

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA DORNELES DA SILVA

**NOVA PROPOSTA DE DOSAGEM E DETERMINAÇÃO DE ADITIVO
MELHORADOR DE CETANO EM ÓLEO DIESEL**

Porto Alegre, 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA DORNELES DA SILVA

**NOVA PROPOSTA DE DOSAGEM E DETERMINAÇÃO DE ADITIVO
MELHORADOR DE CETANO EM ÓLEO DIESEL**

Trabalho de conclusão apresentado junto à Atividade de Ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Química Industrial.

Prof. Dr. Evandro Steffani

Orientador

Prof. Dr. Marcio Schwaab

Co-orientador

Porto Alegre, 2017.

RESUMO

O óleo diesel deve atender as especificações de qualidade presentes na Resolução ANP Nº 50/2013. Uma das características determinadas deste produto está relacionada à qualidade de ignição do combustível, que é o Número de Cetano. Para melhorar essa característica podem ser utilizados aditivos denominados melhoradores de cetano. Aditivos são insumos que apresentam alto valor agregado. Portanto, trabalhos de otimização na utilização desses produtos devem ser realizados frequentemente. Assim, a proposta deste trabalho foi contribuir para a otimização na utilização desse aditivo em uma empresa produtora de óleo diesel. Esse objetivo foi alcançado através da determinação da relação do delta de Número de Cetano Derivado (ASTM D6890) e a concentração do melhorador de cetano. Além disso, foi comparada a dosagem indicada pelo fornecedor com a dosagem determinada experimentalmente para o aumento do Número de Cetano. Neste trabalho, também foi realizado um estudo considerando a composição da carga da unidade produtora de óleo diesel. O objetivo deste estudo foi verificar o impacto desta variável na resposta do diesel ao aditivo melhorador de cetano. A determinação do teor de aditivo melhorador de cetano no óleo diesel pode ser necessária em caso de desvios operacionais. A proposta de metodologia para determinação do aditivo melhorador de cetano (2-etil-hexil nitrato) foi realizada considerando a condição de produção e o controle de parâmetros do óleo diesel na empresa em que o estudo foi realizado. Através da determinação da relação entre o teor de aditivo melhorador de cetano em diesel e o teor de Nitrogênio Total (ASTM D4629) foi possível propor uma metodologia alternativa e inovadora para determinação do melhorador de cetano no óleo diesel.

Palavras-chave: Óleo Diesel; Número de Cetano; Melhorador de Cetano.

ABSTRACT

Diesel oil must comply with quality specifications in ANP Resolution No. 50/2013. One of the determined characteristics of this product is related to the ignition quality of the fuel, which is the Cetane Number. In order to improve this feature, additives called cetane improvers may be used. Additives are inputs that present high added value. Therefore, optimization work on the use of these products should be carried out frequently. Thus, the proposal of this work was to contribute to the optimization of the usage of this additive in a company producing diesel oil. This objective was reached by determining the ratio of the Derived Cetane Number (ASTM D6890) delta and the concentration of the cetane improver. In addition, the dosage indicated by the supplier was compared with the dosage determined experimentally for increasing the Cetane Number. In this work, it was also performed a study considering the composition of the load of the diesel oil production unit. The main objective of this study was to verify the impact of this variable on the diesel response to the cetane improver additive. Determination of the cetane improver additive content in diesel oil may be necessary in case of operational deviations. The proposed methodology for the determination of the cetane improver additive (2-Ethylhexyl nitrate) was performed considering the production condition and control of diesel oil parameters in the company, where the study was carried out. By determining the relationship between the cetane improver additive content in diesel and the total nitrogen content (ASTM D4629), it was possible to propose an alternative and innovative methodology to determine the cetane improver in diesel oil.

Keywords: Diesel Oil; Cetane Number; Cetane Improver.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1. Estrutura molecular do 2-Etil-hexil nitrato ($C_8H_{17}NO_3$).
- FIGURA 2. Fluxograma do processo de produção de óleo diesel.
- FIGURA 3. Fluxo para determinação do volume de melhorador de cetano a ser adicionado em tanque de óleo diesel.
- FIGURA 4. Delta de Número de Cetano Derivado em função da concentração de melhorador de cetano (ppm volume).
- FIGURA 5. Delta de Número de Cetano Derivado em função da concentração de melhorador de cetano – Amostras 2, 3, 4 e 5.
- FIGURA 6. Delta de Número de Cetano derivado em função da concentração de aditivo, conforme fabricante e Amostra 1.
- FIGURA 7. Delta de Número de Cetano derivado em função da concentração de aditivo, conforme fabricante e Amostra 2.
- FIGURA 8. Delta de Número de Cetano derivado em função da concentração de aditivo, conforme fabricante e Amostra 3.
- FIGURA 9. Concentração de melhorador de cetano (ppm) em função do delta de Número de Cetano.
- FIGURA 10. Composição da carga da unidade de produção de óleo diesel.
- FIGURA 11. Corrente A e teor de aditivo necessário para atingir NCD mínimo.
- FIGURA 12. Corrente B e teor de aditivo necessário para atingir NCD mínimo.
- FIGURA 13. Corrente C e teor de aditivo necessário para atingir NCD mínimo.
- FIGURA 14. Corrente D e teor de aditivo necessário para atingir NCD mínimo.
- FIGURA 15. Concentração de Nitrogênio Total em função da concentração de melhorador de cetano em óleo diesel.
- FIGURA 16. Concentração de Nitrogênio Total em função da concentração de melhorador de cetano em óleo diesel.
- FIGURA 17. Teor de Nitrogênio Total inicial e final de tanques de óleo diesel não aditivados.
- FIGURA 18. Teor de Nitrogênio Total inicial e final de tanques de óleo diesel aditivados com melhorador de cetano.
- FIGURA 19. Teor de melhorador de cetano em óleo diesel.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Composição elementar média do petróleo segundo Speight (2001).

