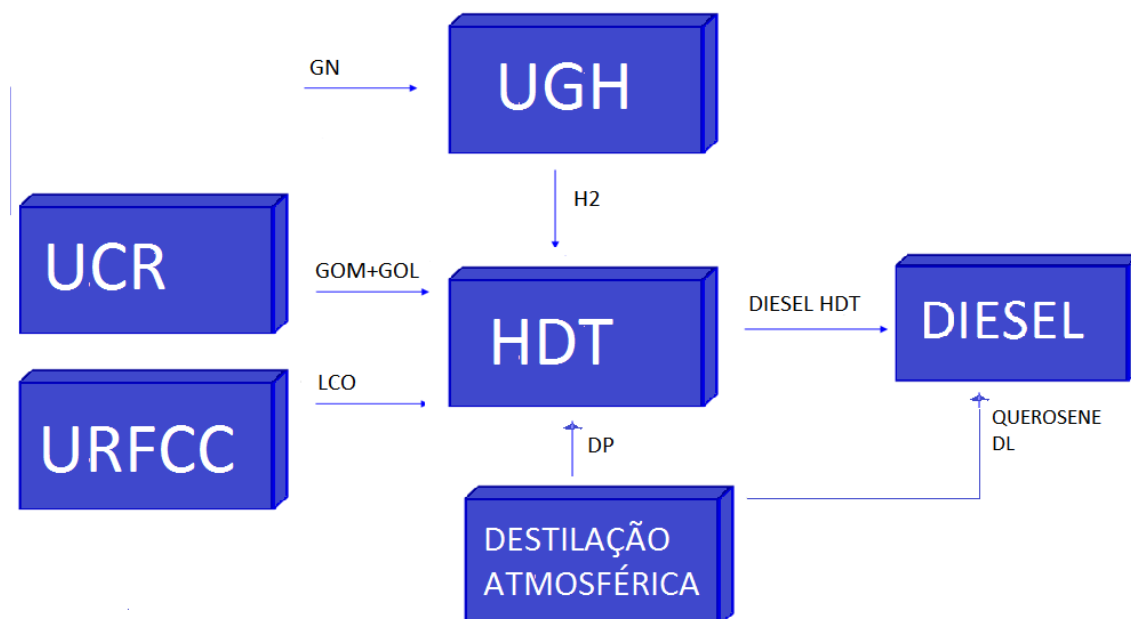


Figura 30- Fluxograma do processo de produção de óleo diesel petroquímico utilizado na REFAP S/A. Onde UCR é a unidade de coqueamento retardado, UGH a unidade de geração de hidrogênio, URFCC a unidade de craqueamento catalítico de fluido de resíduo e HDT a unidade de hidrotratamento.

A carga de Alimentação da Unidade de Hidrotratamento (HDT) instalada na REFAP consiste de uma carga de alimentação de diesel pesado proveniente das unidades de destilação atmosféricas, de um óleo leve de recírculo (LCO), proveniente da unidade de craqueamento catalítico e uma mistura de Gasóleo Leve e Pesado, proveniente das unidades de coqueamento retardado.

A otimização do Diesel petroquímico comercializado, conforme a especificação de cada produto, é baseada na mistura das correntes de querosene e diesel leve, provenientes das unidades de destilação atmosférica e diesel que passou pelo processo de HDT, conhecido como diesel HDT.

Desta forma, as amostras utilizadas no trabalho ficaram limitadas as correntes de diesel produzidas nesta refinaria. Por este motivo, tornou-se uma limitação a obtenção de amostras com altos valores de diâmetro de desgaste no ensaio de lubricidade (ASTM D6079), visto não ser de interesse comercial para a

empresa. Este tipo de amostra só foi possível quando as unidades de coqueamento estavam desviando gasóleo leve (GOL) e gasóleo médio (GOM), conhecidos como instáveis, para outras correntes que não fossem para o hidrotreatamento (HDT). Assim como, quando houve diminuição de óleo leve de recírculo (LCO) na corrente de entrada do HDT.

O biodiesel utilizado na etapa de espectroscopia de impedância foi produzido em laboratório através da técnica TDSP (Transesterification Double Step Process). O processo foi feito utilizando como matéria prima óleo de soja e metanol. A primeira etapa da reação consistiu em uma catálise alcalina de 150 mL de óleo de soja, com 75mL de metanol e 1,65g de hidróxido de potássio como catalisador. O sistema foi mantido sob refluxo durante uma hora e meia. Na segunda etapa foi realizada uma catálise ácida, sendo adicionado ao sistema 3,75 mL de ácido sulfúrico misturado com mais 75 mL de metanol. O sistema permaneceu por mais uma hora e meia sob refluxo. A primeira etapa de purificação consistiu na separação da glicerina do óleo por gravidade em funil de separação. Posteriormente, o biodiesel foi lavado com sucessivas porções de água e seco, utilizando como secante o sulfato de sódio. Por fim, o solvente foi evaporado sob vácuo. A conversão de óleo de soja em ésteres metílicos foi confirmada através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H).

A Figura 31 mostra um fluxograma que exemplifica as etapas que foram necessárias para a realização do trabalho. Os próximos itens dos materiais e métodos explicam detalhadamente cada uma dessas etapas. O fluxograma foi numerado em cada etapa e será mostrado nas explicações em parênteses de forma a melhorar a compreensão do trabalho.

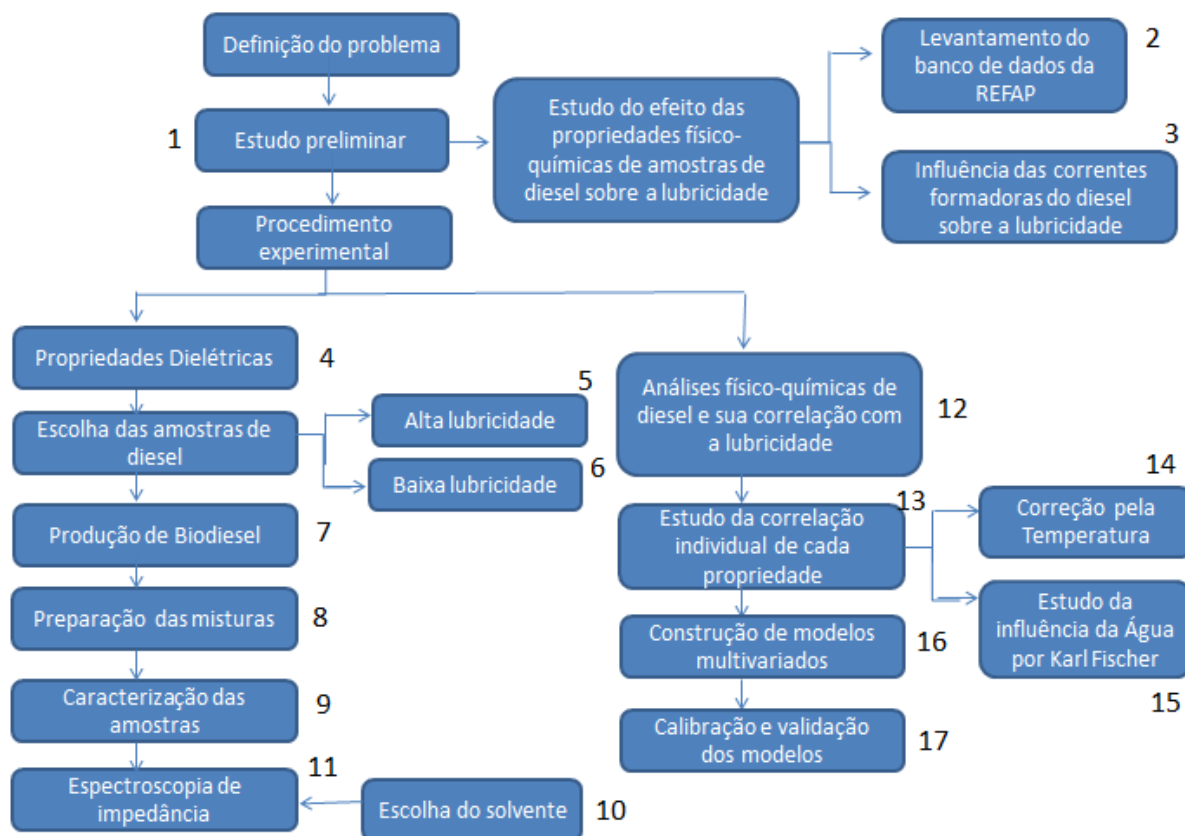


Figura 31 – Fluxograma de representação das etapas do desenvolvimento do trabalho

O trabalho foi dividido em uma fase inicial preliminar (Nº 1 no fluxograma) e a parte experimental foi dividida em duas etapas (Nº 4 e Nº 12). A etapa preliminar serviu de conhecimento das unidades do processo da REFAP e da influência das características do diesel sobre a lubricidade. Na primeira etapa do procedimento experimental foram avaliadas as propriedades dielétricas do material utilizando a técnica de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) (Nº 4). Desta forma, foi utilizada a função elétrica impedância para representar as propriedades elétricas do material e os resultados avaliados através dos diagramas de Nyquist, Bode e da Impedância imaginária pelo $\log(f)$. Na segunda etapa foi estudada a correlação entre a lubricidade e as propriedades físico-químicas do diesel petroquímico como densidade, teor de aromáticos, viscosidade, condutividade e concentração de enxofre (Nº 12). Através do estudo da correlação foram construídos e testados dois modelos quimiométricos multivariados para a predição da lubricidade do combustível.

Para a primeira etapa do procedimento experimental (N° 4) foram utilizados o biodiesel de soja produzido em laboratório (N° 7) e duas amostras de diesel obtidas no processo da REFAP: S10 (10 ppm máximo de enxofre) de ultra baixa quantidade de enxofre e de baixa lubricidade obtida da corrente de saída da unidade de hidrotratamento (HDT) sem a adição de instáveis (N° 6); e S500 (500 ppm máximo de enxofre) de diesel de alta lubricidade obtida da corrente de saída da unidade de hidrotratamento (HDT) (N° 5), assim como a blenda entre essas amostras chamadas de base para esta etapa (N° 8).

Na segunda etapa do procedimento experimental (N° 12) foram utilizadas amostras de diesel S500 certificadas e correntes de diesel após o processo de hidrotratamento produzidos pela REFAP de forma a obter variabilidade em termos de lubricidade. Essas amostras serviram para obter um conjunto de dados a ser utilizado na construção de um modelo quimiométrico (N° 16).

Todas as amostras de diesel, que não puderam ser analisadas no momento, depois de obtidas foram purgadas com nitrogênio por no mínimo 5 minutos e após, armazenadas em refrigerador para posterior realização dos ensaios.

3.1.1. Estudo Preliminar do efeito de propriedades físico-químicas de amostras de diesel petroquímico sobre a lubricidade

O projeto iniciou com o estudo das influências existentes entre as propriedades físicas de diesel, a partir de análise do banco de dados da REFAP e de coletas e caracterizações de diesel de correntes de linha de processo (N° 1), 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 lubricidade para o diesel S500 (N° 2).
- 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 hidrotratamento (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 (N° 3).

Portanto, foram realizadas análises de lubricidade e enxofre das seguintes correntes:

-diesel leve que não passa pelo HDT;

-corrente de alimentação do HDT;

-corrente de saída do HDT com e sem o acréscimo de produtos instáveis provindos do coque e LCO.

Para o desenvolvimento desta etapa foram utilizados os métodos de caracterização de diesel enumerados na Tabela 6.

Tabela 6- Análises de caracterização das amostras de diesel

<i>Característica</i>	<i>Expressão dos Resultados</i>	<i>Ensaio ASTM</i>
Destilação: 90% recuperado e PEMV	°C	D86
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	D445
Lubricidade	µm	D6079
Enxofre Total	ppm	D5453

3.1.2. Determinação das propriedades dielétricas do diesel petroquímico, biodiesel e suas blendas

As propriedades dielétricas dos materiais foram determinadas a partir da técnica de espectroscopia de impedância elétrica (N° 4). As amostras utilizadas consistiram de diesel petroquímico de alta e de baixa lubricidade, biodiesel de soja e

blendas destas amostras. A seguir será apresentada a metodologia de preparo destas misturas, a caracterização das amostras e como foi realizado o ensaio.

a) Preparação das amostras

Para a análise das propriedades dielétricas foram feitas combinações com três amostras base, conforme mostra a Tabela 7. As três amostras base foram:

DS10 - amostra de diesel de ultra baixa quantidade de enxofre (S10) e de baixa lubricidade obtida da corrente de saída da unidade de hidrotreatamento (HDT) (N° 6);

DS130 – amostra de diesel S500 de alta lubricidade obtida da corrente de saída da unidade de hidrotreatamento (HDT) (N° 5);

BD – Biodiesel de soja puro produzido em laboratório (N° 7).

Tabela 7 – Composição das misturas utilizadas nas análises de espectroscopia de impedância

<i>Amostra*</i>	<i>Composição (% Vol)</i>
DS130	100% da amostra DS130
DS115	75% da amostra DS130 e 25% da amostra DS10
DS70	50% da amostra DS130 e 50% da amostra DS10
DS44	30% da amostra DS130 e 70% da amostra DS10
DS34	20% da amostra DS130 e 80% da amostra DS10
DS20	10% da amostra DS130 e 90% da amostra DS10
DS10	100% da amostra DS10
BD	100% da amostra BD
DS10-1	1% da amostra BD e 99% da amostra DS10
DS10-3	3% da amostra BD- e 97% da amostra DS10
DS10-5	5% da amostra BD e 95% da amostra DS10
DS10-10	10% da amostra BD e 90% da amostra DS10
DS20-1	1% da amostra BD e 99% da amostra mistura 5
DS20-3	3% da amostra BD e 97% da amostra mistura 5
DS20-5	5% da amostra BD e 95% da amostra mistura 5
DS20-10	10% da amostra BD e 90% da amostra mistura 5

*Denominação baseada no %S determinado analiticamente.

b) Caracterização das amostras

A caracterização de cada amostra (N° 9) foi feita através das análises que constam na Tabela 8.

Tabela 8 – Análises de caracterização de cada amostra utilizada para os ensaios de espectroscopia de impedância

<i>Amostra</i>	<i>Análises de Caracterização</i>
DS130 e DS10	Percentual de enxofre (ASTM D5453); Percentual de nitrogênio (ASTM D4629); Densidade (ASTM D4052); Viscosidade cinemática à 40°C (ASTM D445); Lubricidade (ASTM D6079); Poliaromáticos (ASTM D6591); Destilação (ASTM D86) e Karl Fischer (ASTM D6304).
DS115, DS70, DS44, DS34 e DS20	Percentual de enxofre (ASTM D5453); Percentual de nitrogênio (ASTM D4629); Densidade (ASTM D4052); Viscosidade cinemática à 40°C (ASTM D445); Lubricidade (ASTM D6079) e Poliaromáticos (ASTM D6591).
BD	Densidade (ASTM D4052); Viscosidade cinemática à 40°C (ASTM D445); Lubricidade (ASTM D6079)
DS10-1, 3, 5 e 10 DS20-1, 3, 5 e 10	Densidade (ASTM D4052); Viscosidade cinemática à 40°C (ASTM D445) e Lubricidade (ASTM D6079)

A identificação das amostras foi feita a partir da análise de enxofre da seguinte forma: as amostras de diesel foram identificadas como DS seguida pela concentração de enxofre presente na amostra, em amostras de diesel com misturas de biodiesel ainda se acrescentou a nomenclatura o percentual de biodiesel adicionado, como exemplo DS10-1 tem concentração de enxofre de 10 ppm e 1% de biodiesel. Já o biodiesel puro foi identificado como BD.

c) Espectroscopia de Impedância

A determinação das propriedades dielétricas das amostras foi realizada através da técnica de espectroscopia de impedância (Nº 11). A primeira etapa foi a verificação da importância da utilização de um solvente para promover um aumento de sinal (Nº 10). O solvente utilizado para a realização dos ensaios foi composto de uma mistura de 20%Vol. de álcool isopropílico em tolueno. As leituras foram feitas utilizando uma proporção de 50%Vol. de amostra e 50%Vol. do solvente. As medidas foram feitas em triplicata mantendo a temperatura constante. Depois das medidas, os dados foram corrigidos pela constante da célula utilizada. A análise dos resultados foi feita através dos diagramas de Nyquist, Bode e da Impedância

imaginária pelo $\log(f)$.

3.1.3. Análises físico-químicas de diesel petroquímico e sua correlação com a lubricidade

Amostras de diesel S500 certificadas e correntes de diesel após o processo de hidrotratamento produzidos pela refinaria Alberto Pasqualini S/A- REFAP foram acompanhadas, totalizando cerca de 40 amostras através das análises físico-químicas descritas na Tabela 9 (N° 12).

Tabela 9 – Análises de acompanhamento realizadas em diesel S500 da REFAP

<i>Característica</i>	<i>Expressão dos resultados</i>	<i>Ensaio ASTM</i>
Densidade	g/cm ³	D4052
Enxofre elementar	ppm	D5453/ D4294
Lubricidade	µm	D6079
Condutividade à 20°C	pS/m	D2426
Viscosidade Cinemática à 40°C	mm ² /s	D445
Hidrocarbonetos aromáticos	% m/m	D6591

As propriedades físico-químicas de densidade, viscosidade, enxofre, condutividade e hidrocarbonetos aromáticos foram correlacionadas individualmente com a lubricidade através de regressões matemáticas tendo os *outliers* (observações atípicas) sido excluídos (N° 13). Dentro das propriedades físico-químicas estudadas aquelas que apresentaram correlação com a lubricidade foram utilizadas no desenvolvimento de um modelo multifatorial. O recurso matemático utilizado para as regressões foi a partir do programa MATLAB 5.3 (N° 16).

3.2. Técnicas analíticas utilizadas nos experimentos

a) Viscosidade

A viscosidade foi medida através de um viscosímetro automático HERZOG HVM 472 baseado na ASTM D445 (2011). Este viscosímetro mede a viscosidade cinemática com o auxílio de seis células por tubo. A viscosidade é determinada através do tempo e do diâmetro do tubo de escoamento, onde as forças envolvidas são a gravidade e a própria resistência do fluido ao movimento.

b) Enxofre total

Para a determinação de enxofre total foi utilizada a técnica de fluorescência de ultravioleta através do equipamento ANTEK modelo 9000NS, baseado na ASTM D5453 (2009). Nesta técnica, os elétrons são excitados quando expostos a raios ultravioleta 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.

c) Nitrogênio total

A detecção de nitrogênio foi realizada através da técnica de combustão oxidativa e detecção quimioluminescente, baseada na ASTM D4629 (2010), através do equipamento ANTEK modelo 9000NS. Nesta técnica, a amostra é vaporizada e levada a um forno oxidativo de 1050°C onde o oxigênio introduzido reage com o nitrogênio orgânico e é convertido a óxido nítrico (NO). O óxido nítrico ao entrar em contato com o ozônio é elevado a óxido de nitrogênio excitado (NO₂). A luz emitida sofre um decaimento sendo detectada por um tubo fotomultiplicador. O sinal resultante é convertido através de curvas de calibração pela medida de nitrogênio da amostra.

d) Densidade

A densidade foi determinada pela ASTM D4052 (2011), método de densidade relativa de líquidos por medidor de densidade digital. O equipamento utilizado foi da

Anton Paar, modelo DMA 4500. O ensaio baseia-se na introdução de um volume de aproximadamente 0,7 mL de amostra dentro de um tubo oscilante. A mudança de frequência de oscilação causada pela mudança de massa do tubo é usada através de calibração para determinar a densidade da amostra.

e) 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 foram baseados na ASTM D86 (2011), onde se tem uma destilação atmosférica, e foram utilizados destiladores automáticos. O PEMV é o Ponto de Ebulição Médio calculado a partir da curva de destilação, é a média aritmética entre a temperatura observada em 20% de recuperado, 50% de recuperado e os 80% recuperado na destilação.

f) Lubricidade

A lubricidade foi determinada através de um equipamento de bancada HFRR com método baseado na ASTM D6079 (2011). O equipamento é do fabricante PCS Instruments Ltda modelo HFR2. A Tabela 10 mostra as especificações da análise.

