



## CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEO DIESEL RODOVIÁRIO E MARÍTIMO POR TÉCNICAS CONVENCIONAIS E DESTILAÇÃO SIMULADA POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Camila Gisele Damasceno Peixoto<sup>1</sup>; Yonara Luísa de Souza Costa<sup>2</sup>; Antonio Souza de Araujo<sup>3</sup>; Valter José Fernandes Junior<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes - [camiladpeixoto@gmail.com](mailto:camiladpeixoto@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes - [yonaraluisa@gmail.com](mailto:yonaraluisa@gmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes e Laboratório de Catálise e Petroquímica - [araujo.ufrn@gmail.com](mailto:araujo.ufrn@gmail.com)

<sup>4</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes e Laboratório de Catálise e Petroquímica - [valter.ufrn@gmail.com](mailto:valter.ufrn@gmail.com)

### RESUMO

O óleo diesel é um derivado de petróleo com papel de destaque na economia, uma vez que é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil. Os tipos de óleo diesel comercializados no país são classificados em rodoviário (S10 e S500) e marítimo (DMA e DMB). A qualidade desses combustíveis deve atender às exigências legais, para evitar práticas de adulteração, manter o bom funcionamento dos motores, a saúde dos que o manipulam e minimizar os impactos ao meio ambiente. Metodologias convencionais vem sendo amplamente utilizadas na determinação da adequabilidade do diesel. A técnica de destilação simulada por cromatografia gasosa, apesar de ainda não ser aceita para fins de especificação de produtos, tem encontrado ampla aceitação e aplicabilidade. Este trabalho tem como objetivo avaliar as características físico-químicas do óleo diesel rodoviário e marítimo através de metodologias convencionais e da técnica de destilação simulada. A massa específica, o ponto de fulgor, o teor de biodiesel, a viscosidade cinemática e a curva de destilação (D86) foram determinadas para amostras de óleo diesel dos tipos S10, S500 e Diesel Marítimo. Os óleos também foram caracterizados por Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa (D2887). Os resultados da caracterização físico-química mostraram que todas as amostras analisadas apresentaram resultados em conformidade com as especificações vigentes. Através dos dados de destilação simulada foi observado que a diminuição do teor de enxofre provocou aumento das temperaturas de ebulição das frações iniciais e a redução das temperaturas de ebulição das frações médias e pesadas.

**Palavras-chave:** óleo diesel rodoviário, óleo diesel marítimo, propriedades físico-químicas, cromatografia gasosa, destilação simulada.

### 1. INTRODUÇÃO

O óleo diesel é um derivado de petróleo constituído por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, com cadeia de 10 a 25 átomos de carbono.

Sua faixa de destilação é compreendida entre 150 a 400 °C [Barquette, 2008].

No Brasil, o diesel tem uma função essencial na economia, uma vez que é o derivado de petróleo mais consumido no país (48,1%), seguido pela gasolina (30,9%) e etanol (12,5%), conforme o



levantamento de dados da Empresa de Pesquisa Energética em 2013. Os tipos de óleo diesel comercializados no país são classificados em rodoviário e marítimo.

A Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) estabeleceu, através da Resolução ANP nº 50/2013, que o óleo diesel rodoviário pode ser encontrado nas formas:

- *Comum*: comercializado como S10 e S500, conforme o seu teor máximo de enxofre. O diesel S10 apresenta no máximo 10 mg/kg de teor de enxofre e o S500 teor máximo de 500 mg/kg; e

- *Aditivado*: qualquer diesel S10 e S500 que tenha adição de pacotes de aditivos.

Os tipos de diesel marítimo estabelecidos pela a Resolução ANP nº 52/2010, são:

- *Óleo diesel marítimo A ou DMA*: combustível destilado médio, para uso aquaviário; e

- *Óleo diesel marítimo B ou DMB*: combustível composto de destilados médios, podendo conter pequenas quantidades de óleos de processo do refino, para uso aquaviário.