TABELA 2. Tabela de aditivação de melhorador de cetano.

TABELA 3. Composição da carga da unidade de produção de óleo diesel.

TABELA 4. Amostras de óleo diesel.

TABELA 5. Concentração de Melhorador de cetano conforme Delta de NCD.

TABELA 6. Nova Tabela de aditivação de melhorador de cetano.

TABELA 7. Preço da calibração do método ASTM D4046.

TABELA 8. Preço unitário da determinação de alquil nitrato (ASTM D4046).

TABELA 9. Preço da calibração do método ASTM D4629.

TABELA 10. Consumo diário de gases no modo espera e por análise (ASTM D4629).

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

FCC – Craqueamento Catalítico Fluido

GC/MS – Cromatografia acoplada a espectrometria de massas

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

IQT – Ignition Quality Tester

NC – Número de Cetano

NCD – Número de Cetano Derivado

PMI – Ponto Morto Inferior

PMS – Ponto Morto Superior

RAT – Resíduo Atmosférico

RV – Resíduo de Vácuo

S10 – Óleo diesel que apresenta teor máximo de 10 ppm de enxofre

S500 – Óleo diesel que apresenta teor máximo de 500 ppm de enxofre

S1800 – Óleo diesel que apresenta teor máximo de 1800 ppm de enxofre

2-ENH: 2-etil-hexil nitrato

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 PETRÓLEO.....	11
2.2 PROCESSOS DE REFINO DO PETRÓLEO.....	12
2.2.1. Processos de separação.....	13
2.2.2. Processos de Conversão.....	14
2.2.3. Processos de Tratamento.....	14
2.2.4. Processos auxiliares.....	16
2.3. DERIVADOS DE PETRÓLEO.....	16
2.4. ÓLEO DIESEL.....	17
2.4.1. MOTOR AUTOMOTIVO – CICLO DIESEL.....	18
2.4.2. QUALIDADE DO ÓLEO DIESEL.....	18
2.4.2.1 Volatilidade.....	19
2.4.2.2. Viscosidade e lubricidade.....	19
2.4.2.3. Cristalização de parafinas.....	20
2.4.2.4. Presença de água e sedimentos.....	20
2.4.2.5. Estabilidade à oxidação.....	20
2.4.2.6. Qualidade de ignição.....	20
2.4.2.6.1. Melhorador de cetano.....	23
2.5. PRODUÇÃO DE ÓLEO DIESEL.....	26
3. OBJETIVOS.....	29
3.1. Objetivo geral.....	29
3.2. Objetivos específicos.....	29
4. METODOLOGIA.....	30
4.1. Amostras.....	30
4.2. Experimentos e levantamento de dados.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1. Resultados das amostras de óleo diesel.....	33

5.2. Resposta do aditivo melhorador de cetano.....	33
5.2.1. Aplicação dos resultados na produção de óleo diesel.....	38
5.3. Influência da composição da carga da unidade de produção de óleo diesel.....	41
5.4. Determinação do Teor de Melhorador de Cetano em óleo diesel.....	45
5.4.1. Avaliação do método proposto de Determinação do Teor de Melhorador de Cetano em óleo diesel.....	48
5.4.2. Avaliação dos custos do método proposto de Determinação do Teor de Melhorador de Cetano em óleo diesel.....	51
6. CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

Óleo diesel é o principal combustível comercializado no Brasil, principalmente no setor rodoviário, em função da matriz de transporte brasileira. Para que esse produto possa ser comercializado no mercado nacional ele deve atender quesitos de qualidade estabelecidos pela Resolução ANP Nº50/2013 determinada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A ANP é o órgão regulador das atividades das indústrias de petróleo, gás natural e biocombustíveis do Brasil.

Uma das propriedades avaliadas do óleo diesel é o Número de Cetano Derivado (NCD), que indica a qualidade de queima do combustível. Frequentemente, há necessidade de adição de um produto conhecido como melhorador de cetano ao diesel para que esse atinja a especificação mínima exigida pela regulamentação da ANP de Número de Cetano.

Aditivos são insumos que apresentam alto valor agregado. Portanto, o objetivo geral deste trabalho foi contribuir para a otimização na utilização do aditivo melhorador de cetano em uma empresa produtora de óleo diesel. A realização de experimentos permitiu a comparação entre as recomendações de dosagem indicadas pelo fabricante e os resultados obtidos.

O óleo diesel é produzido com frações de petróleo provenientes de unidades de produção como a Destilação, o Craqueamento Catalítico e o Coqueamento Retardado. Devido a necessidade de atingir especificação de teor de enxofre, uma mistura dessas frações é inserida em uma unidade produtora de óleo diesel de Hidrotratamento. Neste trabalho foi possível avaliar a influência da composição de carga da unidade produtora de óleo diesel na resposta do produto ao aditivo melhorador de cetano.