Tabela 10- Condições do teste de lubricidade pelo método HFRR (ASTM D6079)

<i>Condições de Teste</i>		<i>Corpos de Prova</i>	
Volume de fluido	$2,0 \pm 0,2\text{mL}$	<i>Corpo de prova esférico</i>	$\Theta 6.0 \text{ mm}$
Comprimento do golpe	$1 \pm 0,02\text{mm}$	Material	AISI E – 52100
Amplitude do Movimento	$1000 \pm 20\mu\text{m}$	Dureza	58 a 66 HRC
Frequência	$50 \pm 1\text{Hz}$	Rugosidade	$<0.05 \mu\text{m Ra}$
Umidade relativa	$\geq 30\%$		
Temperatura do fluido	$60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$	<i>Contra corpo disco</i>	$\Theta 10.0 \text{ mm}$
Carga aplicada	$200 \pm 1\text{g}$	Material	AISI E – 52100
Duração do teste	$75 \pm 1 \text{ min}$	Dureza	30 HV
Superfície do banho	$6 \pm 1 \text{ cm}^2$	Rugosidade	$<0.02 \mu\text{m Ra}$

O aparelho é composto de um dispositivo de teste onde são acoplados o corpo de prova e o contra corpo, cada um acoplado em uma diferente peça de encaixe o que pode ser visualizado na Figura 32. A peça “a” acondiciona o corpo de prova e a peça “b” o contra corpo. Ambas as peças são encaixadas ao dispositivo de teste e mergulhadas em 2mL de amostra. Além do dispositivo de teste, o sistema possui um dispositivo responsável pelo controle da potência e o comando LVDT (Linear Variable Differential Transformer – atuador linear) e um computador para gerenciamento e coleta das informações monitoradas como temperatura, umidade, percentual de filme formado e coeficiente de filme de fricção.

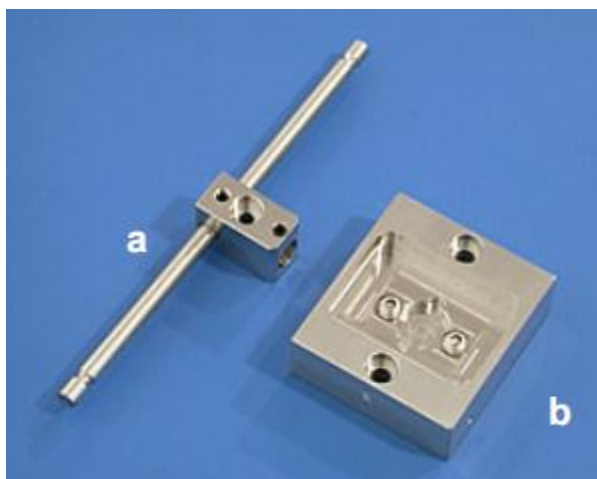


Figura 32 – Dispositivos de encaixe do corpo de prova e do contra corpo

Antes da realização dos ensaios, os discos e as esferas, respectivamente os contra corpo e corpo de prova, são deixados em tolueno por no mínimo 12h e após são colocados em dessecador para posterior uso. Depois de realizado os ensaios, os materiais os quais tiveram contato com o combustível foram limpos com n-heptano, secos com ar comprimido e armazenados em dessecador.

A calibração do equipamento foi feita após uma realização de 20 ensaios através da utilização de dois fluidos de referência: fluido A, padrão de alta lubricidade, e fluido B, padrão de baixa lubricidade.

A leitura dos resultados foi feita utilizando um microscópio óptico de 100x de aumento com auxílio de um micrômetro. O resultado foi expresso em μm como a média dos diâmetros maior e menor do desgaste formado. Essa média de desgaste formada é chamada de Wear Scar Diameter (WSD).

A precisão do método para a repetibilidade é $50\mu\text{m}$ e a reprodutibilidade é de $80\mu\text{m}$ segundo a ASTM D6079.

g) Condutividade

Os combustíveis de aviação e destilados de petróleo, como o diesel, apresentam como característica baixa condutividade elétrica e, por isso, possuem baixa habilidade de dissipar cargas estáticas. Desta forma, as cargas elétricas geradas por processos como bombeamento e filtração são acumuladas, podendo resultar em explosão e/ou fogo. O controle da habilidade dos combustíveis em

dissipar estas cargas elétricas é feito através da análise de condutividade.

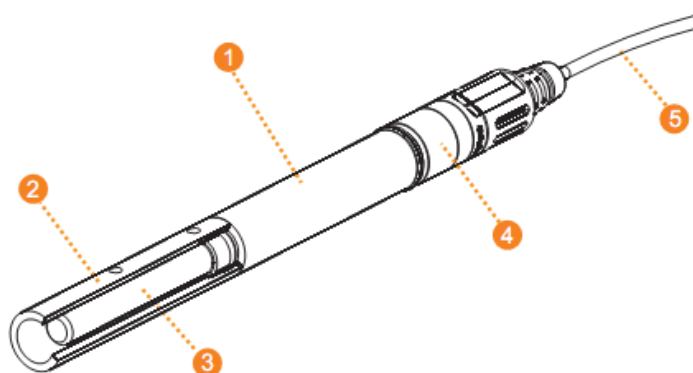
A técnica baseia-se na aplicação de uma voltagem entre dois eletrodos mergulhados no combustível e a corrente resultante é expressa como o valor da condutividade. A técnica utilizada é baseada na ASTM 2426 (2009) e o aparelho utilizado foi um condutivímetro específico para valores de baixa condutividade da marca Digimed, modelo DM-3P-PE2. A célula utilizada é formada por dois eletrodos concêntricos em aço inox os quais são mergulhados no combustível e uma voltagem constante é aplicada entre os eletrodos. A corrente elétrica obtida pelos eletrodos, após tratada e amplificada por circuito eletrônico é convertida em dados digitais e mostrada no aparelho. As especificações do aparelho e da célula são apresentadas na Tabela 11 e a Figura 33 mostra a célula utilizada identificando suas partes internas.

Tabela 11 – Especificações do aparelho e da célula utilizada para a análise da condutividade

<i>Modelo Condutivímetro</i>	<i>DM-3P-PE2</i>
Condutividade	0-2000 pS/m
Resolução	1 pS/m
Precisão Relativa	2% de leitura, ± 1 pS/m
<i>Modelo Célula</i>	<i>DMC-001 XTX-DS</i>
Constante	0.1 cm ⁻¹
Tipo	Eletrodos em inox
Material da Haste	Polipropileno
Aplicação	Combustíveis

A amostra foi transferida para um recipiente de vidro, limpo e seco, com volume suficiente para encobrir os furos do corpo anular externo da célula. Foi aguardado um tempo de 2 minutos para dissipação e estabilização das cargas

elétricas antes da leitura. Após a leitura, a célula foi limpa utilizando n-heptano e um solvente de limpeza composto de uma mistura de 50% de álcool isopropílico e 50% de n-heptano. O resultado é expresso como número inteiro em pS/m e a temperatura na qual foi realizada a análise é mostrada no visor do aparelho junto com o resultado. A calibração ao aparelho é feita utilizando um conector de calibração de 1000 pS/m que acompanha o aparelho.



- 1 - Corpo Extensor, em Kynar
- 2 - Corpo Anular Externo em aço inox 316
- 3 - Corpo Anular Interno em aço inox 316
- 4 - Cabeçote
- 5 - Cabo Coaxial de baixo ruído (com conector PA)

Figura 33 – Célula de condutividade modelo DMC-001 XTX-DS

h) Espectroscopia de impedância

Para as medidas de espectroscopia de impedância foi utilizado um Analisador com Resposta em Freqüência (FRA – *Frequency Response Analyser*) marca Autolab Versão 4.8. O equipamento possui uma unidade de teste e é controlado via software em computador acoplado ao sistema. Um potencial alternado de 1V na forma de uma onda senoidal de amplitude 5 mV foi aplicado na faixa de freqüência de 1MHz a 100 mHz. Uma célula de condutividade (Digimed,

modelo DMC-001 XTX-DC), foi conectada ao potenciostato para a realização das medidas. Esta célula foi a mesma utilizada para a análise de condutividade, cujas especificações e representação podem ser vistos na Tabela 11 e Figura 33 acima.

A amostra foi transferida para um recipiente de vidro, limpo e seco, com volume suficiente para encobrir os orifícios do corpo anular externo da célula. Um tempo de cinco minutos foi aguardado antes de cada leitura para dissipação e estabilização das cargas elétricas. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e a temperatura da sala foi mantida constante em $17^{\circ}\text{C} \pm 1$, controlada via termômetro de mercúrio. Todos os resultados foram corrigidos pela constante de célula $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Antes de cada leitura a célula foi limpa com n-heptano e ambientada com a amostra a ser analisada posteriormente. Antes da realização de cada batelada diária de análise foi realizada a leitura do solvente para verificação das condições da célula, do aparelho e do próprio solvente utilizado.

i) Determinação de aromáticos

O teor de poliaromáticos na amostra foi determinado via técnica de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC – High Performance Liquid Chromatography). Nessa técnica, uma massa conhecida de amostra é diluída em uma fase móvel e analisada em cromatografia de alta performance com uma coluna polar. Esta coluna possui pouca afinidade por compostos não aromáticos que eluem rapidamente. O aparelho utilizado é um cromatógrafo líquido HPLC com detector de índice de refração marca Varian com coluna Zorbax amino da Agilent e software Galaxie.

A precisão do método para cada faixa de percentual e tipo de aromático conforme a norma ASTM do método pode ser vista na Tabela 12 .

Tabela 12 – Repetibilidade e reprodutibilidade do método de poliaromáticos via HPLC

<i>Tipo aromático</i>	<i>Faixa % (m/m)</i>	<i>Repetibilidade</i>	<i>Reprodutibilidade</i>
Monoaromáticos	4-40	0.92	2.4
Diaromáticos	0-20	0.44	1.16
Triaromáticos	0-6	0.1	0.35
Policíclicos aromáticos	0-26	0.6	1.33

j) Determinação de água pelo método Karl Fischer

A determinação do teor de água foi feita pelo método coulométrico ASTM D6304 (2007), através do Coulômetro KF 756 de marca Metrohm. Nesta análise, uma alíquota de amostra é injetada dentro de um vaso de titulação onde o iodo para a reação de Karl Fischer é gerado coulometricamente no ânodo. Quando toda a água foi titulada, o excesso de iodo é detectado pelo eletrodo de platina. De acordo com a lei de Faraday, a massa de substância liberada em um eletrodo é proporcional à quantidade de corrente elétrica que circulou. Conhecendo-se o valor da corrente aplicada ao gerador, o tempo e a estequiometria, calcula-se a quantidade de água reagida com o iodo.

As medidas de Karl Fischer foram usadas tanto para caracterização das amostras como também para o estudo da influência da contaminação de água sobre a análise de condutividade, dentro da faixa trabalhada.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo destina-se à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos neste trabalho. Primeiramente são apresentados os resultados preliminares de estudo das diferenças das correntes de processo em termos de lubricidade e o levantamento de banco de dados pré-existentes de diesel certificado produzido pela REFAP. Logo após serão apresentados os resultados das propriedades dielétricas do material estudado utilizando a técnica de espectroscopia de impedância, incluindo o teste de solvente para aumento de sinal e análise dos dados em termos dos diagramas de Nyquist, Bode e da Impedância imaginária versus $\log(f)$. Foram avaliadas as influências do acréscimo do biodiesel de soja ao sistema. Depois são apresentados os resultados da correlação das propriedades de densidade, viscosidade, enxofre, aromáticos e condutividade com a lubricidade. Por fim, são apresentados os modelos quimiométricos multifatoriais sugeridos com suas respectivas análises estatísticas de comprovação de eficiência dentro da capacidade amostral possível para o trabalho.

4.1. Estudo Preliminar do efeito de propriedades físico-químicas de amostras de diesel petroquímico sobre a lubricidade

A etapa preliminar do trabalho foi o levantamento junto ao banco de dados da REFAP disponível 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 34, 35, 36 e 37 mostram o gráfico obtido da lubricidade versus viscosidade, enxofre total, 90% recuperado e PEMV da destilação, respectivamente.

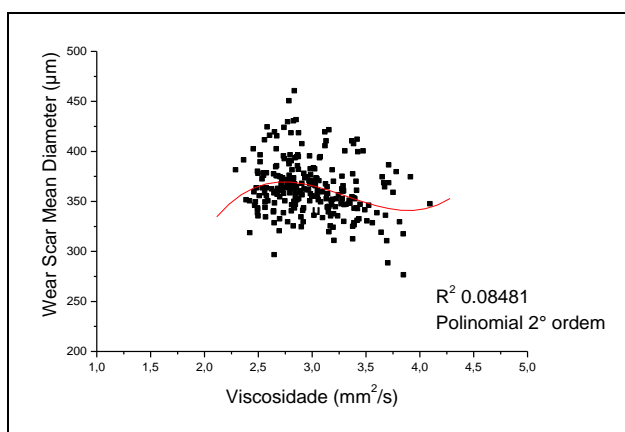


Figura 34- Diâmetro de desgaste WSD em função da viscosidade

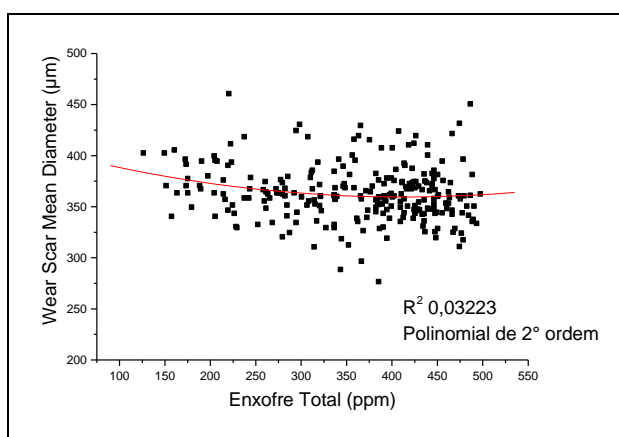


Figura 35 – Diâmetro de desgaste WSD em função do teor de enxofre total

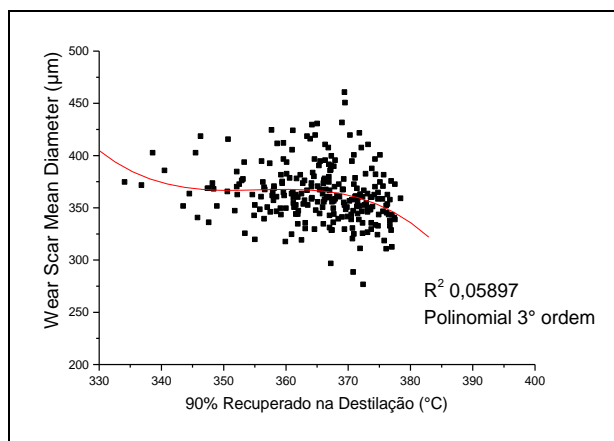


Figura 36 – Diâmetro de desgaste WSD em função da temperatura em 90% de recuperado na destilação

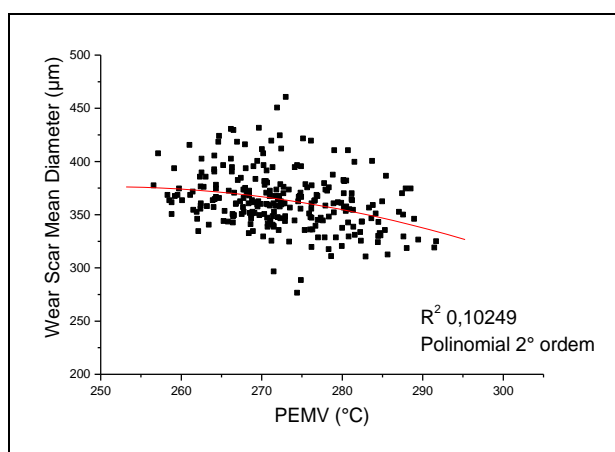


Figura 37- Diâmetro de desgaste WSD em função do PEMV obtidos na análise de destilação

Nenhuma das propriedades físicas de forma individual apresentou uma correlação direta significativa com a lubricidade, como pode ser visto através dos valores dos coeficientes de determinação 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.

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 80 µm. O teste t de student mostrou que em boa parte as amostras podem ser consideradas iguais. A falta de variabilidade amostral e de correlações entre as propriedades físicas prejudicam o desenvolvimento de um modelo matemático. A Tabela 13 mostra os resultados estatísticos obtidos da lubricidade de análises de amostras com o banco de dados da REFAP.

Tabela 13 - Levantamento estatístico da análise de lubricidade de amostras do banco de dados da REFAP

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Média	362,79
Número de Amostras	254
Variância	726,88
Desvio Padrão	26,96

4.1.1. Correntes formadoras de diesel petroquímico da REFAP S/A

Foram realizados ensaios de enxofre e lubricidade das correntes 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 da linha do coque (GOM + GOL) para rastreamento do comportamento da lubricidade.

A Tabela 14 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, observa-se que sem a presença das correntes de linhas provindas do coqueamento (GOM + GOL) ou LCO houve um aumento no diâmetro de desgaste, diminuindo a capacidade de lubrificação do diesel. Assim como amostras S50, como o tanque 01E alimentado somente de diesel que passou pelo HDT, possui lubricidade dentro da especificação. A ANP limita em 520 µm o valor máximo de diâmetro WSD permitido para diesel comercializado em território nacional.

Tabela 14 - Análises das correntes do processo de refino para produção de diesel petroquímico da REFAP

<i>Presença de Instáveis</i>	<i>Amostra</i>	<i>WSD (μm)</i>	<i>Enxofre</i>
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

Os dados iniciais mostram que a escolha de uma matriz adequada é fundamental para o prosseguimento do trabalho. Fatores como a presença de instáveis provindos do coque (GOM e GOL) e LCO influenciam no resultado servindo como um aditivo melhorador de lubricidade, assim como a severidade da unidade de hidrotreatamento.

4.2. Determinação das propriedades dielétricas do diesel petroquímico, biodiesel e suas blendas

Os resultados apresentados neste item referem-se aos testes feitos utilizando a técnica de espectroscopia de impedância elétrica.

4.2.1. Caracterização das amostras

Nas amostras DS130, DS10 e suas misturas analisaram-se concentrações de enxofre (ASTM D5453) e de nitrogênio (ASTM D4629), densidade (ASTM D4052), viscosidade (ASTM D445) e teor de poliaromáticos (ASTM D6591). Para as amostras DS130 e DS10 também foram realizadas análises de destilação (ASTM

D86) e água por Karl Fischer (ASTM D6304).

A Tabela 15 mostra a caracterização das amostras base de diesel petroquímico DS130 e DS10. A Tabela 16 mostra a caracterização das misturas feitas entre essas duas amostras. Após a realização da análise de caracterização, cada amostra passou a ser identificada pela quantidade de enxofre presente na mesma. Para amostras de blendas com biodiesel utilizou-se ainda um traço seguido pelo percentual de biodiesel presente na amostra.

A tabela A do apêndice mostra os resultados obtidos para a análise de lubricidade das amostras DS10, DS130, BD e suas misturas com as condições de realização do teste.

Tabela 15 - Caracterização das amostras DS130 e DS10

<i>Propriedade</i>	<i>Amostra DS130</i>		<i>Amostra DS10</i>	
Enxofre (ppm)	130		10	
Nitrogênio (ppm)	272		24	
Densidade (g/cm ³) a 20°C	0.8616		0.8548	
Viscosidade (mm ² /s) a 40°C	7.64		3.938	
Lubricidade (µm)	303.5		543.5	
Karl Fischer (ppm)	43.9		25.4	
Destilação (°C):				
10% vol., recuperados	278.7		236.8	
50% vol., recuperados	320.3		276.4	
85% vol., recuperados	379.0		346.7	
90% vol., recuperados	393.5		367.4	
Policíclicos Aromáticos % m/m	1° leitura	2° leitura	1° leitura	2° leitura
Monoaromáticos	25.6	25.6	26.1	26.1
Diaromáticos	1.2	1.1	2.3	2.3
Triaromáticos	0.4	0.4	0.2	0.2
Poliaromáticos	1.6	1.6	2.5	2.5

Tabela 16 - Caracterização das amostras das misturas entre DS130 e DS10

<i>Propriedade</i>	<i>DS115</i>	<i>DS70</i>	<i>DS44</i>	<i>DS34</i>	<i>DS20</i>					
Enxofre (ppm)	115	70	44	34	20					
Nitrogênio (ppm)	237	135	89	67	45					
Lubricidade (μm)	301.0	319.5	375.0	403.5	519.5					
Densidade (g/cm^3) a 20°C	0.8608	0.8582	0.8568	0.8561	0.8555					
Viscosidade (mm^2/s) 40°C	6.983	5.415	4.719	4.439	4.182					
Policíclicos Aromáticos % m/m										
Leituras	1°	2°	1°	2°	1°	2°	1°	2°	1°	2°
Mono	26.0	26.1	26.3	26.6	26.6	26.4	26.8	26.9	26.0	26.2
Di	1.5	1.5	2.0	1.9	2.2	2.1	2.4	2.4	2.2	2.2
Tri	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
Poli (Di+Tri)	2.0	1.9	2.3	2.3	2.5	2.4	2.7	2.7	2.4	2.4

Para as amostras nas quais se acrescentou biodiesel, a caracterização foi feita por meio das análises de densidade (ASTM D4052) e viscosidade (ASTM D445). A Tabela 17 mostra a caracterização da amostra de biodiesel (BD) e suas blendas com DS10 e DS20.