A qualidade de um combustível deve atender às exigências legais, para evitar práticas de adulteração, manter o bom funcionamento dos motores, a saúde dos que o manipulam e minimizar os impactos ao meio ambiente. As propriedades de massa específica, ponto de fulgor e viscosidade, por exemplo, são essenciais para a determinação da qualidade do diesel rodoviário e marítimo. Testes rotineiros de destilação física também têm sido amplamente usados para conhecer os pontos de ebulição dos combustíveis.

Em alternativa à destilação física, o método de destilação simulada por cromatografia gasosa tem encontrado ampla aceitação e aplicabilidade, embora não seja ainda reconhecido pela ANP [Peixoto, 2014]. Operado em condições apropriadas, um cromatógrafo a gás funciona como uma unidade de

microdestilação altamente eficiente [Schwartz et al., 1987]. Tem como premissa o fato de que hidrocarbonetos efluem da coluna cromatográfica na ordem crescente dos seus pontos de ebulição [Durand et al., 1999].

Por esta técnica ser extremamente rápida e confiável, tem uma importante implicação econômica no processo. Uma das principais vantagens do uso da destilação simulada é o alto nível de automação envolvido no processo. Essa automação proporciona não somente uma melhor reprodutibilidade, como também uma menor intervenção por parte do operador. Além disso, há um maior detalhamento composicional da amostra [Spieksma, 1998].

O objetivo deste trabalho é avaliar as características físico-químicas do óleo diesel rodoviário e marítimo de acordo com as especificações vigentes da ANP, através de metodologias convencionais e da técnica de destilação simulada.

## 2. METODOLOGIA

Neste trabalho, foram analisadas três amostras de óleo diesel, sendo uma amostra de diesel marítimo (ODM) e outras duas de diesel automotivo com presença de biodiesel e com diferentes concentrações de enxofre, dos tipos S10 e S500. O diesel marítimo foi fornecido pela Base Naval de Natal e as amostras de óleo diesel rodoviário foram coletadas em posto revendedor da região metropolitana de Natal/RN.

Todas as amostras foram submetidas aos ensaios físico-químicos e, em seguida, a destilação simulada por cromatografia gasosa.

Os ensaios de caracterização físico-química foram realizados de acordo com as normas da ASTM e EN (Tabela 1).

A destilação atmosférica foi realizada em um destilador automático Optidist, marca PAC. O ponto de fulgor foi determinado em um equipamento automático de vaso fechado Pensky-



Martens, marca TANAKA, modelo APM-7. O equipamento utilizado no ensaio de viscosidade cinemática foi o viscosímetro automático da marca TANAKA, modelo AKV-202, com tubo viscosimétrico capilar do tipo Lanz-Zeirfuchs modificado de fluxo reverso e banho térmico à 40 °C. Para a massa específica, utilizou-se o densímetro digital de bancada Anton Paar D4500M. Na determinação do teor de enxofre foi empregado o Analisador de Enxofre Total por Fluorescência de Ultravioleta (FUV), modelo TS 3000, marca Thermo Scientific. O Teor de Biodiesel foi determinado no infravermelho FTIR 4500t, marca Agilent Technologies.

Tabela 1: Métodos utilizados na caracterização físico-química das amostras de óleo diesel.

Método	Análise
ASTM D 86	Destilação Atmosférica
ASTM D 93	Ponto de Fulgor
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática
ASTM D 4052	Massa Específica
ASTM D 5453	Enxofre Total
EN 14078	Teor de biodiesel

A destilação simulada por cromatografia gasosa foi realizada de acordo com a ASTM D 2887 em um cromatógrafo TRACE GC ULTRA, marca Thermo Scientific, com injetor *cool on-column* e detector por ionização em chama de hidrogênio. Foi utilizada coluna de separação apolar, com fase estacionária 100% dimetilpolisiloxano, dimensões 10 m x 0.53 mm e espessura do filme de 0.9 µm. Uma mistura de n-parafinas de C7-C44 (Sigma Aldrich) foi diluída em 1% v/v em CS<sub>2</sub> (99%, Vetec)

para construção da curva de calibração. Um gás-óleo de referência (Sigma Aldrich) também foi preparado em CS<sub>2</sub> e usado para validar a calibração. As condições de operação para calibração, verificação do sistema e determinação da curva de destilação das amostras foram: temperatura inicial do forno de 35 °C e posterior aquecimento até 350 °C a uma taxa de 20 °C/min; gás de arraste hélio a 12 mL/min; detector a 350 °C; e volume de injeção 0,5 µL. Os resultados foram processados no software *Simdist Gas Reporter™*.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização físico-química