Além das contribuições obtidas na otimização do aditivo melhorador de cetano, neste trabalho é proposto um método de quantificação do aditivo nos tanques certificados de óleo diesel. O objetivo desta quantificação é verificar desvios de forma a melhorar processos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura de gases, líquidos e sólidos cujas características variam grandemente conforme o campo produtor.^[1] Petróleo é essencialmente uma mistura de hidrocarbonetos.^[2] Há diferentes hidrocarbonetos presentes no petróleo, que apresenta características que variam de acordo com o tipo de hidrocarboneto predominante. Podem ocorrer óleos muito fluidos e com grandes proporções de destilados leves, assim como óleos muito viscosos e escuros, com elevada concentração de destilados pesados.^[1]

O petróleo é inflamável à temperatura ambiente. Sua densidade relativa pode variar muito, entre 0,75 e 1,0. Seu odor pode ser fortemente desagradável devido a presença de compostos sulfurados, como o gás sulfídrico, por exemplo, que é altamente tóxico. Apesar das diferenças apresentadas, a composição elementar do petróleo varia pouco, conforme dados da Tabela 1.^[1]

TABELA 1. Composição elementar média do petróleo segundo Speight (2001).^[1]

Elemento	Porcentagem mássica
Carbono	83,0 - 87,0
Hidrogênio	11,0 - 14,0
Enxofre	0,06 - 8,0
Nitrogênio	0,11 - 1,7
Oxigênio	0,5
Metais (Fe, Ni, V, etc)	0,3

A elevada proporção de carbono e hidrogênio em relação aos outros constituintes existentes no petróleo, indica que os hidrocarbonetos são os principais constituintes, atingindo mais de 90% de sua composição. Portanto, os constituintes do petróleo podem ser divididos em duas grandes classes: hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos. Os não-hidrocarbonetos constituem os derivados orgânicos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos.^[1]

Os hidrocarbonetos presentes no óleo cru são de três classes diferentes: parafínicos, naftênicos e aromáticos.^[2] Os hidrocarbonetos chamados de parafínicos na indústria do petróleo correspondem aos alcanos, que são hidrocarbonetos saturados de cadeia normal ou ramificada que apresentam fórmula geral C_nH_{2n+2} . Os naftênicos são os cicloalcanos que são hidrocarbonetos saturados que contém uma ou mais cadeias cíclicas, que apresentam fórmula geral C_nH_{2n} . Os compostos aromáticos são os que contém de um a cinco anéis benzênicos e cadeias curtas. ^[1]

Além disso, podem ocorrer no petróleo os hidrocarbonetos mistos, que são aqueles que apresentam simultaneamente núcleos aromáticos e naftênicos. Esses compostos são os maiores constituintes das frações pesadas do petróleo.^[1] Já os hidrocarbonetos olefínicos são produzidos durante os processos de craqueamento ou desidrogenação de parafinas e naftênicos. São hidrocarbonetos de fórmula geral C_nH_{2n} . Não há olefinas em óleo cru. ^[2,3]

O petróleo, em seu estado natural, não pode ser aproveitado de forma prática para outros fins que não seja o de fornecimento de energia via combustão. Porém, a sua composição química baseada em hidrocarbonetos de grande heterogeneidade molecular possibilita usos especializados e sofisticados, como o requerido pelas máquinas de combustão interna. ^[4] Portanto, existem diversos processos de refino de forma a possibilitar a obtenção dos diferentes produtos originados do petróleo.

2.2 PROCESSOS DE REFINO DO PETRÓLEO

O refino do petróleo é constituído por um conjunto de processos industriais distintos, por meio dos quais são obtidas as diversas frações do petróleo. Existem vários processos de refino que são empregados de acordo com a adequada avaliação econômica e em função do tipo de petróleo processado assim como do mercado a ser atendido. Processos de separação, conversão e tratamento dos diversos componentes do óleo cru originam os derivados de petróleo.

Processos de separação são utilizados para separar frações de acordo com uma propriedade física, como por exemplo, o ponto de ebulição, o qual é determinante na separação das frações por destilação. Já processos de

conversão correspondem a processos químicos onde ocorrem transformações de hidrocarbonetos presentes na carga em outros hidrocarbonetos. Esses processos geralmente ocorrem após o primeiro processo de separação constituído pela destilação do petróleo. Processos de tratamento tem o objetivo de remover ou transformar contaminantes e, em geral, ocorrem após processos de separação e de conversão.^[1] Já os processos auxiliares não agregam propriamente transformação ao petróleo ou às suas frações, mas são essenciais no esquema de refino de petróleo. ^[4]

2.2.1. Processos de separação

Sabendo que o petróleo contém água, pois no Brasil a extração é no mar, toda essa água emulsificada e os sais nela dissolvidos devem ser removidos. Portanto, o primeiro processo pelo qual o petróleo é submetido consiste na dessalgação. A dessalgação tem o objetivo de remover esses sais dissolvidos.

Além da dessalgação, o petróleo é submetido ao preaquecimento e pré-fracionamento onde são separados o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), o gás combustível e a nafta leve através da destilação, que é o processo básico de separação do petróleo. ^[4] O produto de fundo da torre de pré-fracionamento é submetido ao aquecimento a uma temperatura mais elevada, na qual possam ser separados a nafta pesada, o querosene e os gasóleos leve e pesado (denominados diesel) com ponto final de ebulição em torno de 400°C. O resíduo do fundo dessa torre, chamado de resíduo atmosférico (RAT), geralmente é encaminhado à unidade de destilação a vácuo, mas também pode ser processado em unidades de conversão. ^[1]