Tabela 17 - Caracterização das amostras de biodiesel e suas blends

<i>Amostra</i>	<i>Densidade (g/cm³) a 20°C</i>	<i>Viscosidade (mm²/s) a 40°C</i>	<i>Lubricidade (μm)</i>
BD	0,8814	4,137	194.5
DS10-1	0,8550	3,924	304.0
DS10-3	0,8554	3,915	237.0
DS10-5	0,8559	3,913	210.0
DS10-10	0,8571	3,895	199.0
DS20-1	0,8557	4,170	287.0
DS20-3	0,8561	4,158	257.0
DS20-5	0,8566	4,147	241.5
DS20-10	0,8578	4,128	201.0

4.2.2. Espectroscopia de impedância

Os resultados obtidos a partir da técnica de EIE estão apresentados em termos dos diagramas de Nyquist, Bode e impedância imaginária em função do logaritmo da frequência. Na Tabela B do apêndice consta os valores obtidos da resistividade determinados através dos diagramas de Nyquist, de Bode e de impedância imaginária (Z'') pela frequência, a capacitância obtida pelo gráfico de Bode e a frequência obtida onde o valor da impedância imaginária é máximo. Esses resultados serão apresentados a seguir na forma de gráficos.

4.2.3. Escolha do solvente para as análises de espectroscopia de impedância

Os primeiros testes com as propriedades dielétricas dos materiais foram realizados com amostras de diesel puras e não se observou a formação de um

semicírculo completo no diagrama de Nyquist, o qual representa a impedância imaginária versus a impedância real. Segundo Blythe (1979), é possível aumentar a resposta dielétrica do material através da adição de grupos polares. A utilização de um solvente que promovesse aumento da resposta dielétrica do material foi testada, primeiro utilizando somente álcool isopropílico como grupo polar. O álcool isopropílico não apresentou uma boa mistura com o combustível. Desta forma, testaram-se misturas de tolueno com álcool isopropílico a qual apresentou boa dissolução com as amostras. Quatro diferentes diluições foram investigadas, a fim de determinar a composição adequada do solvente para obter um arco capacitivo completo em diagramas de Nyquist e valores diferenciáveis de resistividade para as amostras. As diluições testadas foram: 95%vol tolueno e 5%vol de álcool isopropílico; 90%vol de tolueno e 10%vol de álcool isopropílico; 80%vol de tolueno e 20%vol de álcool isopropílico e 70%vol tolueno em 30%vol de álcool isopropílico.

O gráfico da Figura 38 apresenta os resultados obtidos do diagrama de Nyquist para as diferentes concentrações de álcool isopropílico em tolueno testados. A figura indica que a utilização de álcool isopropílico em tolueno nas proporções 90:10 e 95:5 não resultaram em arcos capacitivos completos na faixa de frequência analisada e, portanto, não são adequadas para este trabalho. Na proporção de mistura 70:30 e 80:20 observou-se a formação de um arco capacitivo completo.

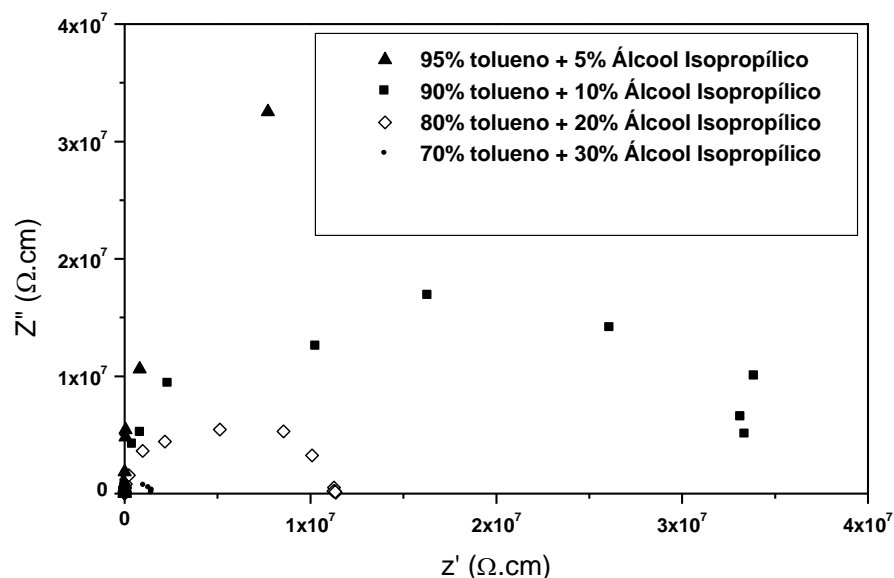


Figura 38 – Diagrama de Nyquist com diversas misturas de tolueno com álcool isopropílico

A Figura 39 mostra o diagrama de Nyquist do solvente (70:30 tolueno/álcool isopropílico) e da mistura 50:50 %Vol entre o mesmo solvente e uma amostra de diesel. Os valores de resistividade, que são determinados através da intersecção do arco com a abscissa em baixas frequências, foram muito próximos para o solvente e a mistura solvente/amostra de diesel.

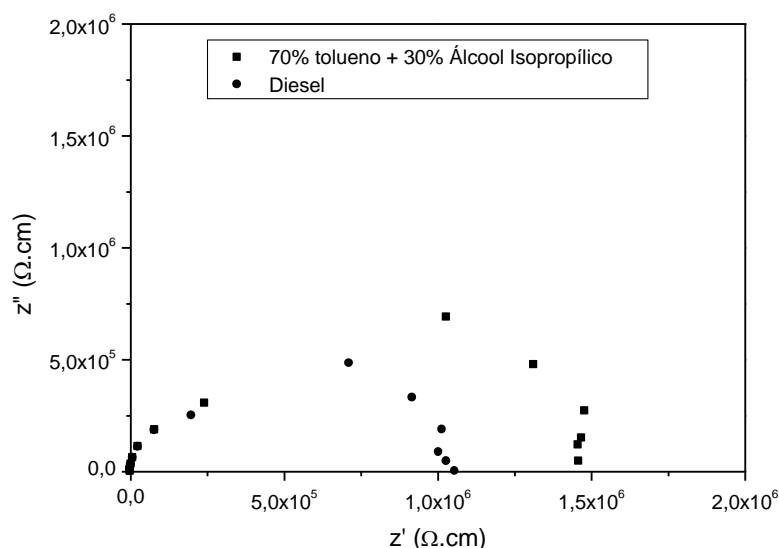


Figura 39 - Análise de impedância elétrica de um solvente (70:30 tolueno/álcool isopropílico) e da mistura 50:50 %Vol entre o mesmo solvente e uma amostra de diesel.

A proporção de mistura 80:20 apresentou todas as condições necessárias e foi escolhida como solvente para a realização dos ensaios. Os ensaios foram realizados com uma mistura 1:1 em %vol da amostra a ser testada e o solvente escolhido.

a) Diagrama de Nyquist

A Figura 40 mostra os diagramas de Nyquist para as amostras de diesel DS10, DS130 e suas misturas. O diagrama de Nyquist representa a impedância imaginária (Z'') pela impedância real (Z'), onde a resistividade é calculada pela intersecção do semicírculo no eixo da impedância real.

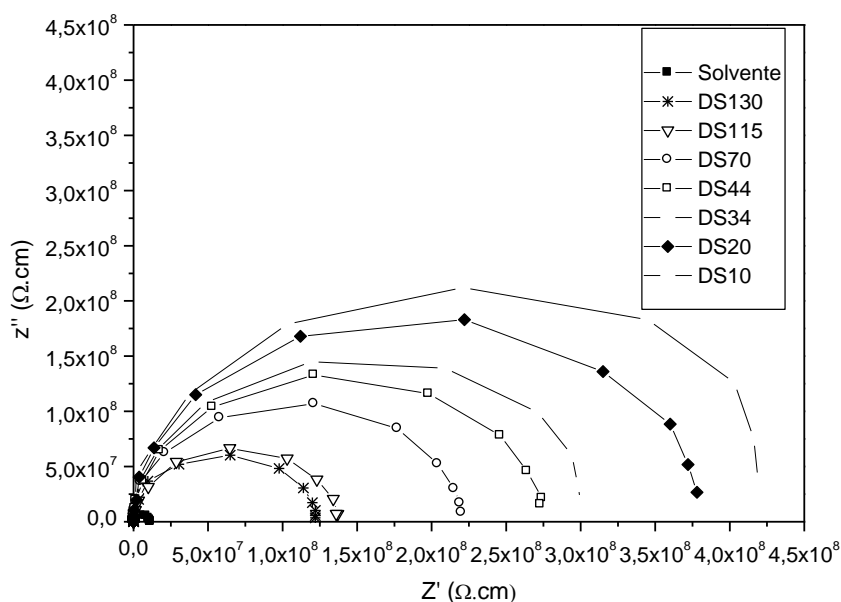


Figura 40 – Diagramas de Nyquist para as amostras de diesel DS10, DS130 e suas misturas

Através da figura, pode-se observar que a utilização do solvente na proporção 1:1 permitiu a diferenciação dos valores de resistividade das amostras entre si. O valor de resistividade do solvente, em torno de $10^7 \Omega.cm$, encontra-se em uma faixa diferente das amostras de diesel, as quais ficaram na faixa de $10^8 \Omega.cm$.

A observação de um semicírculo no diagrama de Nyquist indica a presença de um único processo de relaxação na faixa de frequência analisada, ou a presença de mais de um processo com a mesma constante de tempo de relaxação. Trabalhos anteriores com derivados de petróleo mostram que a presença de uma relaxação

dipolar na região de mega-hertz e a condutividade em baixas frequências está relacionada com a presença de sistemas possuidores de dipolo permanente (TJOMSLAND *et al.*, 1996; FOLGERO, 1998; SAMIOS *et al.*, 2009).

A Figura 41 mostra os resultados obtidos do diagrama de Nyquist para as amostras de BD e de DS10 e suas blends com 1, 3, 5 e 10% de biodiesel. Já a Figura 42 mostra os resultados obtidos do diagrama de Nyquist para as amostras de BD e de DS20 e suas blends com 1, 3, 5 e 10% de biodiesel.

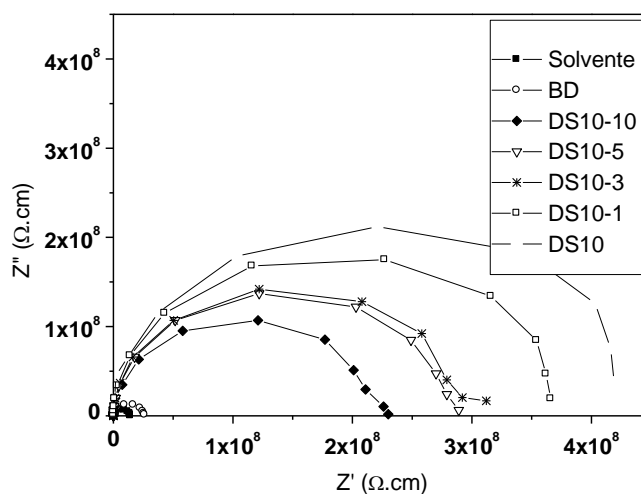


Figura 41 – Diagramas de Nyquist para as amostras de BD, diesel DS10 e suas misturas

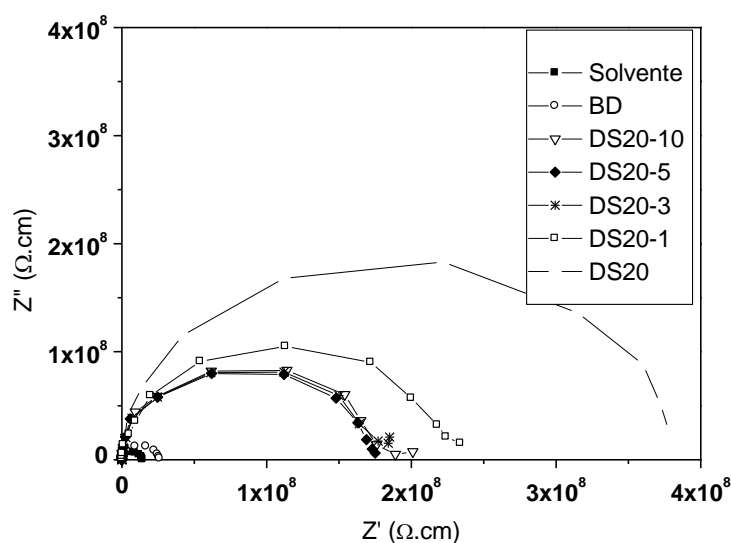


Figura 42 – Diagramas de Nyquist para as amostras de BD, diesel DS20 e suas misturas

As amostras de diesel e biodiesel de soja puro apresentaram valores diferenciados de resistividade. O biodiesel teve valores de resistividade na ordem de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, enquanto o diesel obteve na faixa de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Observou-se que a adição de 1% de biodiesel causou um efeito significativo sobre a resistividade para ambas as amostras, DS10 e DS20. Já as amostras DS10-3 e DS10-5 apresentaram valores de resistividade semelhantes. No diesel DS20, as adições de 3, 5 e 10% de biodiesel não provocaram alterações significativas na resistividade da amostra. Este comportamento da resistividade é recíproco à condutividade da amostra.

b) Diagrama de Bode

O diagrama de Bode representa o logaritmo da impedância absoluta ($\log|Z|$) pelo logaritmo da frequência. Através deste diagrama, tem-se a representação explícita da impedância como uma função da frequência e observa-se um comportamento resistivo do material em baixas frequências e capacitivo em frequências mais altas. A transição entre essas regiões é caracterizada por um ponto de inflexão que corresponde a um pico máximo no diagrama da impedância imaginária (Z'') pelo logaritmo da frequência, o qual será apresentado no próximo ítem. A resistividade é calculada pela intersecção da linha horizontal a baixas frequências no eixo $\log |Z|$. Já a capacitância é calculada através da fórmula presente na equação 12.

A figura 43 mostra os diagramas de Bode obtidos para as amostras de diesel petroquímico DS10 e DS130 e suas misturas. Através destes diagramas foram calculadas a resistividade e a capacitância de cada uma das amostras. Os valores de capacitância para todas as amostras foram similares, aproximadamente $2,6 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$. O comportamento obtido entre a composição da amostra e a sua resistividade foi o mesmo obtido pelo gráfico de Nyquist, onde a resistividade aumenta conforme diminui a quantidade de enxofre na amostra.

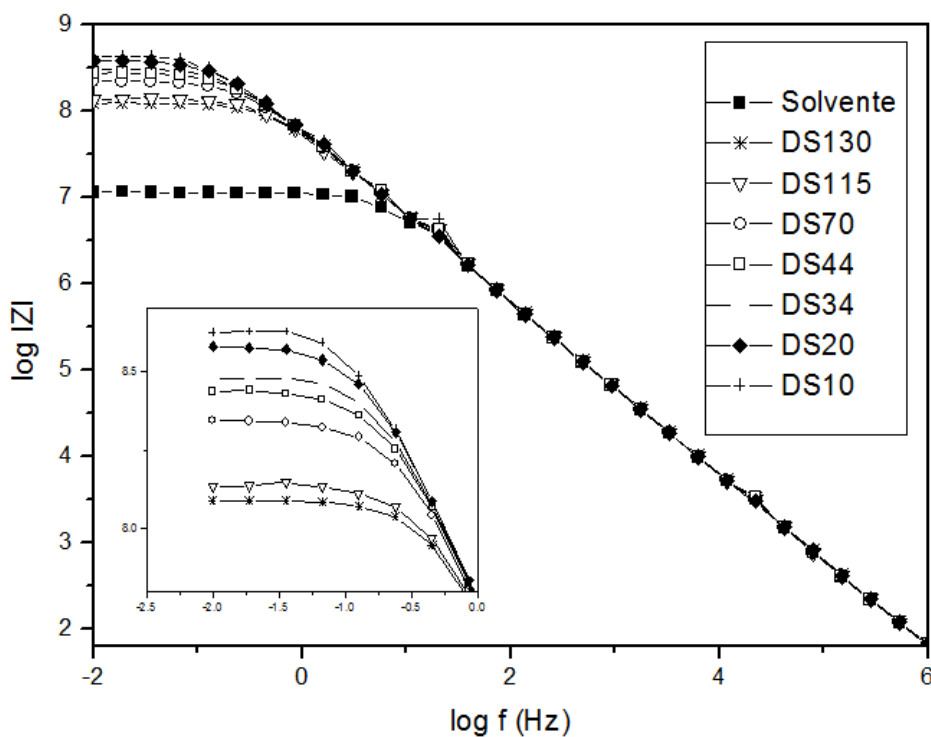


Figura 43 – Diagramas de Bode para as amostras de diesel petroquímico

A Figura 44 mostra o diagrama obtido para as blendas com 1, 3, 5 e 10% de biodiesel no diesel DS10. Já a Figura 45 mostra o diagrama obtido para as mesmas quantidades de adição de biodiesel no diesel DS20.

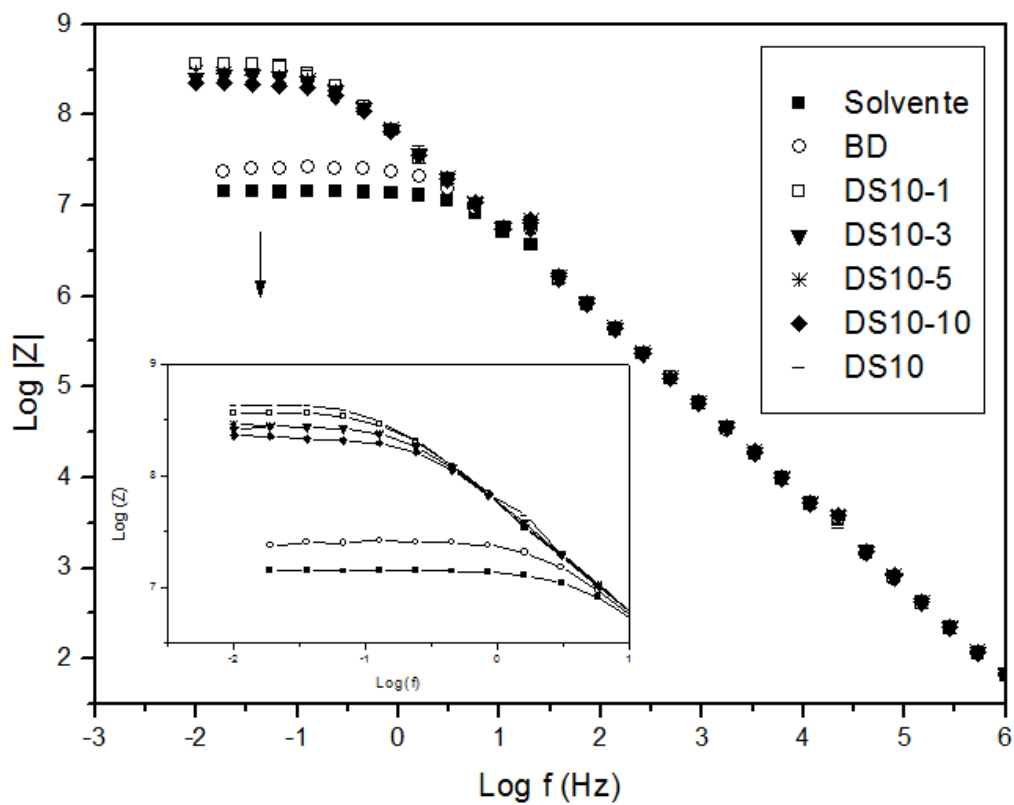


Figura 44 – Diagramas de Bode para as amostras de BD, diesel DS10 e suas misturas

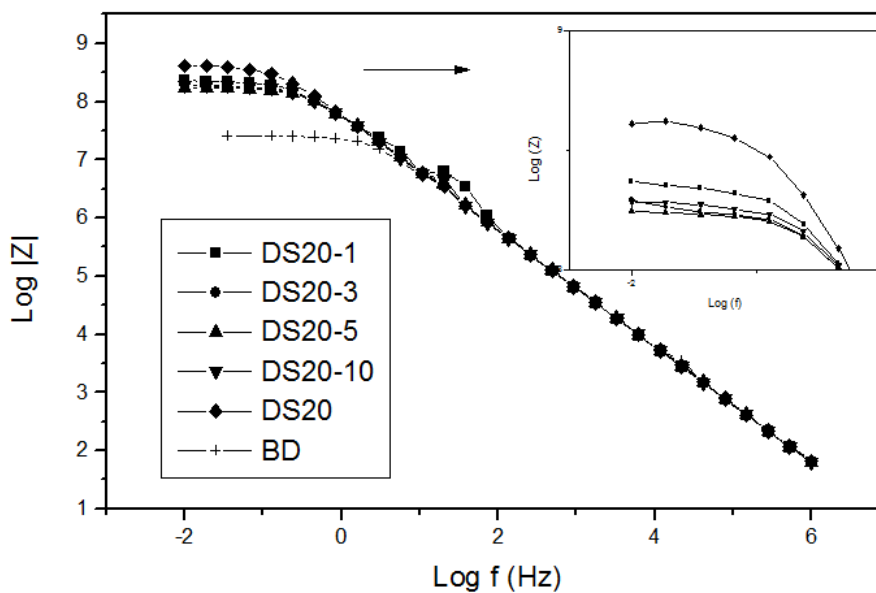


Figura 45 – Diagramas de Bode para as amostras de BD, diesel DS20 e suas misturas

As mesmas características observadas no diagrama de Nyquist podem ser vistas no diagrama de Bode, onde para as misturas de diesel DS10 com 3 e 5% de biodiesel não houve diferenciação em seus valores de resistividade. Para as amostras com misturas no diesel DS20, as concentrações de adição de biodiesel acima de 1% mostraram iguais valores de resistividade.

c) Diagrama de Z'' versus $\log(f)$

O diagrama da impedância imaginária pela frequência foi caracterizado pela existência de um pico onde o ponto máximo da impedância imaginária representa a transição entre o comportamento resistivo e capacitativo do material. A resistividade do material é calculada usando a equação 13:

$$\rho = 2 \times Z''_{\max} \quad (13)$$

O gráfico da Figura 46 mostra que a frequência onde ocorreu o ponto de inflexão praticamente não sofreu alteração em relação às amostras, assim como a diferença de formato e tamanho do pico mostra um modelo de relaxação diferente para cada amostra, dependente do caráter intrínseco das propriedades do material.

