

OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA ESPECTROSCÓPICA PARA ANÁLISE DA QUALIDADE DE ÓLEO DIESEL.

Glaucia Silvério Gomes, Danilo Luiz Flumignan, Aristeu Gomes Tininis, José Eduardo de Oliveira – Sub-Área: Química – Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados, CEMPEQC – Departamento de Química Orgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara.

O óleo diesel é um combustível composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, formados principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio e selecionados de acordo com as características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores diesel. O óleo diesel é ligeiramente mais denso que o querosene e destila na faixa de 250 a 400 °C. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com forte odor característico.^{1,2} A sua composição depende do processo petroquímico usado para a produção do combustível e das diferentes correntes petroquímicas usadas na sua elaboração. Os métodos de análises disponíveis são geralmente desenvolvidos no exterior, sendo o maior problema o tempo de análise e o alto custo dos equipamentos.^{3,4} O objetivo do presente trabalho é otimizar um método espectroscópico para análise da qualidade do diesel comercializado nos postos brasileiros.

A coleta das amostras foi feita diretamente da bomba dos postos revendedores de combustível, sendo armazenadas em recipientes apropriados e transportados sob condições adequadas por veículos especialmente preparados. Foram analisadas 30 amostras de óleo diesel comercial proveniente da região centro-oeste do estado de São Paulo, segundo as seguintes especificações físico-químicas regulamentadas pela Resolução nº. 15 da ANP⁵: massa específica (ASTM D4052), destilação (ASTM D86 - 50% e 85%), índice de cetano calculado (ASTM D4737), teor de enxofre total (ASTM D4294) e ponto de fulgor (ASTM D93). Os equipamentos utilizados nestas análises físico-químicas foram: na análise de enxofre total foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva modelo EDX800 da Shimadzu Corporation; na análise de massa específica foi utilizado um densímetro automático Anton Paar DMA 4500 v.4.600.b., nas destilações foram utilizados destiladores automáticos modelo NDI 440 v.1.70C da Normalab Analis e na determinação do ponto de fulgor o modelo de vaso fechado pensky-martens Q292A da Quimis.

As análises iniciais foram conduzidas em um espectrômetro de RMN VARIAN INOVA 500 MHz a 303,1K usando "probe broadband" de 5mm. O deslocamento químico foi referenciado em partes por milhão, relativo ao sinal do clorofórmio (CHCl_3) δ 7,26. Estes espectros foram registrados com 45° de pulso, 7509,6 Hz de largura espectral, 16 "transients", 0,904 s de "relaxation delays" e tempo de aquisição de aproximadamente 1 min. Promoveu-se a otimização do método ajustando o volume de diesel (10-50 μL) e solvente (550-590 μL), totalizando cinco experimentos.

As análises físico-químicas revelaram a qualidade de cada amostra como é mostrado na Tabela 1. Como pode ser observadas na tabela, somente três amostras ficaram fora das especificações regulamentadas pela Resolução nº. 15 da ANP. A propriedade físico-química que caracterizou esta não conformidade nas amostras foi o ponto de fulgor, visto que o limite mínimo especificado é 38,0 °C. Tal dado é importante para a classificação dos produtos combustíveis, em especial no que tange à segurança e aos riscos de transporte, armazenamento e manuseio.⁶ A massa específica de todas as amostras foi avaliada e neste parâmetro encontraram-se valores entre 850 e 862 kg/m^3 a 20 °C. O controle da massa específica é necessário e importante para o transporte e armazenamento das amostras.^{7,8} A quantidade de componentes leves e pesados presente no óleo diesel foi monitorado pelo uso da curva de destilação, na qual os valores obtidos para os 50% evaporados foram no mínimo 268,7 e no máximo 285,1 e para 85% evaporados, 346,9 e 360,7, respectivamente. Estes valores encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP e são de grande importância, pois grandes quantidades de frações mais leves acarretam riscos de inflamabilidade do produto, maior consumo de combustível e perda de potência no motor, enquanto

que grandes frações pesadas acarretam uma vaporização incompleta na câmara de combustão possibilitando no aumento das emissões de materiais particulados não queimados.⁶

Tabela 1. Resultados obtidos das Amostras de Óleo Diesel Analisadas de acordo com a Resolução nº. 15.