Na destilação a vácuo, que opera a uma pressão abaixo da atmosférica, ocorre a separação de frações pesadas, tais como, gasóleo leve e pesado de vácuo. Nesta unidade, devido a redução da pressão, há uma diminuição do ponto de ebulição dos compostos presentes no RAT, sendo necessário menor energia para obter a sua separação. O resíduo obtido na destilação a vácuo é chamado de resíduo de vácuo (RV), que apresenta temperatura de ebulição acima de 550°C e é encaminhado a unidades de conversão ou utilizado na produção de asfalto. ^[1]

2.2.2. Processos de Conversão

A maioria das frações obtidas através da destilação atmosférica e a vácuo são encaminhadas para as unidades de conversão e/ou tratamento. As unidades de conversão comuns em refinarias são as unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e unidade de Coqueamento Retardado. ^[1]

A unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado tem o objetivo de produzir frações leves a partir de frações pesadas, tais como, RAT ou gasóleo de vácuo provenientes das unidades de destilação. Os produtos obtidos são, por exemplo, GLP, nafta e óleo leve de reciclo. Nesta unidade, ocorre o contato das frações pesadas com um catalisador finamente dividido ^[2] (zeólitas) a elevada temperatura (500-540°C) ocorrendo as reações de ruptura catalítica. O catalisador é separado através de ciclones e regenerado através da queima para remoção do coque nele depositado. ^[1]

As frações obtidas no FCC são separadas através de uma torre fracionadora e são submetidas a tratamentos para remoção de contaminantes, como o gás sulfídrico, por exemplo. Essas frações são constituídas por hidrocarbonetos parafínicos (normais e ramificados), naftênicos, olefínicos (normais, ramificados, mono e di) e aromáticos, com predomínio dos dois últimos tipos. O óleo leve de reciclo, por exemplo, contém elevada concentração de aromáticos e de contaminantes, o que obriga o seu tratamento em unidades de hidrotratamento para possibilitar sua adição ao óleo diesel. ^[1]

Na unidade de Coqueamento Retardado ocorre um processo de craqueamento térmico (485°C) que utiliza como carga frações pesadas de outros processos, como o resíduo de vácuo. ^[4] A nafta e o gasóleo de coqueamento são considerados instáveis devido ao teor elevado de contaminantes, além do elevado teor de diolefinas. Portanto, essas frações devem ser estabilizadas para que possam fazer parte da gasolina e do diesel. Além disso, o coque obtido através do processo constitui um produto final em uma refinaria. ^[1]

2.2.3. Processos de Tratamento

Além dos processos de separação e conversão principais para a obtenção de derivados de petróleo, as refinarias também apresentam processos de

tratamento. Esses processos são utilizados para melhorar propriedades relacionadas principalmente à presença de compostos sulfurados e de compostos oxigenados. O objetivo destas unidades de tratamento consiste em conferir as características de qualidade necessárias aos produtos, tais como, corrosividade, teor de enxofre, acidez, estabilidade química e térmica. [1]

Para a adequação da qualidade de frações leves e médias (naftas, querosene e diesel) são utilizados processos de Hidrotratamento. A unidade de Hidrotratamento tem o objetivo de reduzir os teores de contaminantes das diferentes frações obtidas através da destilação, do Craqueamento Catalítico e do Coqueamento Retardado. O processo é baseado na reação em leitos catalíticos do hidrogênio com os contaminantes presentes nas frações, a pressões e temperaturas elevadas. [1] Em função das exigências ambientais de uma expressiva redução de contaminantes nos produtos, esse processo tornou-se imprescindível ao refino moderno. [4]

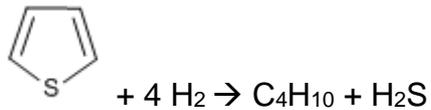
Conforme as condições operacionais e o tipo de catalisador utilizado na unidade de Hidrotratamento, ocorrem reações de remoção de sulfurados, nitrogenados, oxigenados e a saturação de olefinas e aromáticos. Nestes casos o processo recebe o nome, respectivamente, de hidrodessulfurização, hidrodensnitrogenação, hidrodeseoxigenação, saturação de olefinas ou hidrodesaromatização. Geralmente o processo é simplesmente chamado de Hidrotratamento porque ocorrem múltiplos tipos de reações. [1]

As reações de hidrodessulfurização ocorrem em condições operacionais mais brandas e com catalisadores à base de cobalto-molibdênio (CoMo). [1] O catalisador mais econômico para remoção de enxofre são os sulfetos de cobalto e molibdênio (CoMo) em suporte de alumina. [2] Já na hidrodensnitrogenação é necessário elevadas pressões e temperaturas com catalisador de níquel-molibdênio (NiMo). [1] Apesar de catalisadores à base de cobalto-molibdênio serem seletivos para remoção de enxofre e catalisadores à base de níquel-molibdênio serem seletivos para nitrogênio, ambos removem enxofre e nitrogênio. [2]

A dificuldade de remoção de enxofre aumenta na seguinte ordem: parafinas, naftênicos e aromáticos. Reações típicas de Dessulfurização que ocorrem no processo de hidrotratamento são as seguintes: [2]

- Mercaptans: $\text{RSH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$

- Sulfetos: $R_2S + 2 H_2 \rightarrow 2 RH + H_2S$
- Dissulfetos: $(RS)_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 RH + 2 H_2S$
- Tiofenos:



Abaixo são apresentadas reações típicas de remoção de nitrogênio no processo de hidrotreatamento. [2]

- Pirrol: $C_4H_4NH + 4 H_2 \rightarrow C_4H_{10} + NH_3$
- Piridina: $C_5H_5N + 5 H_2 \rightarrow C_5H_{12} + NH_3$