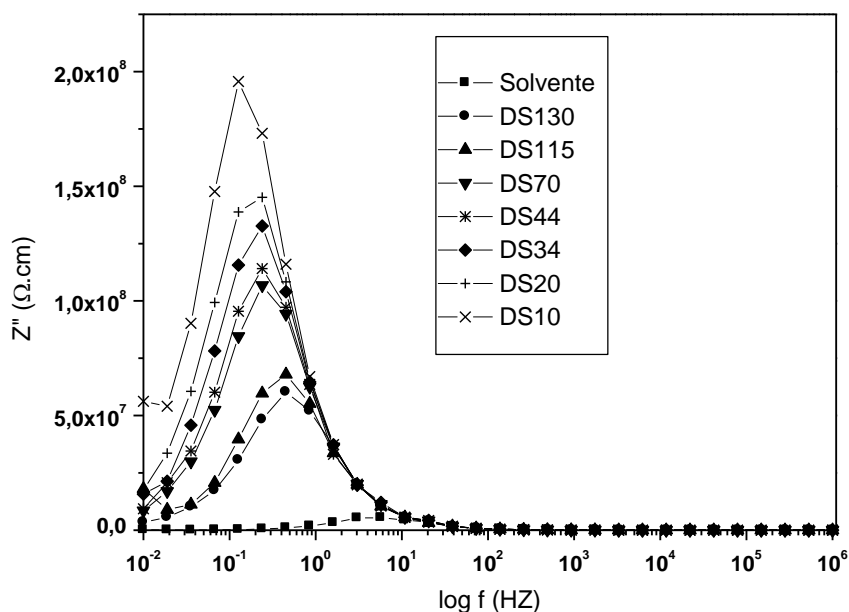


Figura 46 – Diagrama da impedância imaginária (Z'') pelo $\log(f)$ para as amostras de diesel DS10, DS130 e suas misturas

4.2.4. Relação da lubricidade com as propriedades químicas e elétricas do diesel, biodiesel e suas misturas

O item 4.2.1 levanta os parâmetros importantes de caracterização das amostras de diesel DS10, DS130 e suas misturas incluindo seus valores de lubricidade. A concentração de enxofre apresentou uma variação linear de 10 ppm a 130 ppm. A mesma tendência linear foi observada com os valores de concentração de nitrogênio, densidade e viscosidade (referente às tabelas 15 e 16). Porém, a lubricidade não apresentou um comportamento linear com a composição das misturas. A Figura 47 mostra o perfil da capacidade lubrificante do diesel conforme a composição da mistura em termos de DS10 e DS130.

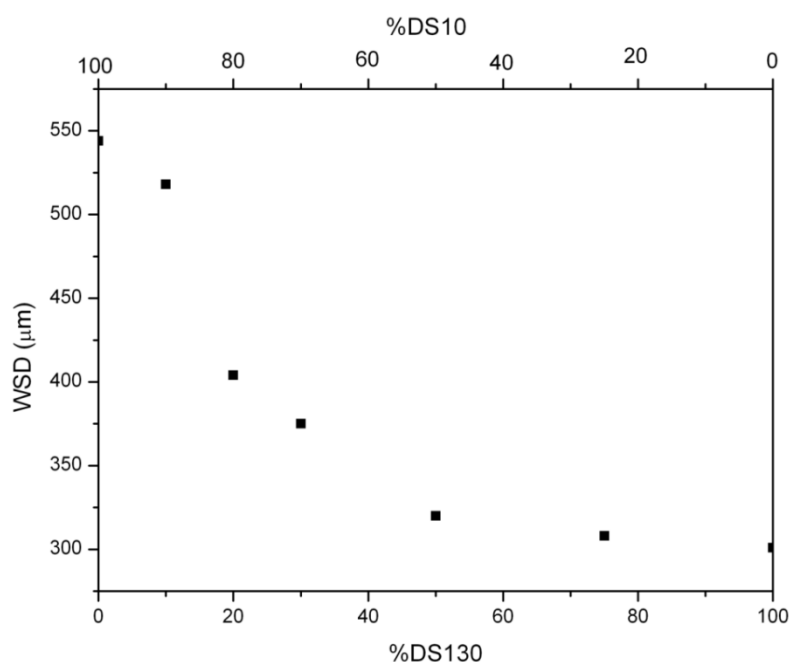


Figura 47 – Perfil da variação do diâmetro de desgaste (WSD) conforme a composição da mistura DS130 e DS10

A Figura 48 mostra o perfil da variação da lubricidade em função do percentual de enxofre presente para amostras de diesel, biodiesel e suas blends. O diesel passa a perder significativamente o seu caráter lubrificante em concentrações abaixo de 50 ppm de enxofre. Concentrações de enxofre na faixa de 70 a 130 ppm

não provocaram ganho significativo na lubricidade da amostra. Considerando as amostras com misturas de biodiesel, adições de 1% de biodiesel reduziram de 500 para 300 μm o diâmetro de desgaste na análise de lubricidade, sem alteração significativa na concentração de enxofre da amostra.

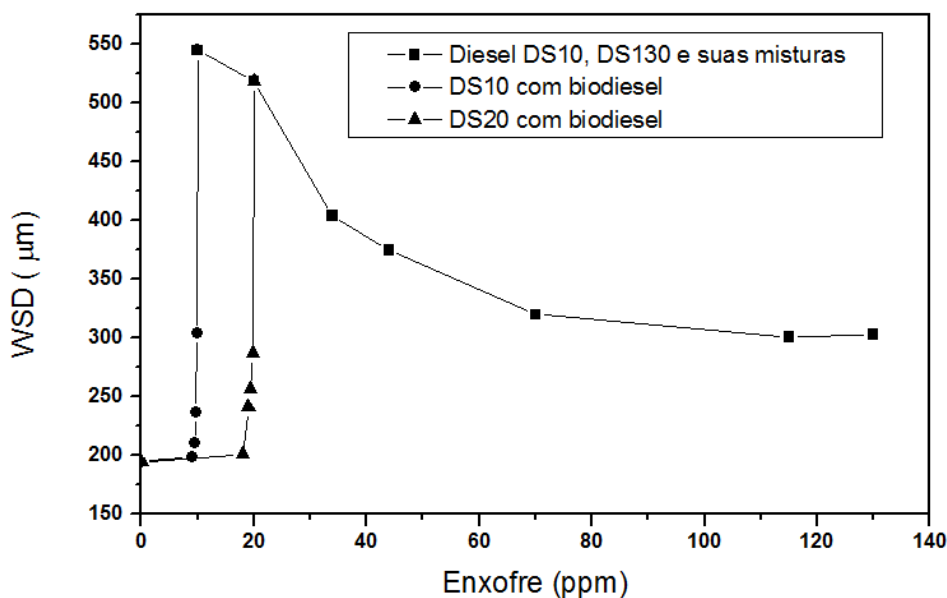


Figura 48 – Perfil da variação do diâmetro de desgaste (WSD) conforme a concentração de enxofre presente na amostra

O efeito da adição de biodiesel sobre a lubricidade dos diesel DS10 e DS20 pode ser visto também no gráfico da Figura 49. O valor de WSD decresce significativamente de 544 μm para 304 μm com adição de 1% de biodiesel. Quantidade esta suficiente para aceitação do diesel, visto que a exigência ANP é de no máximo 520 μm . O mesmo decréscimo significativo foi acompanhado para a adição de 1% de biodiesel no diesel DS20, fazendo seu diâmetro de desgaste baixar de 520 μm para 287 μm . Valores de adição de biodiesel acima de 3% não apresentaram um decréscimo significativo no valor de WSD. Isto se deve ao fato de ocorrer a formação do regime de lubrificação por camada limite, onde a fricção e o desgaste do metal estão relacionados à natureza do agente aditivo de lubricidade. Depois de formado o tribofilme responsável pela proteção do metal, a adição de maior quantidade de aditivo, neste caso biodiesel, não acresce mais na diminuição do diâmetro de desgaste. Os valores obtidos estão de acordo com os valores encontrados na literatura, como por exemplo, os obtidos por Wadumesthrige *et al.*

(2009), onde os autores citam que valores acima de 2% de adição de biodiesel não trouxeram diminuição significativa no diâmetro de desgaste. Assim como os valores obtidos por Muñoz *et al.* (2011) que mostram que a adição de 100 ppm de biodiesel proveniente de resíduos agroalimentares provocou uma diminuição no diâmetro de desgaste de 597 para 338 μm e que adições de 5 e 10% de biodiesel apresentam valores de WSD similares ao diesel petroquímico.

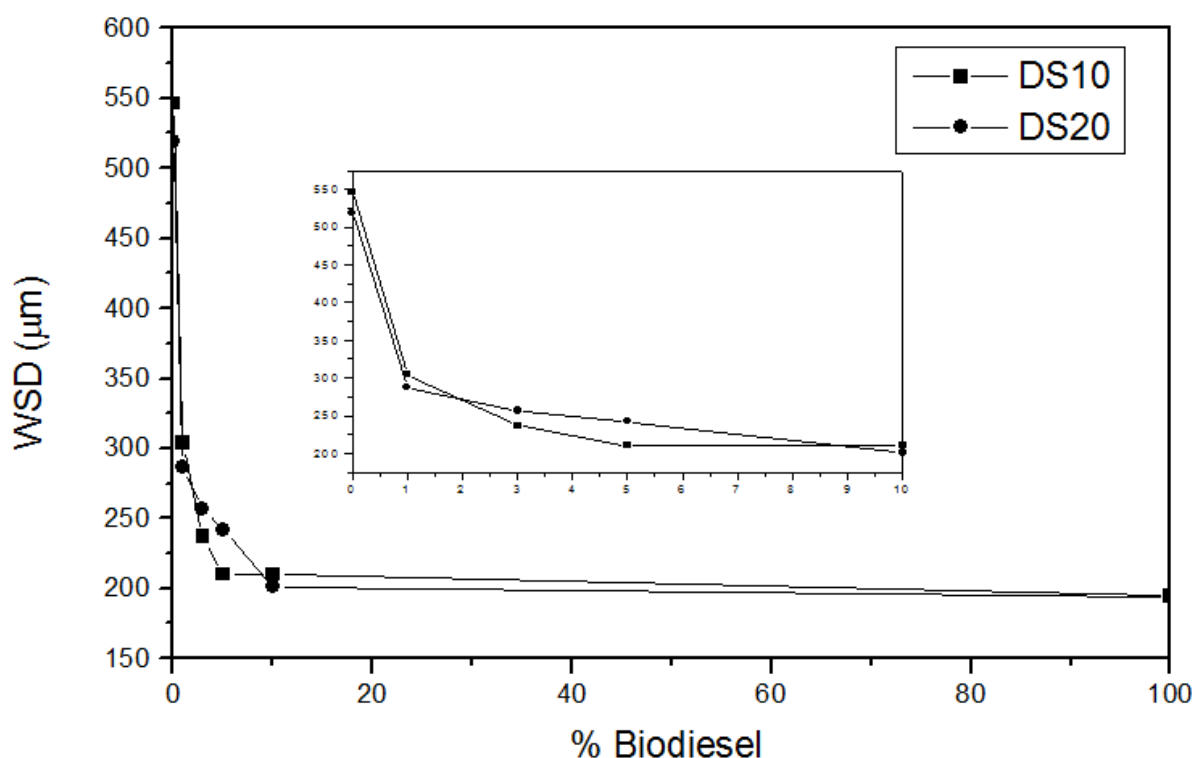


Figura 49 – Perfil do efeito sobre o diâmetro de desgaste WSD da adição de biodiesel no diesel DS10 e DS20

O perfil da lubricidade em função do teor de triaromáticos presente nas amostras de diesel DS10, DS130 e suas misturas pode ser visto no gráfico da Figura 50. Teores de triaromáticos abaixo de aproximadamente 0.35% passam a provocar um acréscimo drástico no WSD do diesel. A faixa de concentração entre 0.35 e 0.47% já não provoca alterações significativas no valor da análise de WSD.

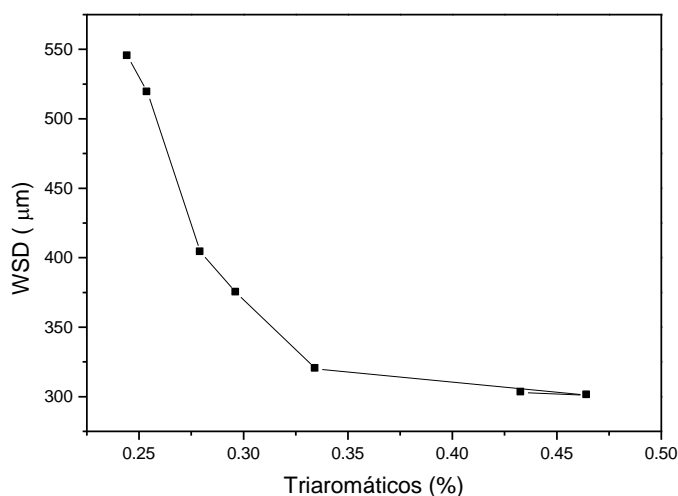


Figura 50 – Perfil do diâmetro de desgaste WSD versus teor de triaromáticos presente nas amostras de diesel DS10 e DS130 e suas misturas

A Figura 51 mostra a relação entre a lubricidade e a condutividade para as amostras de diesel DS10, DS130 e suas misturas calculadas pelos diagramas de Nyquist, Bode e Z'' versus $\log(f)$, baseados nos dados mostrados na tabela B do Apêndice. Os resultados mostram que os valores de condutividade calculados pelos três métodos são similares. Pode-se observar que o valor do diâmetro de desgaste diminui gradativamente com o aumento da condutividade, que por sua vez é influenciado pela composição das amostras. Valores maiores de diâmetros de desgaste ocorrem de forma mais acentuada em faixas de condutividade de até 4.5 nS/m. Na faixa de condutividade de 4.5 a 9 nS/m não houve variação significativa no WSD.

A Figura 52 apresenta a relação entre a resistividade calculada pelos 3 métodos em função pelo inverso do diâmetro de desgaste WSD^{-1} . Esses parâmetros mostram uma boa correlação linear, podendo ser utilizados para a determinação indireta da lubricidade.

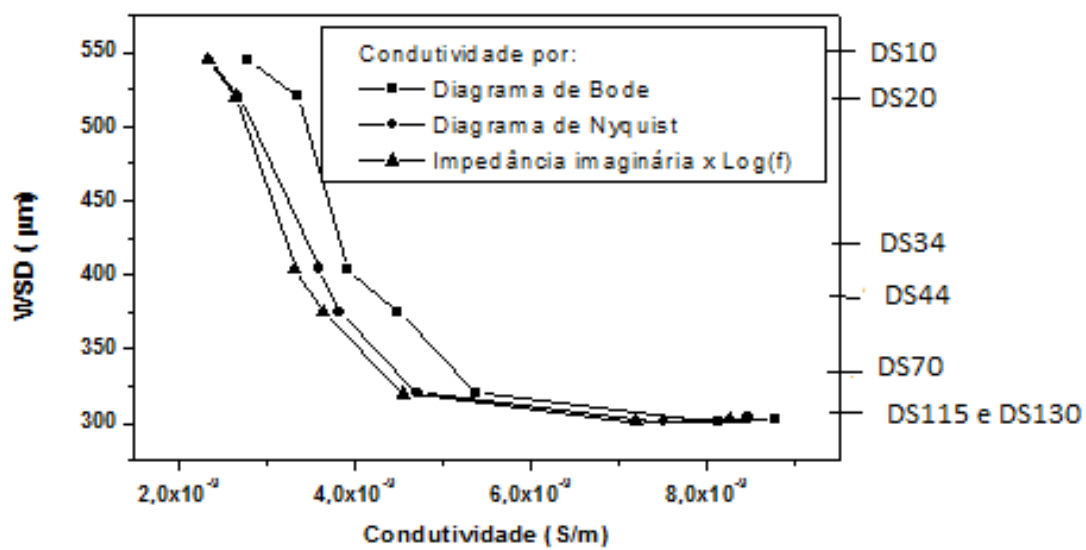


Figura 51 - Perfil da variação do diâmetro de desgaste (WSD) pela condutividade em amostras de diesel DS10 e DS130 e suas misturas