Amostra	Massa Específica (kg/m ³)	Destilação (°C)		Índice de Cetano	Enxofre (% m/m)	Ponto de Fulgor (°C)	Características de Reprovação
		50%	85%				
1	856	283,3	360,7	44,4	0,22	44	-
2	862	285,1	357,5	42,5	0,16	43	-
3	851	274,9	355,1	44,4	0,18	43	-
4	857	281,9	359,5	44,1	0,20	44	-
5	854	277,0	354,9	44,0	0,22	40	-
6	852	282,0	360,6	45,7	0,19	40	-
7	853	277,4	356,2	44,4	0,19	39	-
8	855	279,3	357,9	43,8	0,19	40	-
9	852	268,7	352,2	43,3	0,15	37	pto de fulgor
10	852	278,3	355,0	45,2	0,16	41	-
11	850	271,2	350,6	44,2	0,17	41	-
12	856	280,6	359,3	43,8	0,20	41	-
13	852	275,0	353,9	44,0	0,18	40	-
14	851	274,4	352,3	44,6	0,15	43	-
15	855	274,3	355,5	42,8	0,20	37	pto de fulgor
16	854	277,4	356,1	43,6	0,19	38	-
17	852	276,5	355,0	44,4	0,18	42	-
18	852	275,4	353,6	44,2	0,18	41	-
19	851	271,9	352,3	43,9	0,17	42	-
20	851	273,9	352,5	44,5	0,16	40	-
21	850	272,8	346,9	44,7	0,18	44	-
22	855	283,8	352,3	45,2	0,09	44	-
23	855	279,2	356,8	44,0	0,20	39	-
24	851	273,9	353,9	44,1	0,17	41	-
25	855	277,9	356,3	43,2	0,20	37	pto de fulgor
26	853	280,9	357,0	45,0	0,19	41	-
27	852	274,5	352,1	44,2	0,18	42	-
28	856	278,5	359,4	43,7	0,19	41	-
29	856	276,4	355,0	43,0	0,19	41	-
30	857	278,2	348,0	43,6	0,08	45	-

Durante a execução das análises por RMN ¹H, houve dificuldade na obtenção de boa resolução nos sinais do espectro, principalmente quando o volume de amostra a ser analisado diminui ou aumenta (Figura 1). Ressalta-se que à medida que o volume de amostra diminui o ruído da linha base aumenta significativamente. Por outro lado, quando o volume de amostra aumenta existiu diminuição na resolução espectral devido a coalescência dos sinais na região com deslocamento químico próximo a 2,0 ppm. A partir de tais informações definimos como valor ótimo um volume de adição de amostra intermediário, neste caso 30μL. Este volume apresenta a peculiaridade em reduzir o ruído e a coalescência dos sinais espectrais no experimento de forma significativa.

A partir deste resultado foram analisadas as amostras e gerados os espectros. A fim de ilustrar a complexidade do sistema investigado, espectros típicos obtidos nas amostras de óleo diesel avaliadas estão apresentados na Figura 2, onde pode-se observar a alta similaridade entre os perfis espectroscópicos.