2.2.4. Processos auxiliares

Processos auxiliares fornecem insumos à operação de outros processos ou aqueles cujo objetivo é o de tratar efluentes das operações industriais. Incluem-se nesse grupo: a geração de hidrogênio (fornecimento desse gás às unidades de hidroprocessamento); a recuperação de enxofre (produção de enxofre a partir do gás rico em H_2S), a unidade de ácidos; as utilidades (vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás e óleo combustível) e o tratamento de efluentes. [4]

O processo de geração de hidrogênio tem o objetivo de suprir a demanda de hidrogênio das unidades de hidrotreatamento. O processo mais usual de geração de hidrogênio consiste na reação de hidrocarbonetos com vapor d' água, processo conhecido como reforma a vapor. Essa reação ocorre a temperatura elevada ($>800^\circ C$) com auxílio de catalisadores à base de níquel. A matéria-prima preferencial para esse processo é o gás natural. [4]

2.3. DERIVADOS DE PETRÓLEO

Os derivados de petróleo podem ser divididos em duas classes principais: não combustíveis ou não energéticos e combustíveis ou energéticos. Óleos lubrificantes e parafinas, matérias-primas para petroquímica e fertilizantes (gases, nafta e gasóleos), produtos especiais (solventes, asfaltos, coque de petróleo, extrato aromáticos) são derivados de petróleo não combustíveis. Gás

liquefeito de petróleo, querosene iluminante, querosene de aviação, gás combustível, óleo combustível, gasolina e óleo diesel são combustíveis. Os combustíveis constituem o conjunto de derivados de petróleo de maior demanda em todo o mundo. [4]

2.4. ÓLEO DIESEL

Óleo diesel é um derivado do petróleo constituído por hidrocarbonetos de 10 a 25 átomos de carbono com faixa de destilação geralmente situada entre 150 e 400°C. Esse produto apresenta propriedades que permitem a sua adequada utilização, predominantemente, em veículos movidos por motores que funcionam conforme o Ciclo Diesel. [1]

Para atender às diversas aplicações do produto, vários tipos de diesel são encontrados no mercado. No território nacional, a ANP estabelece: óleo diesel (S10 e S500) de uso rodoviário, óleo diesel S1800 de uso não rodoviário e óleo diesel Marítimo. Os óleos diesel S10 e S500 são utilizados em veículos automotivos, máquinas agrícolas, máquinas de construção e máquinas industriais. O óleo diesel S1800 é utilizado na mineração, em transporte ferroviário e em geração de energia elétrica (termoelétricas). O óleo diesel marítimo é utilizado em embarcações. A regulamentação da ANP vem incentivando ao longo dos anos a gradativa diminuição do teor de enxofre do óleo diesel em uso no país. A presença de enxofre no combustível reduz a vida útil do motor e aumenta as emissões de óxidos de enxofre (SO₂ ou SO₃). Estes gases podem promover a formação das chuvas ácidas, quando combinados com a água da atmosfera. [5]

Atualmente, para uso rodoviário, estão vigentes o diesel S10 e o diesel S500 - que recebe adição obrigatória de corante vermelho, para diferenciá-lo da versão menos poluente (S10). [5] O Diesel S10, que contém o equivalente a um teor máximo de enxofre de 10 miligramas para cada 1.000.000 de miligramas do produto (10 partes por milhão), é adequado para as novas tecnologias de controle de emissões dos novos motores a diesel fabricados a partir de 2012. O óleo diesel automotivo S500 é assim chamado por conter 500 mg/kg ou ppm (partes por milhão) de teor máximo de enxofre. O S500 é adequado para a frota de veículos a diesel fabricados antes de 1º de janeiro de 2012. [6] O óleo diesel

comercializado no Brasil recebe adição de biodiesel por determinação de lei federal, em porcentagem definida e regulamentada pela ANP. [4]

A Resolução ANP Nº50/2013 estabelece as especificações do óleo diesel de uso rodoviário e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território Brasileiro. [7]

2.4.1. MOTOR AUTOMOTIVO – CICLO DIESEL

O motor Diesel é uma máquina a combustão interna que opera segundo um ciclo de quatro tempos chamado Ciclo Diesel. A ignição do combustível é obtida pela elevada pressão e temperatura (500 – 800°C) proporcionada pela compressão do ar, em conjunto com a injeção do diesel nebulizado na câmara de combustão. [1]

O Ciclo Diesel inicia com a fase de admissão de ar, seguida pela sua compressão. Próximo ao ponto morto superior (PMS), o óleo diesel é injetado na câmara vaporizando-se e misturando-se ao ar. Ocorre a autoignição da mistura, que constitui a fase de potência ou expansão, em que a energia térmica produzida é transformada em energia mecânica. Quando o pistão atinge o ponto morto inferior (PMI) inicia-se a fase de descarga, e os gases da combustão são então descarregados para a atmosfera, terminando o ciclo. [1]

No final do processo de compressão, um pouco antes do pistão chegar ao PMS, o óleo diesel é injetado, sob a forma de gotículas em alta pressão e nebulizado na câmara de combustão, onde ele é vaporizado e após um pequeno intervalo de tempo (atraso ou retardo de ignição) começa a se inflamar espontaneamente. [1] Quanto menor o atraso de ignição, melhor é a qualidade de ignição do combustível, que pode ser medida pelo Número de Cetano (NC) do combustível.