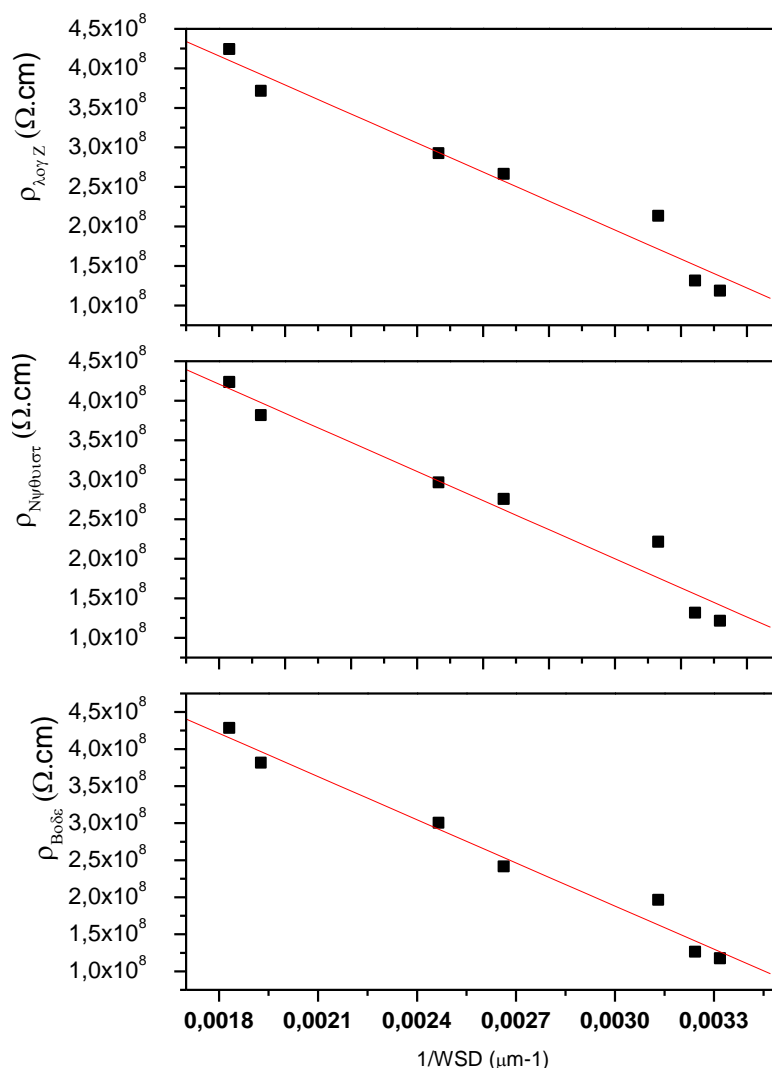


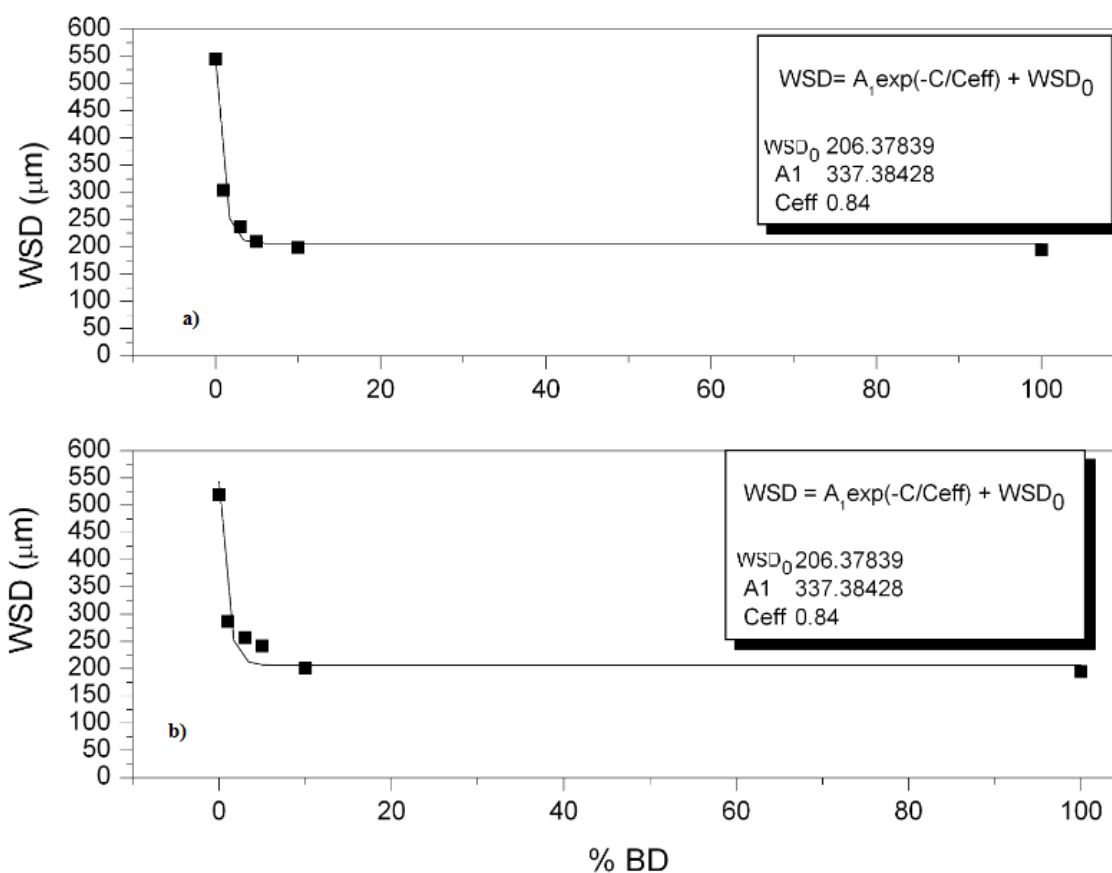
Figura 52 – Resistividade determinada por Bode, Nyquist e Z'' x log(f) como função de WSD⁻¹

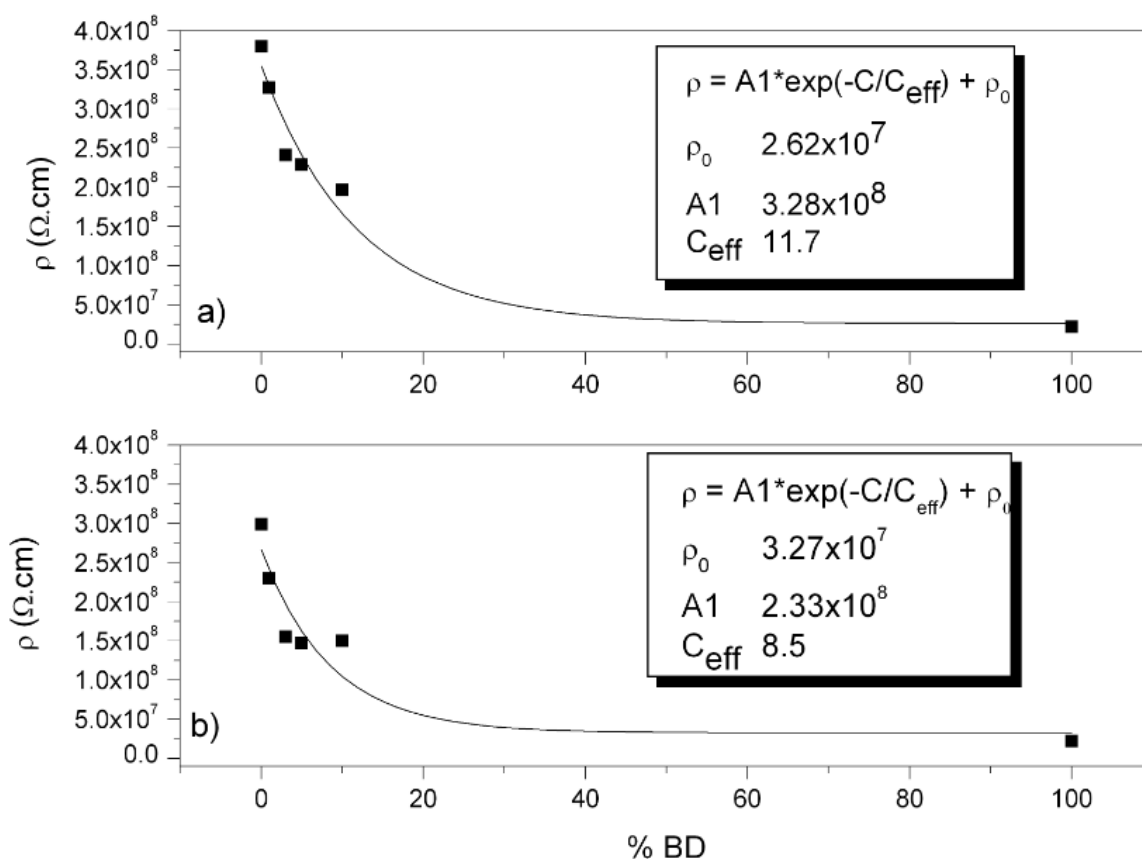
De forma a estudar a lubricidade e a resistividade em função do teor de biodiesel presente na amostra, os dados foram correlacionados utilizando uma função exponencial de primeira ordem, conforme mostra a Figura 53. Para os dados de resistividade, devido à similaridade entre os métodos, foram utilizados os valores obtidos pelo método de Nyquist. A equação utilizada está representada na equação 14.

$$Y = A_0 + A_1 \exp(-C/C_{\text{eff}}) \quad (14)$$

Onde A₀ corresponde à lubricidade ou condutividade do biodiesel, A₁ corresponde à diferença nas propriedades do diesel e biodiesel puro e C_{eff} indica a concentração de biodiesel capaz de reduzir efetivamente (A₁/e), ou seja, a resistividade ou lubricidade

da amostra a valores próximos do biodiesel. Os valores de A_0 , C_{eff} e A_1 estão presentes nos gráficos da Figura 53. Os resultados mostram que a lubricidade e a resistividade apresentam comportamento exponencial, mas as equações específicas não apresentaram mesmos parâmetros. No caso da lubricidade (WSD Figura 53) o parâmetro C_{eff} , que é relacionado com o decaimento da função exponencial, apresenta valores $C_{eff}=0,84$ para os dois tipos de diesel estudados. Da mesma forma o valor de A_0 , apresentado como WSD_0 , é $A_0=206,4$. Este fato é racional uma vez que quem define o comportamento é o biodiesel usado. Assim obtivemos que às blendas diesel x biodiesel (DS10 e DS20) não apresentaram significativa diferença. Observando os gráficos relativos à resistividade observa-se que a descrição exponencial apresenta os seguintes parâmetros: para o DS10 $C_{eff}=11,7$ e para o DS20 $C_{eff}=8,1$, apresentam diferentes valores do parâmetro A_1 e A_0 (demostrado como ρ_0). Desta forma, a pequena diferença das blendas de DS10 para DS20 com BD não é diferenciável na técnica de HFRR, mas apresentam-se diferente nas medidas de espectroscopia de impedância.





53 – Relação exponencial obtida da lubrificidade e resistividade pela adição de biodiesel para as amostras de a) DS10 e b) DS20

4.3. Dados experimentais da Influência da temperatura sobre a condutividade

A condutividade dos hidrocarbonetos varia conforme a temperatura devido principalmente a alterações na mobilidade das espécies químicas condutoras. Segundo a ASTM D2624 (Condutividade Elétrica de Combustíveis de Aviação e Destilados) a relação fundamental entre a condutividade e a temperatura possui uma relação semi-log, conforme mostrado na equação 15:

$$\text{Log}_{10}\sigma_{T1} = n(T1 - T2) + \text{Log}_{10}\sigma_{T2} \quad (15)$$

sendo σ_{T1} e σ_{T2} as condutividades às temperaturas $T1$ e $T2$ e n o coeficiente

temperatura-condutividade em unidades °C⁻¹ ou °F⁻¹. Ainda segundo a ASTM D2624, estudos mostram que a relação semi-log nem sempre é linear ao longo de uma vasta faixa de temperatura. Caso seja necessário trabalhar em regiões de temperaturas muito altas ou muito baixas, coeficientes n diferenciados deverão ser calculados.

O valor de n foi calculado através de reorganização da equação 15 obtendo-se a equação 16.

$$n = \frac{(\text{Log}_{10}K_{T1} - \text{Log}_{10}K_{T2})}{(T1 - T2)} \quad (16)$$

A variação de temperatura utilizada foi aquela em que há probabilidade de encontrar-se a amostra no laboratório durante a realização dos ensaios. Os valores de temperatura utilizados para o cálculo foram de T1 = 18°C e T2 = 33°C obtendo, respectivamente, valores de condutividade de 10 e 17 pS/m. O valor de n obtido foi 0.014585 °C⁻¹.

4.4. Influência da água sobre a condutividade

A fim de testar a influência da quantidade de água dissolvida presente no diesel sobre a condutividade, foi avaliada a correlação entre a água dissolvida analisada através de Karl Fischer e a condutividade. Os ensaios consistiram na contaminação com água de uma amostra de diesel. A contaminação foi feita por meio de adição de água e posterior turbilhonamento com um agitador por dois minutos em temperatura de 35°C.

Os resultados obtidos para diferentes concentrações de água e o valor de condutividade são mostrados na Figura 54. As linhas representam a faixa de repetibilidade do método segundo a ASTM D2624, onde, nesta faixa de trabalho, a reprodutibilidade é 1 pS/m. A faixa de condutividade utilizada para o ensaio foi de 12 a 13 pS/m à 20°C. Já os ensaios de Karl Fischer abrangeram uma faixa de 20 ppm

de água dissolvida inicial sendo adicionado até a concentração de 300 ppm de água.

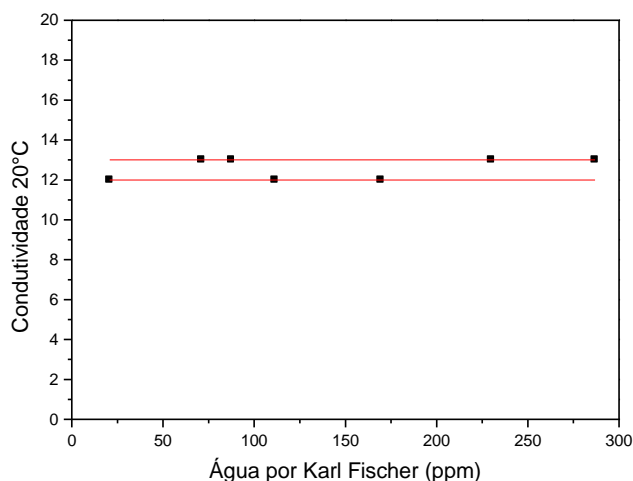


Figura 54 - Condutividade versus teor de água por Karl Fischer para uma amostra de diesel petroquímico produzido pela REFAP S/A (as linhas representam a reprodutibilidade do método e os pontos os resultados do teste realizado).

No gráfico obtido pode-se perceber que os resultados obtidos ficaram dentro da reprodutibilidade do método. Desta forma, considerando a precisão do aparelho utilizado não foi possível verificar a diferença de resultado na condutividade devido a influência da presença de água dissolvida.

4.5. Levantamento de uma base de dados de análises físico-químicas em diesel petroquímico S500 produzidos pela REFAP

Amostras de diesel S500 certificadas e amostras de acompanhamento de processo com baixo teor de enxofre foram investigadas através das seguintes análises físico-químicas: concentração de enxofre, condutividade, viscosidade, densidade, teor de aromáticos e lubricidade durante um período de aproximadamente quatro meses. Com o objetivo de verificar algum tipo de correlação com a lubricidade, cada propriedade foi correlacionada com a lubricidade através de regressões matemáticas, tendo os *outliers* (observações atípicas) sido

excluídos. O recurso matemático utilizado para as regressões foi o programa MATLAB 5.3 através do método dos mínimos quadrados. Os resultados analíticos das propriedades físico-químicas utilizadas nesta etapa do procedimento experimental estão na tabela C do apêndice.

4.5.1. Relação da lubricidade com o teor de enxofre

A relação entre a lubricidade e o teor de enxofre foi levantada e pode ser visualizada na Figura 55. O perfil da equação obtida com maior correlação é representado pela equação 17.

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 \quad (17)$$

O valor do coeficiente de determinação 0.8840 mostrou haver correlação entre as propriedades. Conforme aumenta o teor de enxofre, diminui o valor do diâmetro de desgaste. Em teores baixos de enxofre obtém-se a maior variabilidade da lubricidade. Concentrações de enxofre acima de 50 ppm já são suficientes para enquadrar o valor do diâmetro de desgaste de 520 μm estipulado pela legislação brasileira .

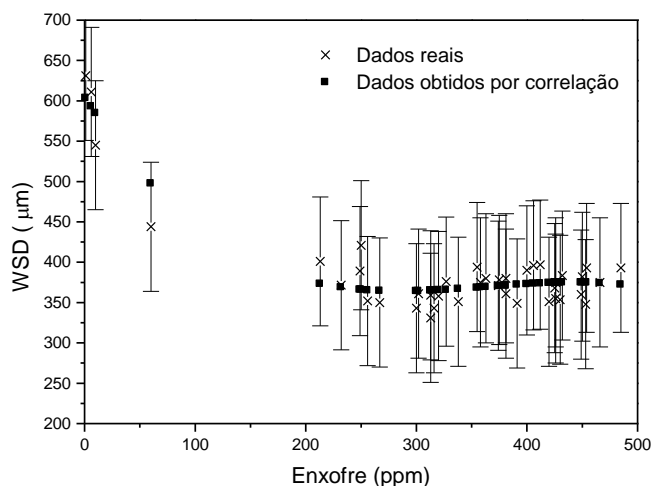


Figura 55 - Correlação entre o diâmetro de desgaste WSD e o teor de enxofre

O gráfico da Figura 55 mostra com o símbolo quadrado o valor obtido através da correlação e com o símbolo X os valores reais. Desta forma, é possível visualizar o perfil da correlação entre as propriedades.

A relação entre o teor de enxofre e lubricidade é bastante discutida dentro da comunidade científica. Alguns autores como Spikes *et al.* (1986) mostram que o teor de enxofre não provoca diminuição do diâmetro de desgaste em estudos realizados com acréscimos de compostos de enxofre ao diesel. Os compostos utilizados para o teste pelo autor foram dibenzildissulfeto, benzil mercaptano e tiofeno. Outros autores mostram que comparando compostos com SH, NH₂ e OH, o enxofre possui menor influência no diâmetro de desgaste que o nitrogênio e o oxigênio (WADUMESTHRIGE *et al.*, 2009). Os resultados obtidos pelo autor foram feitos comparando a adição de compostos puros a uma mesma amostra. Observa-se que a correlação obtida pelo presente trabalho possui duas áreas definidas, uma entre teores de 0 até 200 ppm de enxofre e a outra a cima de 200ppm, onde não há correlação. Provavelmente esta característica está relacionada também com outras propriedades de espécies polares que não foram isoladas, como teor de nitrogênio e oxigênio. Normalmente, o processo de hidrotratamento ao diminuir o teor de enxofre remove esses componentes juntos.

4.5.2. Relação da lubricidade com o teor de aromáticos

O teor de aromáticos foi analisado através de HPLC (High Performance Liquid Chromatography) onde foram identificados monoaromáticos, diaromáticos e triaromáticos. Os gráficos 56 e 57 mostram o perfil obtido para o teor de diaromáticos e triaromáticos pela lubricidade.

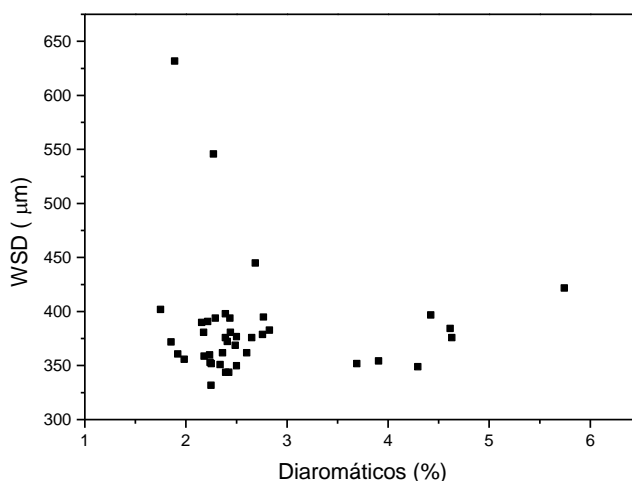


Figura 56 - Correlação do diâmetro de desgaste WSD pelo teor de diaromáticos

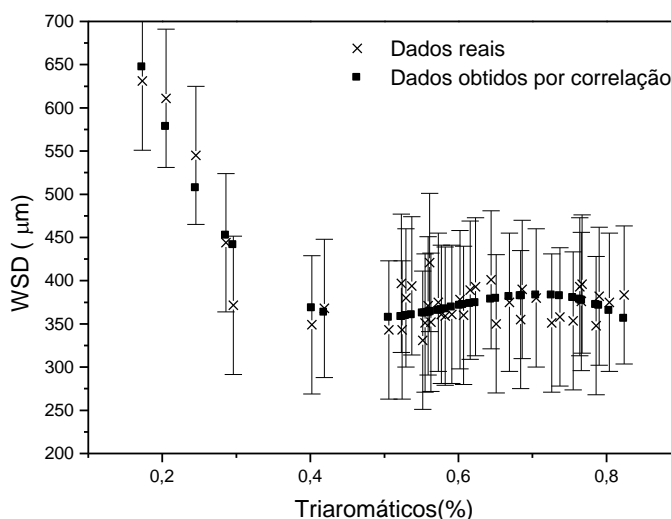


Figura 57 - Correlação do diâmetro de desgaste WSD pelo teor de triaromáticos

Os resultados mostram que os teores de mono e diaromáticos não apresentou correlação com a lubricidade. O valor do teor de triaromáticos apresentou correlação significativa, com coeficiente de determinação de 0.8530. O perfil obtido pode ser visualizado no gráfico da Figura 57, comparando-se os valores obtidos através da correlação com os valores reais. O melhor ajuste está representado pela equação 18.

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3e^{-x} \quad (18)$$

Os resultados mostram que quanto menor o teor de triaromáticos maior é a

diâmetro de desgaste produzido pelo diesel. Teores de triaromáticos acima de 0.3% resultaram em valores de diâmetros de desgastes dentro da legislação brasileira estipulada pela ANP.