As amostras de óleo diesel dos tipos S10, S500 e ODM foram submetidas primeiramente a uma caracterização físico-química. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da caracterização físico-química do S1800, S500 e ODM.

ANÁLISE	RESULTADO		
	S10	S500	ODM
Enxofre Total, mg/kg	7	250	905
Massa Específica a 20° C, kg/m <sup>3</sup>	837,2	837,0	848,1
Ponto de Fulgor, °C	63,0	58,0	65,0
Viscosidade Cinemática a 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	2,622	2,910	3,518
Teor de biodiesel, %v/v	6,8	7,0	Isento

As amostras de S10, S500 e ODM apresentaram teor de enxofre abaixo do limite máximo especificado pela ANP,



estando, portanto, em conformidade com a legislação.

Na massa específica, S10 e S500 apresentaram valores próximos, com diferença de apenas  $0,2 \text{ kg/m}^3$ . Já o diesel marítimo teve a maior massa específica. Essa constatação está relacionada à composição e ao tamanho das cadeias dos hidrocarbonetos e afeta a propriedade de volatilidade. Um valor elevado de massa específica indica a presença de frações mais pesadas. Assim, o ODM é o diesel que potencialmente apresenta maior conteúdo energético por volume. As amostras de S500 e S10, por sua vez, apresentaram massas específicas menores, o que pode estar relacionado a um maior teor de parafinas e cadeias carbônicas mais curtas.

O ponto de fulgor está relacionado à inflamabilidade e varia em função do teor de hidrocarbonetos leves existentes no diesel, limitando os pontos iniciais de ebulição do produto. Uma vez que a inflamabilidade aumenta com uma maior quantidade de hidrocarbonetos leves, essa característica confere temperaturas de ponto de fulgor mais altas para os combustíveis com menores concentrações de enxofre.

Considerando que a remoção de enxofre diminui a polaridade dos componentes do óleo diesel, as forças atrativas entre as moléculas de hidrocarbonetos tornam-se mais fracas, permitindo uma maior liberdade de movimento. Portanto, a viscosidade tem tendência a diminuir, o que de fato foi demonstrado através dos resultados obtidos para as amostras analisadas.

Por fim, o teor de biodiesel foi determinado e constatou-se que o S10 e o S500 atendem a especificação vigente, a qual determina a adição de  $7 \pm 0,5 \%$  de biodiesel ao diesel. O diesel marítimo demonstrou ser isento de biodiesel, obedecendo a especificação.

### 3.2. Destilação atmosférica (D86)

A Tabela 3 apresenta as temperaturas de destilação para 10%, 50%, 85%, 90% e 95% de recuperados. Os valores das temperaturas de ebulição obtidos na destilação atmosférica mostraram pontos de ebulição iniciais mais elevados para o S500 e diesel marítimo. Entretanto, as frações destiladas médias e pesadas tiveram temperaturas mais baixas para os combustíveis com menor teor de enxofre. Na Figura 1, observa-se que em aproximadamente 10% de recuperado, a curva de S500 assume temperaturas mais elevadas que a curva referente ao S10. O comportamento da destilação mostrou pontos de ebulição mais elevados para o diesel marítimo em toda a faixa de destilação.

Tabela 3: Resultados da destilação atmosférica do S10, S500 e marítimo.