2.4.2. QUALIDADE DO ÓLEO DIESEL

Existem diversos requisitos de qualidade que um combustível deve apresentar para ser adequado para ser utilizado em veículos que funcionam de

acordo com o Ciclo Diesel. Portanto, a ANP regulamenta o controle de qualidade desse produto determinando todos os ensaios e parâmetros que devem ser atingidos para que o produto esteja adequado para a utilização no território nacional brasileiro. Na Resolução da ANP são estabelecidas as normas nacionais e internacionais que devem ser utilizadas para a determinação de cada requisito de qualidade. [7]

Volatilidade, viscosidade, lubrificidade, cristalização de parafinas, presença de água e sedimentos, estabilidade à oxidação e qualidade de ignição são as principais características de qualidade do óleo diesel controladas conforme a legislação ANP. [4]

2.4.2.1 Volatilidade

A volatilidade do óleo diesel é controlada de forma a garantir o atendimento de requisitos relacionados à segurança e manuseio do produto assim como a sua combustão completa. A segurança no transporte e manuseio é controlada pelo ponto de fulgor, que é a temperatura mínima na qual um combustível libera vapores suficientes para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. Já a vaporização total do combustível na câmara de combustão evita a formação de resíduos e favorece a combustão completa. As temperaturas da curva de destilação correspondentes aos 50% e 85% ou 90% recuperados são usadas para avaliar esse requisito. [4]

2.4.2.2. Viscosidade e lubrificidade

A viscosidade cinemática é utilizada para avaliar a capacidade de nebulização do combustível e de lubrificação do sistema de injeção. Ela é controlada em uma faixa de valores, pois viscosidades muito elevadas provocam penetração excessiva do jato de combustível na câmara de combustão, enquanto valores muito reduzidos provocam excessiva dispersão na câmara e lubrificação inadequada. [4]

A lubrificidade depende também da presença de compostos polares no óleo diesel, sendo controlada por um ensaio em que se mede a cicatriz derivada do atrito entre peças em contato com o óleo diesel. Produtos altamente

parafínicos, como os oriundos do processo de hidrotreatamento, podem demandar o uso de aditivos de lubricidade. O biodiesel atua melhorando a lubricidade do óleo diesel. [4]

2.4.2.3. Cristalização de parafinas

Hidrocarbonetos parafínicos de cadeia linear ou pouco ramificada e de elevada massa molar apresentam maior tendência a se cristalizar em baixas temperaturas. [4] O diesel deve apresentar facilidade de escoamento mesmo a baixas temperaturas, portanto o teor de tais parafinas é limitado. A propriedade avaliada é a temperatura mínima na qual o diesel apresenta escoamento aceitável. [1] Na Resolução da ANP é estabelecida essa temperatura mínima para cada região do país de acordo com a estação do ano, sendo essa uma característica sazonal. [7]

2.4.2.4. Presença de água e sedimentos

O diesel não deve conter água e sedimentos, pois a água ocasionaria o desenvolvimento de microorganismos que geram, assim como os sedimentos, as borras que causam entupimento de filtros e incrustações no veículo. [1] Depósitos nos bicos injetores podem prejudicar a nebulização do combustível. [4]

2.4.2.5. Estabilidade à oxidação

O ensaio de estabilidade à oxidação tem o objetivo de determinar a tendência do óleo diesel ao escurecimento e à formação de depósitos em decorrência da exposição a altas temperaturas. Os compostos aromáticos, sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel são os mais suscetíveis à oxidação. [4]

2.4.2.6. Qualidade de ignição

No motor Ciclo Diesel, a primeira fase do processo de autoignição, que é física, é constituída pela nebulização, vaporização e mistura com ar. Nessa fase

o ideal é que o combustível apresente baixa tensão superficial, densidade e temperatura de ebulição. Na segunda fase do processo, que é química, ocorre a autoignição do óleo diesel. Essa fase inicia com a formação de radicais livres e posterior quebra das ligações nas moléculas que compõem o combustível. Dessa forma, ocorre a combustão, isto é, a reação de queima com oxigênio proveniente do ar que é inserido na câmara. Para uma ótima performance o ideal é que a composição do diesel seja de moléculas com maior facilidade de craqueamento, que são os hidrocarbonetos parafínicos lineares com maiores comprimentos de cadeia. Os hidrocarbonetos parafínicos são os constituintes do óleo diesel que apresentam as melhores características de combustão, e inversamente, os aromáticos são os que apresentam baixa qualidade de ignição no motor diesel. [1]

Portanto, existe uma faixa adequada de tamanho de moléculas para que a combustão seja otimizada considerando-se todas as etapas do processo: nebulização, vaporização, mistura com ar e autoignição. Assim, o óleo diesel é constituído por frações destiladas médias, com faixa de ebulição entre 150 e 400°C. [1]

Ao ser injetado no motor, o óleo diesel, ainda líquido e em forma de gotículas, necessita de um período de tempo, o retardo de ignição, menor do que 1 milissegundo, para se aquecer, se vaporizar e iniciar as reações de combustão. Quanto menor o retardo de ignição, mais eficiente e completo é o processo de combustão. Um menor retardo de ignição é proporcionado por uma adequada qualidade de ignição do óleo diesel. [4]

A qualidade de ignição é traduzida pelo Número de Cetano (NC) que é a característica mais importante do óleo diesel. [8] Número de Cetano representa diretamente o atraso de ignição do combustível na câmara de combustão. Esse atraso representa o tempo decorrido entre a injeção do combustível e a sua ignição. Quanto menor o retardo de ignição mais eficiente é o processo de combustão, tornando-se mais completa. Um longo retardo provoca um acúmulo de combustível na câmara que irá queimar na fase de expansão, o que acarreta um súbito aumento de pressão e um conseqüente ruído característico chamado de “batida de diesel”. Quanto maior o Número de Cetano, menor o desgaste dos pistões no motor, maior rendimento, menor consumo e menor nível de ruído.