Estudos realizados por Spikes *et al.* (1986) utilizando métodos de fracionamento cromatográfico já relatavam que as concentrações de hidrocarbonetos mono e diaromáticos apresentavam baixo efeito sobre o diâmetro de desgaste e que hidrocarbonetos com três ou mais cadeias aromáticas mostraram ter efeito significativo e serem grandes responsáveis em prover a lubricidade do diesel, mesmo em concentrações baixas. O estudo mostra a drástica redução no diâmetro de desgaste utilizando concentração de 1% do composto triaromático antraceno em hexadecano.

4.5.3. Relação da lubricidade com a viscosidade

A análise de viscosidade foi feita através da metodologia ASTM D445 e o seu perfil de correlação pode ser visto na Figura 58, onde foi obtido um coeficiente de determinação de apenas 0,2621.

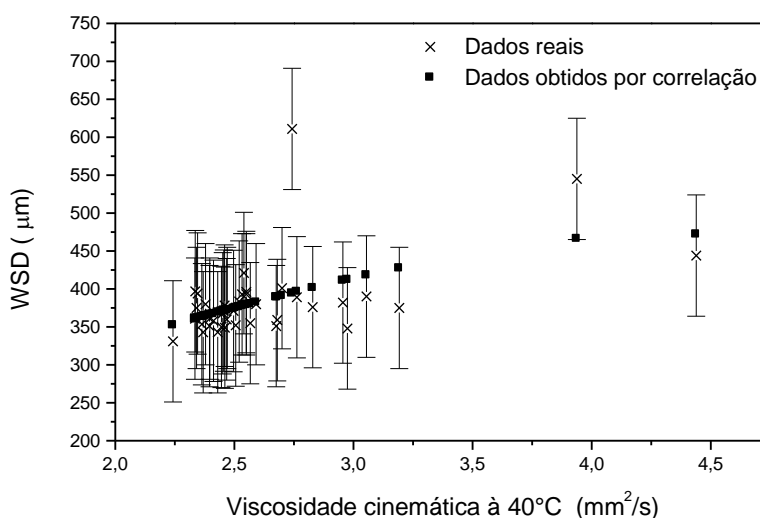


Figura 58 - Correlação do diâmetro de desgaste WSD pela viscosidade

A falta de correlação entre a viscosidade e a lubricidade medida pelo ensaio WSD 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 o contato entre as superfícies é pontual, na forma de uma

esfera contra uma superfície plana, impossibilitando o regime de lubrificação hidrodinâmico. Desta forma, a existência de componentes polares em maior ou menor quantidade explica a variação de lubricidade, e a viscosidade neste tipo de regime possui pouca influência.

4.5.4. Relação da lubricidade com a densidade

A relação da densidade com a lubricidade apresentou-se com grandes oscilações e baixo valor de correlação (0,3624). O gráfico da Figura 59 mostra a correlação obtida entre a lubricidade e a densidade. Conforme pode ser visto neste gráfico, em altos valores de desgaste WSD não houve correlação.

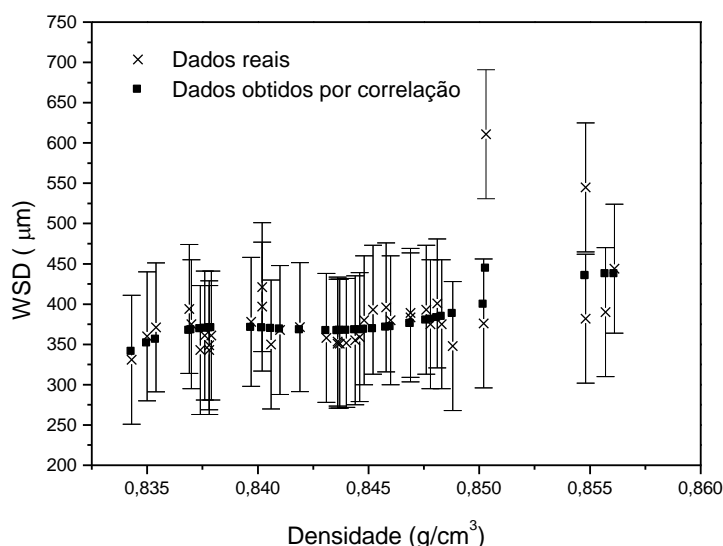


Figura 59 - Correlação do diâmetro de desgaste WSD pela densidade

4.5.5. Relação da lubricidade pela condutividade

Os valores de condutividade obtidos inicialmente foram corrigidos para a temperatura de 20°C, segundo relatado no item 4.3, e depois foram relacionados com a lubricidade, conforme mostra o gráfico da Figura 60. A correlação obtida foi significativa entre a lubricidade e a condutividade, com valores de coeficiente de determinação de 0.8679, assim como todos os valores calculados foram obtidos

dentro da faixa de reprodutibilidade do método.

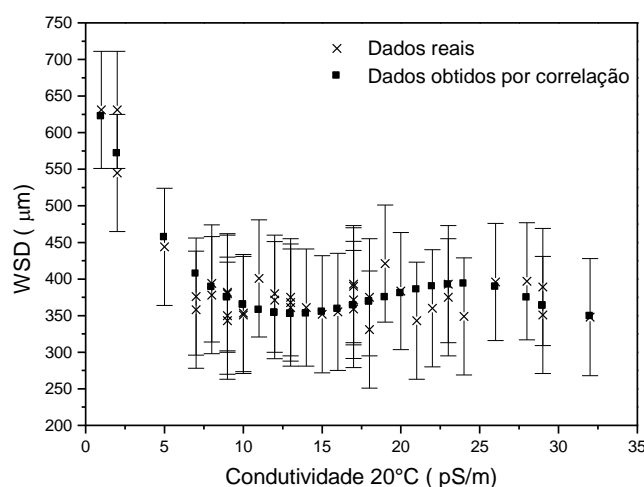


Figura 60 - Correlação do diâmetro de desgaste WSD pela condutividade

A relação obtida mostra que, quanto menor o valor de condutividade do diesel, maior o valor do diâmetro de desgaste produzido pelo ensaio de lubrificidade. Segundo Blythe (1979), a condutividade elétrica ocorre através do movimento de elétrons e íons onde carga, concentração e mobilidade são os principais fatores responsáveis. O autor cita que compostos com grandes cadeias carbônicas saturadas não possuem uma significativa condutividade elétrica. Porém, a presença de orbitais moleculares de simetria π , como os presentes em compostos insaturados e na formação dos anéis ressonantes em compostos aromáticos, causam uma sobreposição dos componentes atômicos, aumentando sua mobilidade eletrônica ao longo da cadeia carbônica. Considerando a concentração e mobilidade das referidas espécies, isto resulta em um aumento da condutividade elétrica. Outro fator importante é a presença de um heteroátomo fornecendo elétrons extras à cadeia (sítios vacantes) que geram um sistema complexo de transferência de cargas. Esse complexo de transferência de cargas pode levar à formação de radicais iônicos.

A equação que melhor ajustou a relação de condutividade e lubrificidade está representada na equação 19.

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4e^{-x} \quad (19)$$

Os resultados de perfil e valores encontrados vão de encontro aos dados de

literatura, como os obtidos por Korres *et al.* (2002). Neste estudo, os autores mostraram, depois de uma análise univariada de um modelo de redes neurais com variáveis de entrada incluindo diversas propriedades físico-químicas, que o parâmetro crítico a ser considerado é a condutividade.

4.5.6. Análises multivariadas

O resultado obtido com o estudo de cada propriedade físico-química apontou que existe correlação significativa da lubricidade apenas com a condutividade elétrica, a concentração de enxofre e o teor de triaromáticos presentes na amostra de diesel. Os dados da viscosidade, densidade, diaromáticos e monoaromáticos não apresentaram grau de correlação satisfatório com a lubricidade, assim não foram utilizados para o desenvolvimento do modelo. Outro fato observado é que a condutividade, a concentração de enxofre e o teor de triaromáticos apresentaram perfis bastante semelhantes quando correlacionados com a lubricidade.

Para a análise de regressão múltipla dos dados foi utilizado o método dos mínimos quadrados no programa MATLAB 5.3.

Os dados foram divididos em dois grupos, um para construção do modelo e outro para o teste. Para a construção do modelo, após remoção dos *outliers*, os dados foram agrupados em ordem crescente conforme o valor de lubricidade e a cada três valores um foi retirado para a realização do teste. Desta forma, foi obtido um grupo para a construção do modelo composto de 30 resultados e outro para o teste com 9 resultados.

Diversos testes matemáticos foram feitos com as variáveis selecionadas e concluiu-se que a utilização em um mesmo modelo da condutividade e do teor de triaromáticos, devido a sua similaridade de perfil, não mostrou aumento significativo no coeficiente de determinação. Assim como comprovou-se a necessidade da variável de concentração de enxofre no modelo. Desta forma, aplicando regressões multivariadas foram desenvolvidos dois modelos matemáticos, um utilizando os resultados de teor de enxofre e condutividade, e o outro os resultados do teor de enxofre e o percentual de triaromáticos.

4.5.6.1 Construção do modelo

a) Condutividade e concentração de enxofre

Para o primeiro modelo foram utilizados os resultados obtidos de teor de enxofre e de condutividade. A equação obtida para o modelo baseia-se na equação 20 e pode ser representada de forma matricial, como mostrado na equação 21.

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_2^2 + a_4e^{-x_1} \quad (20)$$

$$\begin{pmatrix} y_{1\text{modelo}} \\ y_{2\text{modelo}} \\ \vdots \\ y_{30\text{modelo}} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{1,1} & x_{2,1} & x_{2,1}^2 & e^{-x_{1,1}} \\ 1 & x_{1,2} & x_{2,2} & x_{2,2}^2 & e^{-x_{1,2}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{1,30} & x_{2,30} & x_{2,30}^2 & e^{-x_{1,30}} \end{bmatrix} x \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} \quad (21)$$

onde: x_1 é a variável de entrada relacionada à condutividade e x_2 a variável relacionada à concentração de enxofre. Os valores obtidos para os parâmetros são representados através da matriz mostrada na equação 22.

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 597.1020 \\ -2.2597 \\ -1.2233 \\ 0.0018 \\ 0.0021 \end{pmatrix} \quad (22)$$

Este modelo resultou em um valor de coeficiente de determinação de 0,8947.

O gráfico mostrado na Figura 61 representa a relação entre o valor obtido através do modelo e o valor real para os dados de construção do modelo.

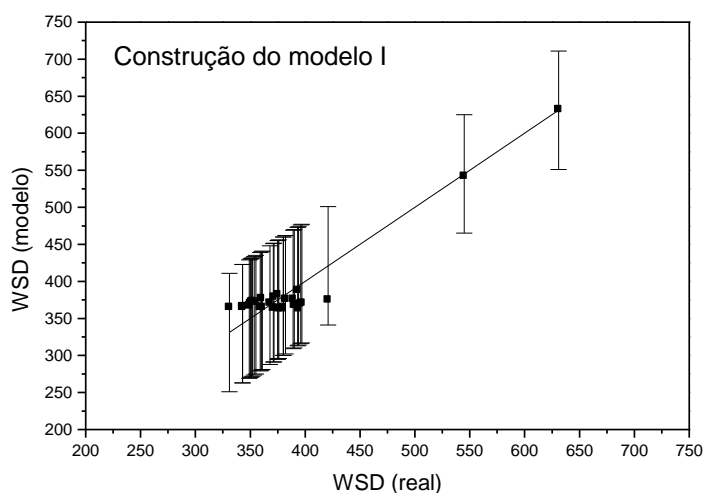


Figura 61 – Correlação obtida através do 1º modelo para os dados de construção do modelo

b) Teor de triaromáticos e concentração de enxofre

Para o segundo modelo foram utilizados os valores de teor de triaromáticos e concentração de enxofre para a construção do modelo. O perfil da equação obtida para o segundo modelo é o mesmo obtido para o primeiro modelo, representado pela equação 23.

$$y = a_5 + a_6x_3 + a_7x_2 + a_8x_2^2 + a_9e^{-x_3} \quad (23)$$

onde: x_3 é a variável de entrada relacionada ao teor de triaromáticos e x_2 a variável relacionada à concentração de enxofre. Os valores obtidos para os parâmetros são representados através da matriz mostrada na equação 24.

$$\begin{pmatrix} a_5 \\ a_6 \\ a_7 \\ a_8 \\ a_9 \end{pmatrix} = 10^4 x \begin{pmatrix} -3.3356 \\ 3.2264 \\ -0.0001 \\ 0.0000 \\ 3.3978 \end{pmatrix} \quad (24)$$

Este modelo resultou em um valor de coeficiente de determinação de 0,8658. O gráfico mostrado na Figura 62 representa a relação entre o valor obtido através do modelo e o valor real para os dados de construção do modelo.

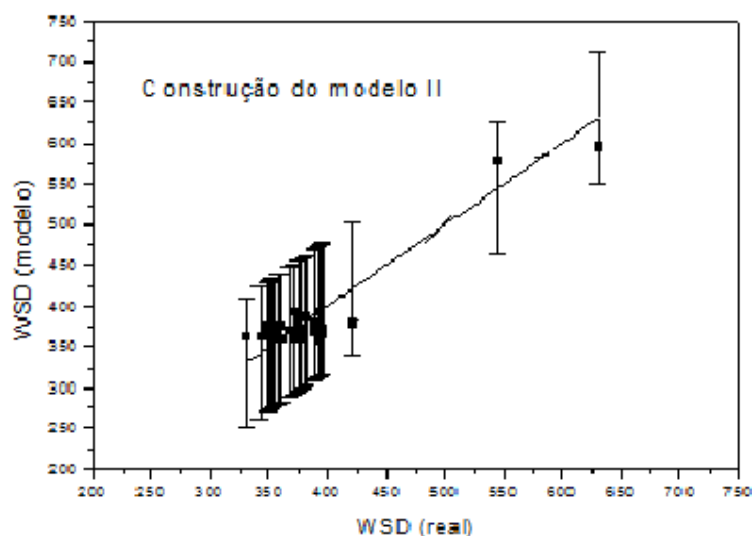


Figura 62 – Correlação obtida através do 2º modelo para os dados de construção do modelo

4.5.6.2. Teste e validação dos modelos

Para teste e validação do modelo foi utilizado o método determinístico chamado de *y-rank*. Neste tipo de método, os resultados são colocados em ordem crescente através da variável de saída *y* e os resultados são divididos em intervalos pré-determinados.

Para o teste do modelo, os parâmetros obtidos na construção do modelo foram testados com os dados selecionados para o teste, conforme a matriz presente na equação 25.

$$\begin{pmatrix} y_{1teste} \\ y_{2teste} \\ \vdots \\ y_{9teste} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{1,1} & x_{2,1} & x_{2,1}^2 & e^{-x_{1,1}} \\ 1 & x_{1,2} & x_{2,2} & x_{2,2}^2 & e^{-x_{1,2}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{1,9} & x_{2,9} & x_{2,9}^2 & e^{-x_{1,9}} \end{bmatrix} x \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} \quad (25)$$

O modelo I resultou em um valor de coeficiente de determinação de 0,9882 para a validação do modelo. A correlação obtida para o teste do modelo II apresentou valor de 0,9886. A Figura 63 mostra os gráficos obtidos para cada modelo da relação entre o valor obtido através do modelo e o valor real para os dados de validação do modelo.

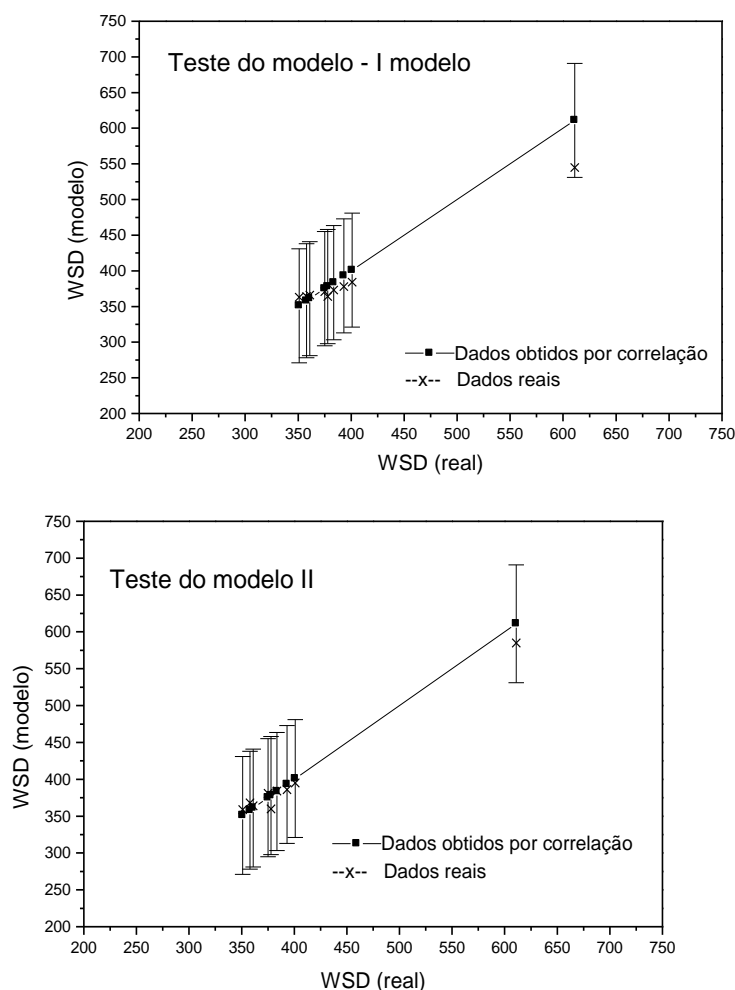


Figura 63 – Correlação obtida através dos modelos para os dados de validação do modelo

O elevado grau do coeficiente de determinação, em ambos os modelos, é de caráter intrínseco das propriedades avaliadas do material e da qualidade da metodologia utilizada. Em ambos os modelos, todos os resultados ficaram dentro da reprodutibilidade do método da ASTM D6079, quando comparados os resultados feitos pelo método e os calculados pelo modelo. Testes ANOVA (one way) mostram para um grau de confiança de 99% que os resultados reais e os calculados são significativamente iguais. Desta forma, os modelos obtidos apresentam um erro de apenas 1% ao considerar-se o resultado calculado com o resultado experimental. Os valores experimentais obtidos pela ASTM D6079 e os calculados através de do MATLAB 5.3 em relação à média, desvio padrão, máximos e mínimos em ambos os modelos demonstram confiabilidade da ordem de 99%.

Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sobre as propriedades físico-químicas e dielétricas do diesel petroquímico, biodiesel e suas blends de forma a correlacioná-las com a lubricidade. Basicamente, o trabalho foi dividido em uma etapa preliminar e a parte experimental em duas etapas. A etapa preliminar consistiu de um levantamento das propriedades de certificação de diesel S500, em um banco de dados pré-existente da REFAP S/A, e o estudo de sua relação com a lubricidade, assim como um breve estudo da influência das etapas do processo de refino sobre a lubricidade. A primeira etapa da parte experimental contou com testes de utilização de um solvente com grupos polares para aumentar a resposta dielétrica do material e a utilização da técnica de espectroscopia de impedância para levantamento das propriedades dielétricas e processos de relaxação das amostras preparadas com misturas de diesel e biodiesel. Por fim, foi feito o estudo da correlação de propriedades físico-químicas com a lubricidade e o levantamento de dois modelos quimiométricos para prever o valor da lubricidade do diesel petroquímico. Logo, será desta forma que as conclusões serão apresentadas.

- Os dados iniciais mostram que a escolha de uma amostra adequada é fundamental para o prosseguimento do trabalho. Fatores como a presença de cargas de instáveis provindos do coque (GOM e GOL) e LCO influenciam no resultado, servindo como aditivo melhorador de lubricidade. A falta de correlação observada no levantamento de dados da REFAP sobre a análise de lubricidade com as propriedades de certificação estudadas pode estar relacionada a pouca variabilidade nos valores de lubricidade. Esta pouca variabilidade está relacionada

justamente à presença destes instáveis. A escolha de amostras sem correntes de instáveis pode conferir uma maior variabilidade nos resultados da análise de lubricidade necessária para a construção de um modelo matemático confiável.