DESTILAÇÃO	S10	S500	ODM
10% Rec. (°C)	199,3	201,6	213,5
50% Rec. (°C)	268,8	277,5	280,6
85% Rec. (°C)	321,8	332,0	335,0
90% Rec. (°C)	330,6	342,7	349,9
95% Rec. (°C)	343,4	364,0	373,4

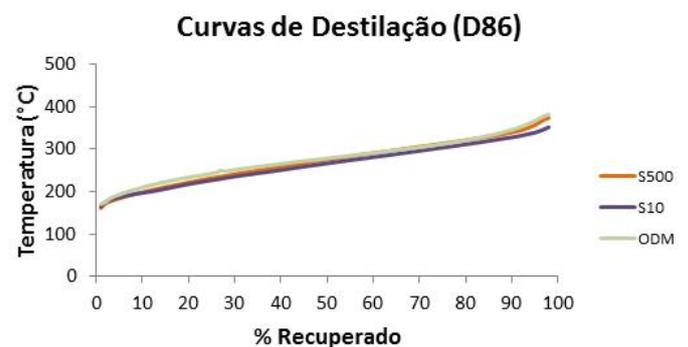


Figura 1: Curvas de destilação obtidas pelo método D86.

### 3.3 Destilação Simulada (D2887)

Após a construção e verificação da curva de calibração, as amostras de diesel foram analisadas por cromatografia



gasosa para a determinação das curvas de destilação. A partir dessas análises, observou-se que a diminuição do teor de enxofre provocou alteração no perfil de destilação do óleo diesel. Os cromatogramas obtidos encontram-se nas Figuras 2, 3 e 4. Para eles, os formatos dos picos ao longo da faixa de ebulição foram simétricos e não evidenciaram sobreposição. A Figura 5 mostra as curvas de destilação para todas as amostras analisadas.

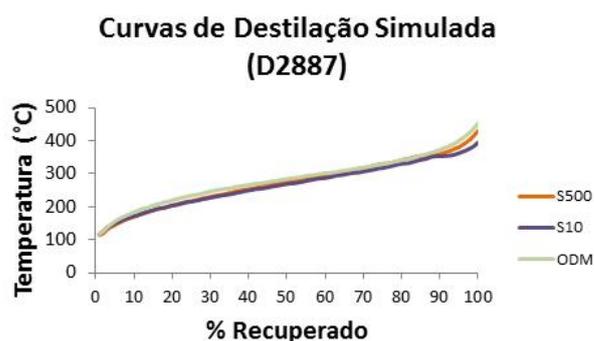


Figura 5: Curvas de destilação obtidas pelo método D2887.

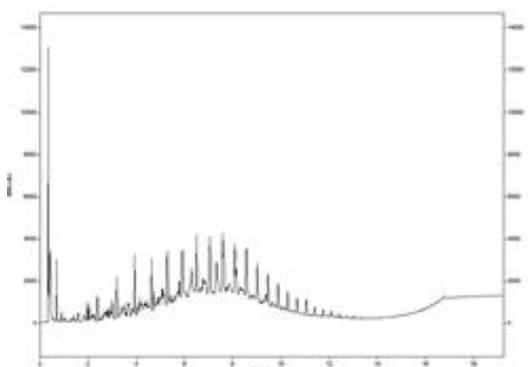


Figura 2: Cromatograma do S10 obtido pelo método D2887.

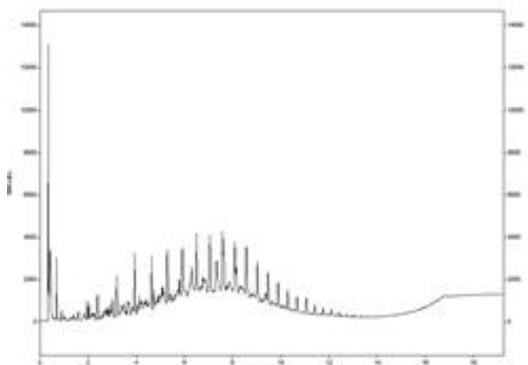


Figura 3: Cromatograma do S500 obtido pelo método D2887.