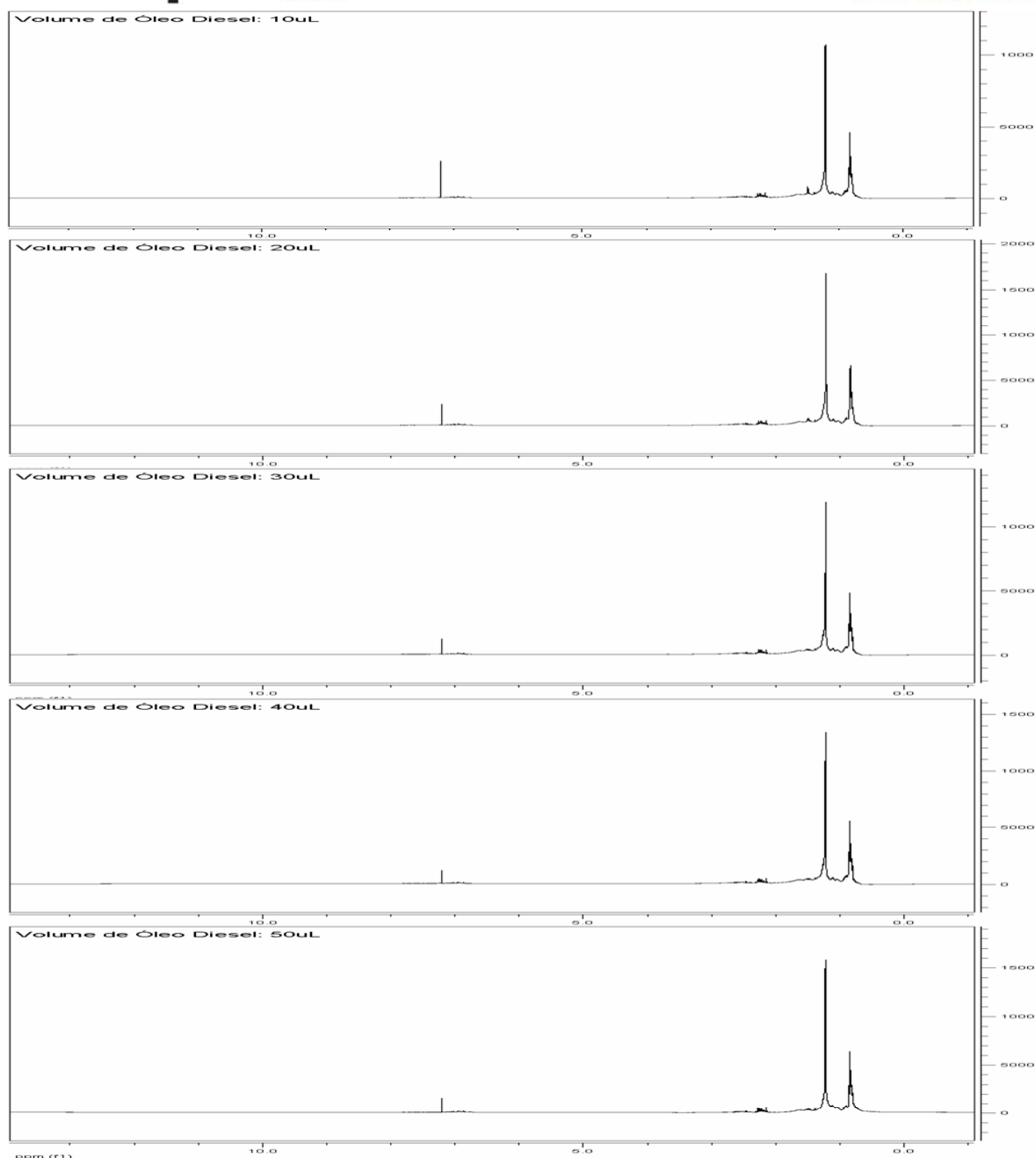


Figura 1. Espectros de RMN ^1H (500MHz in CDCl_3) de amostras de óleo diesel comercial com diferentes volumes adicionados de amostra.

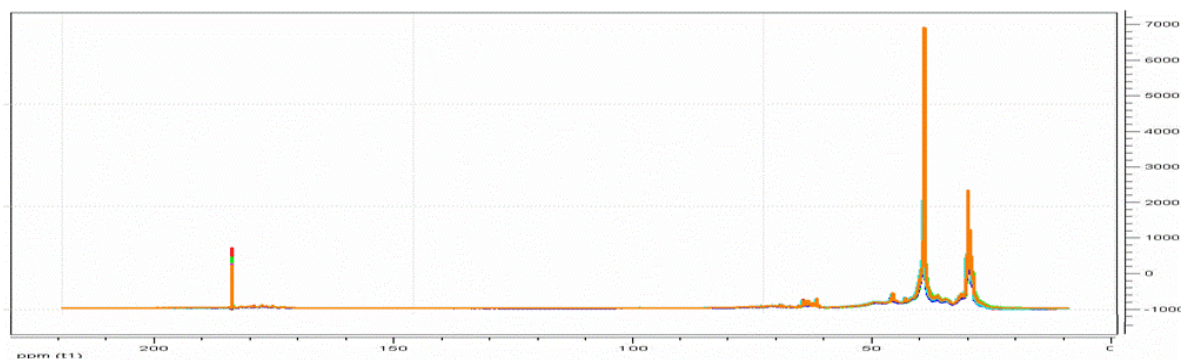


Figura 2. Espectros típicos obtidos nas amostras de óleo diesel avaliadas

Foi possível a execução dos ensaios para o controle de qualidade dos óleos diesel de acordo com as normas vigentes e atuais, com os quais se podem verificar a qualidade das amostras a serem analisadas. A partir deste lote de amostra tornou-se possível obter as condições ótimas da análise espectrométrica, efetuando-se somente cinco experimentos (Volume de Amostra: 30 μ L; Volume de Solvente: 550 μ L; e Tempo de Análise: 1 min). A metodologia ora desenvolvida apresentou-se reproduzível, com resolução adequada e tempo de análise satisfatório, contribuindo de forma significativa para a próxima etapa do trabalho que visa exatamente à construção de um banco de dados dos seus perfis espectroscópicos e sua correlação a modelos classificatórios e de regressão utilizando ferramentas quimiométricas.

1. http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/CVview_postospetro/05?OpenDocument, Petrobras Distribuidora S.A, 2006.
2. BRASIL. Promotoria de Justiça de Defesa do Consumidor. **Qualidade dos Combustíveis**, 2004.
3. Levin A.Y.; Trofimova G.L.; Ivanova O.V.; Budanovskaya G.A. *Chem. Techn. Fuels and Oils* **2006**, 42, 2, 150-153.
4. Rebouças M.V.; Gomes A.T.; Teixeira L.S.G., *2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo & Gás*, Rio de Janeiro - RJ, **2003**.
5. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Resolução nº 15**, D.O.U. 2006.
6. de Menezes E.W.; da Silva R.; Cataluña R.; Ortega R.J.C. *Fuel* **2006**, 85, 815-822.
7. Kawabini A.; Shikada A.; Miyao K. *JSAE Rev.* **2000**, 21, 73-78.
8. Côcco L.C.; Yamamoto C.I.; von Meiden O.F. *Chem. Int. Lab. Syst.* **2005**, 76, 55-63.