Além disso, devido a combustão mais completa ocorre uma menor emissão de hidrocarbonetos, de monóxido de carbono, de aldeídos e de particulados. [1]

A determinação do Número de Cetano ocorre através da comparação com dois padrões de referência de comportamentos distintos na câmara de combustão em um motor padrão de um único cilindro, conforme método de teste padrão D613 da ASTM - American Society for Testing and Materials. [9] De forma a estabelecer uma escala de Número de Cetano foram selecionados dois padrões primários de referência. O cetano normal (n-hexadecano), com excelente qualidade de ignição (mínimo atraso), definido como Número de Cetano 100 e o heptametilnonano, de qualidade inferior de ignição, definido como Número de Cetano 15. [1]

Devido às dificuldades inerentes ao método de determinação do Número de Cetano, tais como, alto custo e longa duração do teste, algumas alternativas foram desenvolvidas para determinação do Número de Cetano. Uma alternativa, que atualmente é aceita pela ANP para determinação do Número de Cetano é o IQT (Ignition Quality Tester) que corresponde à norma ASTM D6890. [10] A correlação linear entre o atraso de ignição determinado através do IQT (ASTM D6890) e o Número de Cetano determinado através do ASTM D613 permite a obtenção do Número de Cetano Derivado (NCD).

Para determinação do Número de Cetano Derivado através do ASTM D6890 um pequeno volume de amostra é inserido na câmara de combustão de volume constante. Essa câmara é previamente carregada com ar comprimido em alta pressão e aquecida sob temperatura controlada. Cada injeção produz uma pequena explosão, que corresponde a um ciclo de combustão gerado pela ignição do combustível por compressão. O atraso de ignição é medido usando sensores que detectam o início da injeção do combustível e o início da combustão de cada ciclo. A sequência completa de análise engloba 15 pré-injeções e 32 injeções de análise. A média das medidas de atraso de ignição das últimas 32 injeções corresponde ao resultado da análise. Uma equação converte o resultado de atraso de ignição para Número de Cetano Derivado (NCD), que está correlacionado com o Número de Cetano pelo Método de Teste ASTM D613. [10]

2.4.2.6.1. Melhorador de cetano

Petróleos pesados, com altas concentrações de hidrocarbonetos aromáticos, apresentam maior dificuldade de atingir o valor mínimo exigido de Número de Cetano. Substâncias do tipo alquil nitratos são usadas com o objetivo de melhorar o Número de Cetano, decompondo-se a altas temperaturas e gerando radicais livres, o que facilita a autoignição. [1, 11, 12]

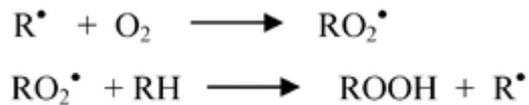
Vários tipos de produtos químicos como alquil nitratos, éter nitratos e compostos nitrosos tem sido identificados como efetivos no aumento do Número de Cetano. O produto mais comum utilizado para este propósito é o 2-etil-hexil nitrato (2-ENH) que é capaz de melhorar características de combustão, diminuindo o atraso de ignição. [13] O aditivo utilizado neste estudo é o 2-etil-hexil nitrato, que é o produto que domina o mercado de melhoradores de cetano. [8,14] A produção mundial de 2-ENH é estimada em aproximadamente 100 mil toneladas por ano. [15]

Para compreender como o melhorador de cetano aumenta o Número de Cetano é necessário entender, no mínimo qualitativamente, o que ocorre durante a autoignição. A teoria mais aceita para explicar a combustão de hidrocarbonetos é a teoria dos radicais livres. [16] A autoignição química é uma reação de radical livre compreendendo quatro etapas básicas: a etapa de iniciação que gera radicais livres; a etapa de propagação que converte um radical em outro; a etapa de ramificação que cria um excesso de radicais e a etapa de terminação na qual radicais livres são convertidos a produtos isentos de radical. Referente a combustão do diesel, a etapa de iniciação corresponde à reação do combustível (hidrocarbonetos) com oxigênio; a etapa de propagação corresponde a formação de radicais peróxidos e hidroperóxidos; a etapa de ramificação consiste na decomposição dos hidroperóxidos, enquanto na etapa de terminação ocorre a recombinação de diferentes radicais. É o equilíbrio destas quatro etapas que controlam a autoignição do combustível. [11] As reações genéricas referentes a cada uma das etapas abordadas estão apresentadas abaixo. [11]

Iniciação



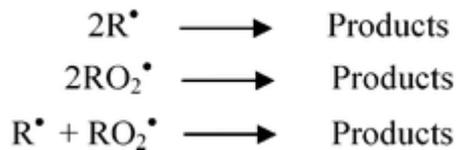
Propagação



Ramificação



Terminação



O tempo de atraso de ignição depende da taxa de crescimento dos radicais livres no sistema, portanto se a taxa de crescimento pode ser aumentada, o atraso de ignição pode ser reduzido e conseqüentemente o Número de Cetano pode ser aumentado. Na ausência de melhorador de cetano, as reações de iniciação ocorrem devido à reação dos hidrocarbonetos do combustível com o oxigênio. Porém, quando um melhorador é adicionado ao diesel, os radicais gerados pelo melhorador viabilizam uma iniciação adicional cuja taxa é muito maior do que a taxa de iniciação pelo oxigênio. Uma taxa de iniciação mais rápida ocasiona uma mais rápida geração de radicais o que gera menor atraso de ignição e maior NC do óleo diesel. ^[11]