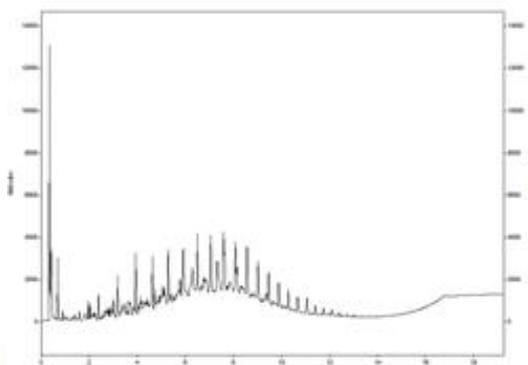


Figura 4: Cromatograma do ODM obtido pelo método D2887.

Assim como na D86, o diesel marítimo apresentou as mais altas temperaturas em toda a faixa de destilação. Foi observado também o aumento das temperaturas de ebulição das frações iniciais do S10 em relação ao S500. Essas considerações corroboram os dados de ponto de fulgor, que também apontaram para a ausência de compostos voláteis em S10. Até 10% de recuperado, o S500 apresentou temperaturas em média 2,6 °C mais baixas que o S10. Entre 10-30% de recuperados, as temperaturas do S500 foram, em média, 4 °C maiores que as do S10. Entre 60 e 80%, a diferença entre as temperaturas do S500 e S10 aumentou para 10 °C. Nas frações mais pesadas (a partir de 90%), as temperaturas do S500 estavam 17 °C mais altas que as do S10.

Em relação ao diesel marítimo, a Tabela 4 mostra a diferença média das temperaturas para algumas faixas de destilação do S10 e S500.

Tabela 4: Diferença dos pontos de ebulição em relação ao diesel marítimo.

RECUPERADO	S10	S500
10-30%	-16 °C	-12 °C
60-80%	-9 °C	+0,4 °C
90% - PFE	-25 °C	-9 °C

Sabe-se também que os compostos de enxofre presentes no diesel são polares. Sua interação intermolecular é dipolo permanente, difícil de ser rompida.



Com a diminuição da quantidade desses compostos no combustível, a maior parte das interações passa a ser do tipo dipolo induzido, que é a interação intermolecular mais fraca que existe. Sendo assim, torna-se mais fácil o seu rompimento, o que proporciona temperaturas de ebulição menores.

### 3.4 Destilação Atmosférica x Destilação Simulada

Quando comparados os resultados obtidos por destilação atmosférica e destilação simulada, percebeu-se que a região que abrange as recuperações de destilação 10-90%, representando assim a maior parte da amostra, revelou um padrão de diferença de temperatura. A partir de 50% de recuperados, as temperaturas de destilação atmosférica foram mais baixas que as determinadas por destilação simulada, para todos os tipos de diesel analisados. No entanto, pontos de ebulição na fase inicial diminuíram quando a destilação simulada foi usada.

Os pontos iniciais de ebulição, representando 0,5% de recuperado, foram 47 °C maior para o S10 e S500, e 53 °C maior para o ODM, quando medidos com o aparelho de destilação atmosférica. Finalmente, o ponto de ebulição de 90% mostrou uma diferença de temperatura máxima de -20,7 °C para o S10, -23,3 °C para o S500 e -27,7 °C para o ODM.

Na destilação física não foi observado um valor de PFE representando 99,5% do destilado, devido ao fato de que a destilação convencional encerrou antes de se atingir este percentual.

## 4. CONCLUSÕES

Este trabalho procurou caracterizar as propriedades físico-químicas do óleo diesel rodoviário e marítimo do estado do Rio Grande do Norte. Os parâmetros de destilação física e ponto de fulgor

apontaram para a ausência de compostos voláteis nas amostras de S10. Os valores da massa específica indicaram que o ODM é mais pesado e potencialmente apresenta maior conteúdo energético por volume, que o S500 e o S10, sendo este último o que apresenta menor massa específica, o que pode estar relacionado a presença de cadeias carbônicas mais curtas.

A viscosidade cinemática diminuiu conforme a concentração de enxofre no combustível decresceu, uma vez que a remoção do enxofre altera a polaridade do combustível, permitindo uma maior liberdade de movimento das moléculas.