- Para os resultados de espectroscopia de impedância de misturas de diesel de alta e baixa lubricidade e biodiesel observou-se:
 - A utilização de um solvente (80% de tolueno e 20% de álcool isopropílico) 1:1vol. com as amostras tornou possível a sua diferenciação e a formação de um arco capacitivo completo.
 - As resistividades calculadas a partir dos diagramas de Nyquist, Bode ou $\log Z''$ versus $\log (f)$ apresentaram resultados semelhantes.
 - A presença de um único semicírculo no diagrama de Nyquist indica a presença de um único processo de relaxação na faixa de frequência investigada ou diferentes processos com a mesma constante de tempo.
 - Não houve diferenciação em relação à capacitância entre as amostras estudadas.
 - Obteve-se uma boa correlação linear entre a resistividade e a lubricidade em termos de WSD^{-1} para as amostras com diesel.
 - O acréscimo de biodiesel foi mais eficiente como aditivo de lubricidade em valores de adição de até 1%. Valores adicionais acima de 3% não apresentaram alterações significativas no valor da lubricidade.
 - A relação entre lubricidade e resistividade com o percentual de biodiesel acrescentado nas blendas com diesel descrevem um comportamento de decaimento exponencial.
 - O estudo demonstra que a resistividade elétrica obtida através da técnica de espectroscopia de impedância pode ser relacionada com lubricidade do diesel. A vantagem da utilização de EIE em relação à ASTM D6079 é o menor tempo de análise, menor custo, tanto analítico quanto de equipamentos, e o fato de poder viabilizar a análise on-line.
- Para os resultados de propriedades físico-químicas de diesel certificados e amostras de acompanhamento de processo observou-se que:
 - Apresentaram correlação com a lubricidade apenas as propriedades

concentração de enxofre, teor de triaromáticos e condutividade. As propriedades de viscosidade, densidade, teor de monoaromáticos e diaromáticos não tiveram correlação satisfatória com a lubricidade.

- Os perfis de correlação entre as propriedades de teor de triaromáticos e condutividade são semelhantes, levando à construção de dois modelos.
- Os resultados obtidos demonstram que é possível a elaboração de um modelo quimiométrico para prever a lubricidade do diesel petroquímico através de metodologias já consagradas e aceitas pela ANP e presentes na certificação do combustível.

Analisando-se em conjunto todos os resultados obtidos ao longo do trabalho percebe-se que a lubricidade não está correlacionada a propriedades físicas como viscosidade e densidade e sim à composição química e às propriedades elétricas do combustível, as quais se referem a compostos com caráter polar permanente.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade a esta linha de pesquisa, sugere-se como trabalhos futuros aprimoramento do modelo através da introdução de novos dados ao estudo, priorizando a faixa de lubricidade de altos valores de desgaste.

Outro tema interessante seria o estudo da utilização da técnica de espectroscopia de impedância para avaliar possíveis diferenciações dielétricas em amostras de biodiesel de diferentes origens, animais e vegetais. Percebe-se que o mercado de distribuição necessita de um meio fácil e rápido de identificar o tipo de biodiesel utilizado para a sua produção, assim como a origem do biodiesel utilizado em misturas com diesel.

O levantamento da correlação da lubricidade com a condutividade é um tema que teve início neste trabalho, e, atualmente, segue como um dos objetivos do grupo de pesquisadores do programa de pós graduação em engenharia química, CECOM e REFAP, podendo ser inserido em outros projetos, que visam por exemplo à produção de um meio on line de acompanhamento de lubricidade, ou ainda o uso de espectroscopia de impedância aplicada ao estudo dielétrico mais aprofundado de petróleo.

Referências Bibliográficas

- 1 ANASTOPOULOS, G. LOIS, E. ZANNIKOS, F. KALLIGEROS, S. KARONIS, D. **Impacto of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels.** Energy, v.30, p.415-426. 2005.
- 2 ANASTOPOULOS, G. LOIS, E. ZANNIKOS, F. KALLIGEROS, S. TEAS, C. **Influence of aceto acetic esters and di-carboxylic acid esters on diesel fuel Lubricity.** Tribology International, v.34, p.749-755. 2001.
- 3 ANDRADE, R. D. A. **Calor de combustão de blendas do tipo diesel/biodiesel e diesel/bio-óleo.** (Dissertação). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009. 91 p.
- 4 ASTM. **N Standard Teste Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection.** D4629: 5p 2010.
- 5 ASTM. **Standard Test Method for Determination of Aromatic Types in Middle Distillates – High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection.** D6591: 9p. 2006.
- 6 ASTM. **Standard Test Method for Electrical Conductivity of Aviation and Distillate Fuels.** D2624: 11p. 2009.
- 7 ASTM. **Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR).** D6079: 8p. 2011.
- 8 ASTM. **Standard Teste Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.** D4052: 8p. 2011.
- 9 ASTM. **Standard Teste Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence.** D5453: 10p. 2009.
- 10 ASTM. **Standard Teste Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration.** D6304: 6p. 2007.

- 11 ASTM. **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.** D4294: 9p. 2010.
- 12 ASTM. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.** D86: 27. 2011.
- 13 ASTM. **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of dynamic Viscosity).** D445: 13. 2011.
- 14 BELLUCCI, F. VALENTINO, M. MONETTA, T. NICODEMO, L. KENNY, J. NICOLAIS, L. MIJOVIC, J. **Impedance spectroscopy of reactive polymers.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v.32, p.2519-2527. 1994.
- 15 BLYTHE, A. R. **Electrical Properties of Polymers.** Cambridge: Cambridge university press, 1° ed. 1979.
- 16 CALLISTER Jr, W. D. **Materials Science and Engineering.** USA: John Wiley & Sons, 7° ed. 2007.
- 17 CAO, W. GERHARDT, R. **Calculation of various relaxation times and conductivity for a single dielectric relaxation process.** Solid State Ionics, v.42, p.213-221. 1990.
- 18 COLUCCI, Joe. PALMER, Francis. **Diesel fuel lubricity.** IFQC: International Fuel Quality Center Special Report. Houston: 10p. 2003.
- 19 CROCKETT, R. M. DERENDINGER, M. P. HUG, P. L. ROOS, S, **Wear and electrical resistance on diesel lubricated surfaces undergoing reciprocating sliding.** Tribologi Letters, v.16, n.3, p.187-194. 2004.
- 20 Diesel Fuels Technical Review. Chevron Products Company. 1998 .
- 21 EVDOKIMOV, I. N. LOSEV, A .P. **Electrical conductivity and dielectric properties of solid asphaltenes.** Energy & Fuels, v. 24, p. 3959–3969.2010.
- 22 FARAH, Marco Antônio. **Caracterização de Petróleo e seus Produtos.** Petróleo e Combustíveis, Petrobras. Salvador: 2007.
- 23 FOLGERO, K. **Broad-band dielectric spectroscopy of low-permittivity fluids using one measurement cell.** IEEE Trans. Instrum. Meas., v.47, p.881-855. 1998.
- 24 FUJIKAWA, T. KIMURA,H., KIRIYAMA, K., HAGIWARA, K. **Development of Ultra – Deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels.** Catalysis today, v.111, p.188-193. 2006.

- 25 GALLONE, G. LEVITA, J. MIJOVIC, S. ANDJELIC, S. ROLLA, P. A. **Anomalous trends in conductivity during epoxy-amine reactions.** *Polymer*, v.39, p.2095-2102. 1998.
- 26 GELLER, D. P. GOODRUM, J. W. **Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity.** *Fuel*, v. 83, p. 2351-2356. 2004
- 27 GERHARD, R. **Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity.** *Journal of physics chemistry solids*, v.55, n.12, p.1491-1506. 1994.
- 28 GOMES, Helineia Oliveira, OLIVEIRA FILHO, Joacy Ferreira. **Metodologia de Avaliação da Lubricidade de Óleo Diesel.** *Boletim Técnico, Petrobras*, n.48, p.37-52. Rio de Janeiro: 2005.
- 29 GOUAL, L. ABUDU, A. **Predicting the absorption of asphaltenes from their electrical conductivity.** *Energy Fuels* v.24, p. 469–474. 2010.
- 30 GOUAL, L. **Impedance spectroscopy of petroleum fluids at low frequency.** *Energy & fuels*, v.49, p.2090-2094. 2009.
- 31 GUAN, L. FENG, X. L. XIONG, G. XIE, J. A. **Application of dielectric spectroscopy for engine lubricating oil degradation monitoring.** *Sensors and Actuators A*, v.168, p.22–29. 2011.
- 32 JOAQUIM, Celso R. O. Verificação do Comportamento da Lubricidade do Óleo Diesel Veicular com Adição de Etanol. (Dissertação). Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. 103p.
- 33 KNOTHE, Gerhard. STAIDLEY, Kevin, R. **Lubricity of Componentes of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity.** *Energy e Fuels*, v.19, p. 1192-1200. 2005.
- 34 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.
- 35 Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/programa.html>, acessado em 04/03/2011.
- 36 LVOVICH, V. F. SMIECHOWSKI, M. F. **Non-linear impedance analysis of industrial lubricants.** *Electrochimica Acta*, v.53, p. 7375-7385. 2008.
- 37 LVOVICH, V. F., SMIECHOWSKI, M. F. **Impedance characterization of industrial lubricants.** *Electrochimica Acta*, v.51, p.1487-1496. 2006.
- 38 MANGION, M. B. M. WANG, M. JOHARI, G. P. **Relaxations in thermosets.**

- XIII. Effects of post-cure and aging on the sub- Tg relaxations of nonstoichiometric epoxide-based thermosets.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v.30, p. 445-453. 1992.
- 39 MAZZINI, L. A. **Biodiesel.** Curso de Extensão Utilização e Obtenção de Biocombustíveis. Canoas: Universidade Luterana do Brasil. 2009.
- 40 MIJOVIC, J. BELLUCCI, F. NICOLAIS, L. J. **Impedance spectroscopy of reactive polymers.** Electrochem. Soc., v.142, p. 1176-1182. 1995.
- 41 MIJOVIC, J. YEE, C. F. W. **Use of complex impedance to monitor the progress of reactions in epoxy/amine model systems.** Macromolecules, v.27, p.7287-7293. 1994.
- 42 MOORE, Desmond F. **Principles and applications of tribology.** Oxford: Pergamon press, 1° ed. 1975. 388p.
- 43 MUÑOZ, M. MORENO, F. MONNÉ, C. MOREA, J. TERRADILLOS, J. **Biodiesel improves lubricity of new low sulphur diesel fuels.** Renewable Energy, v.36, p. 2918-2924.2011
- 44 NICOLAU, A. NUCCI, A. M. 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
- 45 NICOLAU, A. Propriedades dielétricas de sistemas epóxi-anidrido com diferentes composições. (Dissertação). PPGQ: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. 83p.
- 46 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.
- 47 NUCCI, A. M.. Estudo das propriedades dielétricas de sistema epóxi-anidrido. (tese). Junho de 2005, tese de doutorado. PPGQ: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. 98p.
- 48 PARKASH, Surinder. **Refining Processes Handbook.** Elsevier: Burlington. 2003
- 49 Portal do Biodiesel; disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/cnpe-aprova-aumento-4-mistura-biodiesel-23-06-09.htm>. Acessado em 07/04/2011.

- 50 PRIETO, L. E. G., SORICHETTI, P. A., ROMANO, S. D. **Electric properties of biodiesel in the range from 20 Hz to 20 MHz. Comparison with fossil fuel.** *International journal of hydrogen energy*, v.33, p.3531-3537. 2008.
- 51 PróAlcool - Programa Brasileiro de Álcool; disponível em: <http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool.htm>. Acessado em 07/04/2011.
- 52 PROFITO, F. J.. Modelagem Unidimensional do Regime misto de lubrificação aplicada a superfícies texturizadas.(Dissertação). Departamento de Engenharia mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 193p.
- 53 Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel; disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/programa.html>, acessado em 23/02/2011.
- 54 RESOLUÇÃO ANP Nº 4, DE 2.2.2010 - DOU 3.2.2010 – RETIFICADA DOU 22.2.2010; disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=41828&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebu st=1328218412418>. Acessado em 04/03/2011
- 55 ROCHA, M. I. Curso básico de diesel, CENPES/Petrobrás. 2005.
- 56 SAMIOS, D. PEDROTTI, F. NICOLAU, A. REIZNAUTT, Q.B. MARTINI, D.D. DALCIN, F.M. **A Transesterification Double Step Process – TDSP for Biodiesel Preparation from Fatty Acids Triglycerides.** *Fuel processing technology*, v.90, p.599-605. 2009.
- 57 SANTOS, A. P. B. PINTO, A. C. **Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo.** *Química nova*, v. 31, n.1, 5p. 2009.
- 58 SILVA, F. A. P. **Tribologia. Noções Gerais.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1ed. 1985.
- 59 STACHOWIAK, G. W. BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology.** Oxford: Butterworth-Heinemann. 2001, 744p.
- 60 STANISLAUS, A. MARAFI, A. MOHAN, S. R. **Recent advances in the Science and Technology of Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD) Production.** *Catalysis Today*, v.153, p.1- 68. 2010.
- 61 SUAREZ, P. A. Z. MOSER, B. R. SHARMA, B. K. ERHAN, S. Z. **Comparing the lubricity of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholysis of soybean oil and their blends with petroleum diesel.** *Fuel*, v.88, p. 1143–1147. 2008.
- 62 TJOMSLAND, T. HILLAND, J. CHRISTY, A. A. SJSBLOM, J. RIIS, M. FRIISE, T. FOLGERE, K. **Comparison of infrared and impedance spectra of petroleum fractions.** *Fuel*, v.75, p.322-332. 1996.
- 63 Tribology series. **Lubricants and Special Fluids.** V. 23, p.1-8. 1992.

- 64 ULRICH, C. PETERSSON, H. SUNDGREN, H. BJÖREFORS, F. KRANTZ-RÜLCKER, C. **Simultaneous estimation of soot and diesel contamination in engine oil using electrochemical impedance spectroscopy.** Sensors and Actuators B, v.127, p.613–618. 2007.
- 65 WADUMESTHRIGE, K.; ARA, M.; SALLEY, O. S.; SIMON, K. Y. **Investigation of Lubricity Characteristics og Biodiesel in Petroleum and Synthetic Fuel.** Energy e Fuels, v. 23, p. 2229-22344. 2009.
- 66 ZENG, H. SONG, Y. JOHNSON, D. L. MULLINS, O. C. **Critical nanoaggregate concentration of asphaltenes by direct-current (DC) electrical conductivity.** Energy & Fuels, V.23, p.1201–1208. 2009.
- 67 ZUO, D. LI, D. NIE, H. SHI, Y. LACROIX, M. VRINAT. **Acid-base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions.** Journal of molecular catalysis, v.211, p.179-189. 2004.

Anexos

Especificação Geral de Diesel Petroquímico e Biodiesel segundo ANP

Óleo Diesel automotivo rodoviário metropolitano (S500)

Característica (a)	Unidade	Limite		Método	
		Mínimo	Máximo	ABNT	ASTM
Aparência					
Aspecto (b)		Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
Cor (b)		-	-		
Cor ASTM (g)		-	3,0	14483	D1500/ D6045
Composição					
Enxofre total	mg/ kg	-	500	14533	D2622/ D5453/ D4294/ D7039/ D7212
Volatilidade					
Destilação	°C			9619	D86
10% vol., recuperados		Anotar	Anotar		

50% vol., recuperados		245,0	310		
85% vol., recuperados		-	360,0		
90% vol., recuperados		Anotar	Anotar		
Massa Específica a 20°C	Kg / m ³	820	865	7148/ 14065	D1298/ D4052
Ponto de Fulgor	°C	38,0	-	7974/ 14598	D 56/ D93/ D3828
Fluidez					
Viscosidade a 40°C	(mm ² /s)cSt	2,0	5,0	10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio (v)	°C	-	-	14747	D6371
Combustão					
Número Cetano (j)		42	-	-	D613
Ou Número de cetano derivado		42	-	-	D6890/ D7170
Resíduo de Carbono Ramsbotton	% massa	-	0,25	14318	D 524
Cinzas	% massa	-	0,010	9842	D 482
Corrosão					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C.		-	1	14359	D 130
Contaminantes					
Água e Sedimentos (n)	% vol	-	0,05	-	D2709
Lubricidade					
Lubricidade (r)	micron	-	-	-	D 6079

Óleo Diesel automotivo rodoviário S50

Característica (a)	Unidade	Limite		Método	
		Mínimo	Máximo	ABNT	ASTM
Aparência					
Aspecto (b)		Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
Cor (b)		-	-		
Cor ASTM (g)		-	3,0	14483	D1500/ D6045
Composição					
Enxofre total	mg/ kg	-	50	-	D2622/ D5453/ D4294/ D7039/ D7212/ D7220 (h)
Volatilidade					
Destilação	°C			9619	D86
10% vol., recuperados		Anotar	Anotar		
50% vol., recuperados		245,0	310		
85% vol., recuperados		-	-		
90% vol., recuperados		-	360		
Massa Específica a 20°C	Kg / m ³	820 (i)	850	7148/ 14065	D1298/ D4052
Ponto de Fulgor	°C	38,0	-	7974/ 14598	D56/ D93/ D3828
Fluidez					
Viscosidade a 40°C	(mm ² /s)cSt	2,0	5,0	10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio (v)	°C	-	-	14747	D6371

Combustão					
Número Cetano (j)		46	-	-	D613
Ou Número de cetano derivado		46	-	-	D6890/ D7170
Resíduo de Carbono Ramsbotton	% massa	-	0,25	14318	D 524
Cinzas	% massa	-	0,010	9842	D 482
Estabilidade					
Estabilidade oxidação (o)	a mg/100mL	Anotar	Anotar	-	D2274/ D5304 (q)
Índice de Neutralização	de mgKOH/g	Anotar	Anotar	14248	D974
Corrosão					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C.		-	1	14359	D 130
Contaminantes					
Água (k)	mg/kg	Anotar	Anotar	-	D6304
Água e Sedimentos (n)	% vol	-	0,05	-	D2709
Contaminação total (k)	mg/kg	Anotar	Anotar	-	-
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (o)	% massa	Anotar	Anotar	-	D5186/ D6591 (p)
Lubricidade					
Lubricidade (r)	micron	-	-	-	D 6079
Condutividade Elétrica	pS/m (s)	25	-	-	D 2624/ D4308

Nota:

- (a) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo distinto de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima que não o petróleo.
- (b) A visualização será realizada em proveta de vidro de 1L.
- (c) Limites conforme tabela II
- (d) A Lista dos Municípios nos quais deverá ser comercializado o óleo diesel S500, a partir de 1º janeiro de 2010 podera ser encontrado no Diário Oficial da União nº 241 de 17 de dezembro de 2009, nas páginas 107 e 108. Uma versão atualizada da lista de municípios pode ser encontrada no Diário Oficial da União, secção 1 – Edição Extra Nº 188-A, quinta feira, 30 de setembro de 2010, pag. 75 e 76.
- (e) A partir de 1º de janeiro de 2014, o óleo diesel S1800 deixará de ser comercializado como óleo diesel de uso rodoviário e será substituído integralmente pelo óleo diesel S500.
- (f) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.
- (g) Limite requerido antes da adição de corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da tabela III deste regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L pelas Refinarias. Centrais de Matérias Primas Petroquímicas e Importadoras.
- (h) Aplicável apenas para Óleo diesel A
 - (i) Será admitida a faixa de 820 à 853 Kg/m³ para o óleo diesel B.
 - (j) Alternativamente, fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D 4737), para os óleos diesel S500 e A S1800, quando o produto não contiver aditivo melhorador de cetano, com mínimo de 45. Em caso de não conformidade, o ensaio de número de cetano deverá ser realizado. O produtor e importador deverão informar no Certificado de Qualidade nos casos em que for utilizado aditivo melhorador de cetano. Ressalta-se que o índice de cetano não traduz a qualidade de ignição do óleo diesel contendo biodiesel e/ ou auditivo melhorador de cetano.
- (k) Aplicável na produção e na importação
 - (l) Poderá ser utilizado alternativamente o método EM ISSO 12937
 - (m) Deverá ser determinada segundo o método EM 12662
- (n) Aplicável na produção e na importação
- (o) Os resultados de estabilidade a oxidação e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos poderão ser encaminhados ao distribuidor até 48h após a comercialização do produto de modo a garantir o fluxo adequado do abastecimento.
- (p) Poderá ser determinado, alternativamente, pelo método EM 12916, aplicável ao óleo diesel B contendo até 5% de biodiesel. Os métodos ASTM D6591 e D5186 não se aplicam ao óleo diesel B.
- (q) O método ASTM D2274 se aplica apenas ao óleo diesel A
- (r) Poderá ser determinada pelos métodos ISO12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460 micras e 520 micras, respectivamente. A medição de lubricidade poderá ser realizada após a adição de biodiesel, no teor estabelecido pela legislação vigente.
- (s) Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/ bombeio do combustível pelo produtor e distribuidor. Para o distribuidor, o controle e o atendimento ao limite especificado serão compulsória a partir de 01/01/2010.

- (t) A lista dos municípios nos quais deverá ser comercializado, exclusivamente, o óleo diesel S50 pode ser encontrada no Diário Oficial da União N° 241, do dia 17 de dezembro de 2009, nas páginas 105 e 106.
- (u) A lista dos municípios nos quais as frotas cativas de ônibus devem utilizar exclusivamente o óleo diesel S50 com o respectivo cronograma de implantação do óleo diesel S50 nas frotas cativas de ônibus urbanos pode ser encontrada no Diário Oficial da União N° 241, do dia 17 de dezembro de 2009, na página 106.
- (v) Ponto de entupimento de filtro a frio – Limites máximos, °C- conforme definido a baixo.

Estados: RS/ SC/ PR

10°C – entre dezembro a fevereiro

7°C – de março a abril

0° C- entre maio a setembro

7°C - de outubro a novembro

Estados: SP/ MG/ MS

12°C – entre dezembro a março

7°C - abril

3°C- entre maio a agosto

7°C- setembro

9°C - de outubro a novembro

Estados: DF/ GO/ MT/ ES/ RJ

12°C – entre novembro a março

10°C – abril

5°C – entre maio a julho

8°C – agosto a setembro

10°C – outubro

Óleo Diesel automotivo rodoviário S10

Característica (a)	Unidade	Limite		Método	
		Mínimo	Máximo	ABNT	ASTM
Aparência					
Aspecto (b)		Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
Cor (b)		-	-		
Cor ASTM (q)		-	3,0	14483	D1500/ D6045
Composição					
Enxofre total	mg/ kg	-	10	14533	D2622/ D5453/ D4294/ D7039/ D7212/ D7220 (f)

Teor de Biodiesel (d)	% Biodiesel	- (d)	-	15568 (e)	-
Volatilidade					
Destilação	°C				
10% vol., recuperados		180	-	9619	D86
50% vol., recuperados		245,0	295		
95% vol., recuperados		-	370		
Massa Específica a 20°C	Kg / m ³	820 (g)	850	7148/ 14065	D1298/ D4052
Ponto de Fulgor	°C	38,0	-	7974/ 14598	D56/ D93/ D3828
Fluidez					
Viscosidade a 40°C	(mm ² /s)cSt	2,0	4,5	10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio (h)	°C	-	-	14747	D6371
Combustão					
Número Cetano		48	-	-	D613
Ou Número de cetano derivado		48	-	-	D6890/ D7170
Resíduo de Carbono Ramsbotton	% massa	-	0,25	14318	D 524
Cinzas	% massa	-	0,010	9842	D 482
Estabilidade					
Estabilidade a oxidação	mg/100mL	-	2,5	-	D2274/ D5304
Índice de Neutralização	mgKOH/g	Anotar	Anotar	14248	D974

Corrosão					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C.		-	1	14359	D 130
Contaminantes					
Água (r)	mg/kg	-	200 (i)	-	D6304
Água e Sedimentos (s)	% vol	-	0,05	-	D2709
Contaminação total (r)	mg/kg	-	24	- (k)	-
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	% massa	- (k)	11	- (f)	D5186/ D6591 (m)
Lubricidade					
Lubricidade (n)	micron	-	460 (ISO)/ 520 (ASTM) (o)	-	D 6079/ ISO 12156 (o)
Condutividade Elétrica	pS/m (p)	25	-	-	D 2624/ D4308

Nota:

- (a) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo distinto de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima que não o petróleo. Os limites de especificação são aplicáveis ao óleo diesel S10 com até 5% volume de biodiesel.
- (b) A visualização será realizada em proveta de vidro de 1L.
- (c) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.
- (d) No percentual estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de $\pm 0,5\%$ volume.
- (e) Deverá ser determinado pelos métodos EM 14078 ou NBR 15568.
- (f) Aplicáveis ao óleo diesel idênto de biodiesel.
- (g) Será admitida a faixa de 820 à 853 Kg/m³ nos postos revendedores.
- (h) Limites conforme abaixo:

Estados: RS / SC/ PR

10°C – entre dezembro a fevereiro

7°C – de março a abril

0° C- entre maio a setembro

7°C - de outubro a novembro

Estados: SP/ MG/ MS
 12°C – entre dezembro a março
 7°C - abril
 3°C- entre maio a agosto
 7°C- setembro
 9°C - de outubro a novembro
 Estados: DF/ GO/ MT/ ES/ RJ
 12°C – entre novembro a março
 10°C – abril
 5°C – entre maio a julho
 8°C – agosto a setembro
 10°C – outubro

- (i) Poderá ser utilizado o método EM ISO12937
- (j) Aplicável na produção
- (k) Deverá ser determinado pelo método EM 12662
- (l) Aplicável na distribuição e na importação antes da liberação do produto para comercialização.
- (m) Poderá ser determinado, alternativamente, pelo método EM 12916, aplicável ao óleo diesel contendo até 5% de biodiesel.
- (n) A determinação de lubrificidade poderá ser realizada após a adição do biodiesel , no teor estabelecido pela legislação vigente.
- (o) Poderá ser determinada pelos métodos ISO12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460 micras e 520 micras, respectivamente.
- (p) Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/ bombeio do combustível pelo produtor e distribuidor.
- (q) Limite requerido antes da adição do carante.
- (r) Aplicável na produção e na importação
- (s) Aplicável na importação, antes da liberação do produto para comercialização

Especificação do Biodiesel

Característica	Unidade	Limite	Método
Aspecto	-	LII (1)	Visual
Massa Específica a 20°C	Kg/m ³	850 - 900	ABNT – NBR 7148/ 14065; ASTM D1298 / 4052; EN ISSO 3675/ 12185 (2)
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 – 6,0	ABNT – NBR 10441; ASTM D445; EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/Kg	500	ASTM D 6304; EN ISO 12937

Contaminação Total, máx	mg/Kg	24	EN ISO 1212662
Ponto de Fulgor, mín. (3)	°C	100	ABNT NBR 14598; ASTM D93; EN ISO 3679
Teor de Éster, mín	% massa	96,9	ABNT NBR 15764 (4); EN 14103
Resíduo de Carbono (6)	% massa	0,050	ASTM D4530; NBR 15586
Cinzas Sulfatadas, máx	%massa	0,020	ABNT NBR 6294; ASTM D874; EN ISO 3987
Enxofre Total, máx	mg/Kg	50	ASTM D5453; EN ISO 20846/ 20884
Sódio + Potássio, máx	mg/Kg	5	ABNT NBR 15553/ 15554/ 15555/ 15556; EN 14108/ 14109/ 14538
Cálcio + Magnésio, máx	mg/Kg	5	ABNT NBR 15553/ 15556; EN 14538
Fósforo, máx	mg/Kg	10	ABNT NBR 15553; ASTM D4951; EN 14107
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C, máx	-	1	ABNT NBR 14359; ASTM D130; EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	ASTM D613 / 6890 (7); EN ISO 5165
Ponto de Entupimento de filtro a frio, máx	°C	19 (5)	ABNT NBR 14747; ASTM D6371; EM 116
Índice de Acidez, máx	mg KOH/g	0,50	ABNT NBR 14448; ASTM D664; EN 14104(8)
Glicerol Livre, máx (9)	% massa	0,02	ABNT NBR15341 (9); ASTM D6584 ; EN 14105/ 14106
Glicerol Total, máx (9)	% massa	0,25	ABNT NBR1534; ASTM D6584; EN 14105 (9)
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	ABNT NBR15344/ 15342 (5); ASTM D6584; EN 14105
Metanol ou Etanol, máx (7)	% massa	0,20	ABNT NBR 15343; EN 14110

Índice de lodo (5)	g/100g	Anotar	EN 14111 (7)
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	EN 14112

Nota:

- (1) LII – Límpido e Isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valores superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura vegetal.
- (5) . Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificações a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel a ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado trimestre e, em caso de neste período haver mudança do tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano
- (8) O limite de 19°C é válido para as regiões sul, sudeste, centro-oeste e Bahia, devendoser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. O s métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (9) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica

Apêndices

A Tabela A lista os valores de lubricidade e as condições de realização do teste para as amostras de DS10, DS130, BD e suas blendas.

A Tabela B mostra os valores obtidos das propriedades dielétricas dos combustíveis analisados no trabalho através da técnica de espectroscopia de impedância. Nesta Tabela consta o valor da resistividade determinados através dos diagramas de Nyquist, de Bode e de impedância imaginária (Z'') pela frequência, a capacitância obtida pelo gráfico de Bode e a frequência obtida onde o valor da impedância imaginária é máximo.

A tabela C apresenta os valores experimentais das propriedades físico-químicas de amostras de certificação e acompanhamento de processo de diesel da REFAP S/A utilizados na construção dos modelos quimiométricos multifatoriais.

Tabela A – Resultados obtidos e condições de testes para a análise de lubricidade para as amostras de DS130, DS10, BD e todas as suas misturas.

Amostra	Lubricidade (μm)			Temperatura		Umidade - RH		Filme	Coeficiente Fricção
	X	Y	WSD	Inicial	Final	inicial	Final	%	
DS130	324	283	303.5	28.2	29.7	37.6	35.4	69	0.189
DS115	313	289	301	27.8	29.1	42.2	38.6	66	0.202
DS70	333	306	319.5	28.0	29.4	41.7	38.0	65	0.225
DS44	391	359	375	25.4	25.2	50.4	56.2	63	0.227
DS34	411	396	403.5	26.5	28.6	38.4	34.9	49	0.250
DS20	540	489	519.5	27.4	29	44.1	39.8	10	0.352
DS10	570	521	543.5	28.2	29.2	41.6	39.7	11	0.335
BD	218	171	194.5	27.3	28.9	62	79	92	0.121
DS10-1	320	288	304	25.5	25.7	51.1	50.7	87	0.182
DS10-3	250	224	237	25.2	25.3	33.4	33.9	91	0.150
DS10-5	231	189	210	25.0	25.1	40.8	41.5	94	0.133
DS10-10	238	160	199	25.6	26.1	51.3	50.2	92	0.134
DS20-1	304	270	287	25.1	25.1	42.2	43.1	85	0.184
DS20-3	269	245	257	25.4	25.7	46.5	46.3	91	0.158
DS20-5	267	216	241.5	25.5	25.9	48.7	47.0	91	0.155
DS20-10	228	174	201	25.6	26.5	44.5	42.0	93	0.137

Tabela B - Propriedades dielétricas das amostras de diesel, biodiesel e todas as suas misturas feitas através da análise de espectroscopia de impedância.

<i>Amostra</i>		ρ - Bode $\Omega.cm$	ρ - Nyquist $\Omega.cm$	ρ - Z'' max $\Omega.cm$	Capacitância F/cm^2	$f(Hz) - Z''$ Max
DS130	Leitura 1	$1,14 \times 10^8$	$1,22 \times 10^8$	$1,20 \times 10^8$	$2,64 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
	Leitura 2	$1,16 \times 10^8$	$1,22 \times 10^8$	$1,17 \times 10^8$	$2,62 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
	Leitura 3	$1,13 \times 10^8$	$1,20 \times 10^8$	$1,16 \times 10^8$	$2,63 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
DS10	Leitura 1	$3,46 \times 10^8$	$4,34 \times 10^8$	$4,31 \times 10^8$	$2,60 \times 10^{-9}$	$126,^{9 \times 10^{-3}}$
	Leitura 2	$4,27 \times 10^8$	$4,22 \times 10^8$	$4,23 \times 10^8$	$2,60 \times 10^{-9}$	$126,9 \times 10^{-3}$
	Leitura 3	$3,00 \times 10^8$	$4,35 \times 10^8$	$4,24 \times 10^8$	$2,60 \times 10^{-9}$	$126,9 \times 10^{-3}$
DS115	Leitura 1	$1,23 \times 10^8$	$1,42 \times 10^8$	$1,36 \times 10^8$	$2,65 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
	Leitura 2	$1,25 \times 10^8$	$1,38 \times 10^8$	$1,29 \times 10^8$	$2,64 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
	Leitura 3	$1,22 \times 10^8$	$1,38 \times 10^8$	$1,33 \times 10^8$	$2,61 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
DS70	Leitura 1	$1,93 \times 10^8$	$2,20 \times 10^8$	$2,13 \times 10^8$	$2,62 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 2	$1,95 \times 10^8$	$2,20 \times 10^8$	$2,12 \times 10^8$	$2,64 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 3	$1,69 \times 10^8$	Ruim	$2,10 \times 10^8$	$2,62 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
DS44	Leitura 1	$2,39 \times 10^8$	$2,74 \times 10^8$	$2,65 \times 10^8$	$2,62 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 2	$2,10 \times 10^8$	$2,74 \times 10^8$	$2,57 \times 10^8$	$2,61 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 3	$2,18 \times 10^8$	$2,76 \times 10^8$	$2,60 \times 10^8$	$2,67 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
DS34	Leitura 1	$2,77 \times 10^8$	$3,03 \times 10^8$	$2,90 \times 10^8$	$2,68 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 2	$2,47 \times 10^8$	$3,04 \times 10^8$	$3,03 \times 10^8$	$2,65 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 3	$2,44 \times 10^8$	$2,95 \times 10^8$	$2,86 \times 10^8$	$2,67 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
DS20	Leitura 1	$2,99 \times 10^8$	$4,14 \times 10^8$	$3,91 \times 10^8$	$2,65 \times 10^{-9}$	$126,9 \times 10^{-3}$
	Leitura 2	$2,90 \times 10^8$	$3,78 \times 10^8$	$3,76 \times 10^8$	$2,65 \times 10^{-9}$	$126,9 \times 10^{-3}$

	Leitura 3	$3,07 \times 10^8$	$3,80 \times 10^8$	$3,67 \times 10^8$	$2,67 \times 10^{-9}$	$126,9 \times 10^{-3}$
	Leitura 1	$2,18 \times 10^7$	$2,23 \times 10^7$	$2,17 \times 10^7$	$2,73 \times 10^{-9}$	$126,9 \times 10^{-3}$
BD	Leitura 2	$2,39 \times 10^7$	$2,54 \times 10^7$	$2,48 \times 10^7$	$2,73 \times 10^{-9}$	$126,9 \times 10^{-3}$
	Leitura 3	$2,40 \times 10^7$	$2,59 \times 10^7$	$2,44 \times 10^7$	$2,64 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 1	$3,20 \times 10^8$	$3,67 \times 10^8$	$3,49 \times 10^8$	$2,64 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
DS10-1	Leitura 2	$3,27 \times 10^8$	$3,62 \times 10^8$	$3,58 \times 10^8$	$2,63 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 1	$2,39 \times 10^8$	$2,93 \times 10^8$	$2,84 \times 10^8$	$2,67 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
DS10-3	Leitura 2	$2,38 \times 10^8$	$2,73 \times 10^8$	$2,71 \times 10^8$	$2,68 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 3	$2,41 \times 10^8$	$2,79 \times 10^8$	$2,73 \times 10^8$	$2,65 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 1	$2,29 \times 10^8$	$3,22 \times 10^8$	$3,06 \times 10^8$	$2,71 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
DS10-5	Leitura 2	$2,38 \times 10^8$	$2,81 \times 10^8$	$2,74 \times 10^8$	$2,67 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 1	$1,97 \times 10^8$	$2,14 \times 10^8$	$2,19 \times 10^8$	$2,67 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
DS10-10	Leitura 2	$1,90 \times 10^8$	$2,21 \times 10^8$	$2,13 \times 10^8$	$2,62 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 3	$1,78 \times 10^8$	$2,27 \times 10^8$	$2,13 \times 10^8$	$2,66 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 1	$2,30 \times 10^8$	$2,27 \times 10^8$	$2,14 \times 10^8$	$2,70 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
DS20-1	Leitura 2	$1,86 \times 10^8$	$2,20 \times 10^8$	$1,99 \times 10^8$	$2,67 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 3	$1,79 \times 10^8$	$2,28 \times 10^8$	$2,11 \times 10^8$	$2,67 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 1	$1,55 \times 10^8$	$1,78 \times 10^8$	$1,60 \times 10^8$	$2,62 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
DS20-3	Leitura 2	$1,44 \times 10^8$	$1,80 \times 10^8$	$1,62 \times 10^8$	$2,61 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
	Leitura 3	$1,42 \times 10^8$	$1,83 \times 10^8$	$1,62 \times 10^8$	$2,58 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$
	Leitura 1	$1,47 \times 10^8$	$1,74 \times 10^8$	$1,60 \times 10^8$	$2,62 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
DS20-5	Leitura 2	$1,47 \times 10^8$	$1,71 \times 10^8$	$1,57 \times 10^8$	$2,61 \times 10^{-9}$	$239,5 \times 10^{-3}$
	Leitura 3	$1,39 \times 10^8$	$1,77 \times 10^8$	$1,56 \times 10^8$	$2,58 \times 10^{-9}$	$4,52 \times 10^{-1}$

DS20-10	Leitura 1	1.65×10^8	1.89×10^8	$1,76 \times 10^8$	2.62×10^{-9}	126.9×10^{-3}
	Leitura 2	1.47×10^8	1.89×10^8	$1,69 \times 10^8$	2.62×10^{-9}	126.9×10^{-3}
	Leitura 3	1.50×10^8	1.83×10^8	$1,66 \times 10^8$	2.61×10^{-9}	239.5×10^{-3}

Tabela C - Propriedades físico-químicas de amostras de certificação e acompanhamento de processo de diesel da REFAP S/A.

<i>Amostra</i>	<i>Enxofre</i>	<i>Lubricidade</i>	<i>Condutividade</i>	<i>Viscosidade</i>	<i>Densidade</i>	<i>Mono*</i>	<i>Di*</i>	<i>Tri*</i>
	<i>ppm</i>	<i>µm</i>	<i>pS/m</i>	<i>mm²/s</i>	<i>g/cm³</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>%</i>
1	313	331	18	2,242	0,8343	25,8	2,26	0,552
2	300	343	9	2,43	0,8374	27,7	2,40	0,524
3	316	343	21	2,369	0,8378	27,3	2,43	0,506
4	453	348	32	2,974	0,8488	27,1	4,30	0,786
5	391	349	24	2,46	0,8378	25,8	2,51	0,402
6	267	350	9	2,446	0,8406	29,1	2,35	0,651
7	420	351	29	2,675	0,8437	13,7	3,70	0,726
8	338	351	10	2,396	0,8436	31,0	2,26	0,555
9	256	352	15	2,506	0,844	30,8	2,25	0,563
10	430	353,5	10	2,363	0,8436	15,2	3,92	0,755
11	426	355	16	2,567	0,8444	29,5	1,99	0,684
12	320	358	7	2,412	0,8431	31,4	2,19	0,737
13	313	359	17	2,68	0,8446	28,5	2,24	0,582
14	449	360	22	2,468	0,835	13,4	1,93	0,607
15	381	361	14	2,397	0,8379	27,1	2,61	0,577
16	302	361	13	2,334	0,8376	27,6	2,37	0,591
17	425	368	13	2,451	0,841	26,9	2,50	0,419
18	374	371	12	2,497	0,8354	13,2	1,86	0,559

19	232	371,5	17	2,456	0,8419	30,3	2,42	0,296
20	426	375	13	2,47	0,8483	29,4	4,64	0,804
21	358	375	18	2,341	0,8370	27,4	2,66	0,573
22	466	375	23	3,192	0,8478	28,0	2,40	0,669
23	327	376	7	2,829	0,8502	33,2	2,51	0,766
24	375	378	8	2,459	0,8397	27,7	2,77	0,602
25	381	380	12	2,591	0,846	29,3	2,18	0,529
26	363	380	9	2,379	0,8448	32,1	2,45	0,705
27	450	382	9	2,955	0,8548	34,0	2,84	0,790
28	432	383,5	20	2,52	0,8469	29,1	4,62	0,824
29	249	389	29	2,762	0,8469	31,9	2,16	0,616
30	400	390	17	3,054	0,8557	32,3	2,22	0,686
31	485	393	23	2,532	0,8452	29,3	2,44	0,623
32	454	393	17	2,55	0,8476	30,8	2,30	0,764
33	355	394	8	2,346	0,8369	26,8	2,78	0,537
34	406	396	26	2,55	0,8458	28,2	4,43	0,767
35	412	397	28	2,336	0,8402	27,7	2,40	0,523
36	213	401	11	2,7	0,8481	32,3	1,76	0,644
37	250	421	19	2,54	0,8402	16,3	5,75	0,561
38	60	444	5	4,439	0,8561	27,0	2,70	0,286
39	10	545	2	3,938	0,8548	26,1	2,28	0,245

40	6	611	2	2.742	0,8503	35.3	2.02	0,205
41	<3	631	1	2.981	0.8321	21,4	1,90	0,173

* Aromáticos