Os teores de biodiesel das amostras S10 e S500 estavam dentro da faixa prevista em legislação.

Através dos dados obtidos constatou-se que a diminuição do teor de enxofre provocou alteração no perfil de destilação do óleo diesel. As temperaturas de ebulição das frações iniciais aumentaram e os pontos de destilação das frações médias e pesadas diminuíram, comparando-se as amostras de S10 e S500. O diesel marítimo apresentou as temperaturas mais elevadas na destilação, exceto na faixa de 60-80% de recuperado, na qual o S500 teve temperaturas levemente superiores. O abaixamento das temperaturas de destilação acaba por proporcionar uma melhor atomização, otimizando a combustão e reduzindo a formação de resíduos.

Os dados obtidos por cromatografia gasosa foram comparados com os resultados da destilação atmosférica (D86) e mostraram que os pontos de ebulição na fase inicial diminuíram quando a destilação simulada foi usada e que, a partir de 50% de recuperados, as temperaturas de destilação atmosférica foram mais baixas que as determinadas por destilação simulada para todos os tipos de diesel analisados.

Não houve temperaturas de PFE correspondentes entre as duas



metodologias, devido ao fato de que a destilação convencional não permite recuperação total, contrariamente à D2887 que garante uma recuperação de 100%.

Em suma, todas as amostras analisadas apresentaram resultados em conformidade com as especificações vigentes. Finalmente, a técnica de destilação simulada mostrou-se eficiente na determinação das temperaturas de ebulição, obtendo-se os resultados a partir de quantidade de amostra pequena (aproximadamente 1 mL) e redução no tempo de análise (19,25 min) quando comparada a destilação convencional, que utiliza 150 mL de amostra e dura em torno de 40 min. Portanto, pode ser utilizada como método complementar ou como substituto de metodologias convencionais.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Base Naval de Natal pelo fornecimento da amostra de óleo diesel marítimo e ao Laboratórios de Combustíveis UFRN pela execução das análises.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP n° 52, de 29 de dezembro de 2010.** Regulamenta as especificações do óleo diesel de uso aquaviário. Diário oficial [da] República do Brasil. Brasília, DF, 30 dez.2010.

\_\_\_\_\_. **Resolução ANP n° 50, de 23 de dezembro de 2013.** Regulamenta as especificações do óleo diesel de uso rodoviário. Diário oficial [da] República do Brasil. Brasília, DF, 30 dez. 2010.

BARQUETTE, A. V. **Avaliação da melhor localização do sistema de mistura em linha de diesel da REDUC.** 2008, 112p. Dissertação de Mestrado, Pontifícia

Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial. Rio de Janeiro-RJ.

DURAND, J.-P.; BRÉ, A.; BÉBOULÈNE, J.-J.; DUCROZET, A.; CARBONNEAUX, S. **Improvement of Simulated Distillation Methods by Gas Chromatography in Routine Analysis.** Oil & Gas Science and Technology, v.54, p. 431-438, 1999.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço Energético Nacional 2013 - Ano Base 2012: Relatório Síntese.** Rio de Janeiro: EPE, 2013.

PEIXOTO, C. G. D. **Aplicação da destilação simulada por cromatografia gasosa e da termogravimetria na avaliação da influência da redução do teor de enxofre sobre as propriedades físico-químicas do óleo diesel.** 2014, 121p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia do Petróleo. Natal-RN.

SCHWARTZ, H. E.; BROWNLEE, R. G.; BODUSZYNSKI, M. M.; SU, F. (15 de maio de 1987). **Simulated Distillation of High-Boiling Petroleum Fractions by Capillary Supercritical Fluid Chromatography and Vacuum Thermal Gravimetric Analysis.** Analytical Chemistry, v. 59, p. 1393-1401, 1987.

SPIEKSMAN, W. (1998). **Prediction of ASTM Method D86 Distillation of Gasolines and Naphthas according to the Fugacity-Filmmodel from Gas Chromatographic Detailed Hydrocarbon Analysis.** J Chromatogr Sci, v. 36, p. 467-475, 1998.