Conforme a teoria de combustão dos radicais livres, as reações em cadeia são iniciadas em velocidades proporcionais à concentração de formaldeído. Este, por sua vez, sofre um aumento gradual até que um valor estacionário seja atingido, quando então a velocidade de sua formação fica igual à velocidade de sua degradação. ^[16]

Foram identificados NO₂, formaldeído e várias olefinas como produtos de decomposição térmica do 2-EHN. ^[17] Como o 2-etil-hexil nitrato produz grande quantidades de formaldeído durante sua decomposição térmica, essa pode ser a razão pela qual é o mais efetivo nitrato orgânico utilizado como melhorador de cetano. ^[18]

Esse produto é um líquido estável à temperatura ambiente ^[19] que apresenta odor pungente característico de densidade 0,967 e estrutura

molecular conforme Figura 1. Ele decompõe-se a temperatura acima de 100°C.^[20]

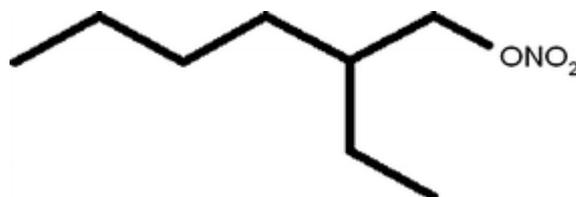


FIGURA 1. Estrutura molecular do 2-Etil-hexil nitrato (C₈H₁₇NO₃).

O método de teste padrão D4046 da ASTM, que existe para determinação do teor de alquil nitrato em diesel utiliza a técnica de espectrofotometria. Esse método pode ser utilizado para determinar o teor de alquil nitrato que foi adicionado ao diesel para aumentar o Número de Cetano. ^[21]

O método ASTM D4046 consiste na nitração do 2,4-dimetilfenol na presença de ácido sulfúrico e ácido nítrico. O nitroxilenol formado é extraído da mistura reacional com solvente e reage com hidróxido de sódio formando um sal amarelo. A cor é medida espectrofotometricamente em comprimento de onda de 452 nm e a concentração de alquil nitrato é determinada considerando a curva de calibração. ^[21] Todas essas etapas resultam em várias desvantagens metodológicas, como o consumo de solvente orgânico, tempo despendido e valores relativamente altos de desvios padrão relativos para repetibilidade e reprodutibilidade. ^[22]

Na literatura, há algumas alternativas para determinação do 2-ENH, tais como Cromatografia acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) ^[12], detecção por cromatografia utilizando detector de quimiluminescência seletivo para nitrogênio (Nitrogen Chemiluminescence Detector) ^[23], espectrometria de infravermelho ^[24] e Quimiometria ^[22]. Os métodos de GC/MS e espectrometria de infravermelho exigem instrumentos dispendiosos os quais não estão disponíveis em qualquer laboratório. ^[22]

A proposta deste trabalho é determinar o teor de aditivo através da análise de Nitrogênio Total que corresponde ao método de teste padrão D4629 da ASTM. Esse método é de determinação de traço de nitrogênio por combustão oxidativa e detecção por Quimiluminescência. Ele é aplicável para amostras

contendo de 0,3 à 100 mg/kg de nitrogênio. O método ASTM D4629 consiste na introdução da amostra em um meio inerte (hélio ou argônio). A amostra é vaporizada e em uma zona de temperatura alta e presença de oxigênio, todo o nitrogênio orgânico é convertido em óxido nítrico (NO). Na sequência, o NO reage com ozônio gerando dióxido de nitrogênio (NO₂) e determinado comprimento de onda que é medido resultando em um sinal proporcional a concentração de nitrogênio na amostra. [25]

2.5. PRODUÇÃO DE ÓLEO DIESEL

A produção de óleo diesel, no Brasil e no mundo, é baseada principalmente no processo de destilação a partir de frações de gasóleos atmosféricos, leve e pesado, seguido de hidrodessulfurização. Essa produção, é complementada por frações de outros processos, tais como, craqueamento catalítico e coqueamento retardado, após estabilização no hidrotreatamento. De forma geral, o hidrotreatamento severo gera uma ligeira redução da faixa de ebulição, da densidade, da lubricidade, da viscosidade e ao aumento da estabilidade à oxidação e do Número de Cetano. [1]

O óleo diesel é uma mistura de várias correntes obtidas em diferentes unidades: nafta pesada, querosene, diesel leve, diesel pesado, gasóleo leve de vácuo, óleo leve de reciclo (proveniente da unidade de craqueamento catalítico fluido hidrotreatado ou não), nafta pesada produzida em unidade de coqueamento retardado, gasóleos leve e médio produzidos em unidade de coqueamento retardado, após processo de hidrotreatamento. [16]

Neste estudo, o óleo diesel utilizado foi integralmente produzido em uma unidade específica de hidrotreatamento. Nesta unidade são utilizadas frações provenientes da unidade de destilação atmosférica e de unidades de conversão. Na produção de diferentes bateladas de óleo diesel as proporções dessas frações (Correntes A, B, C e D) variam na alimentação da unidade de hidrotreatamento (Figura 2). Há uma Corrente que eventualmente é adicionada ao tanque de óleo diesel, a Corrente E, que não é tratada na unidade de hidrotreatamento de óleo diesel.

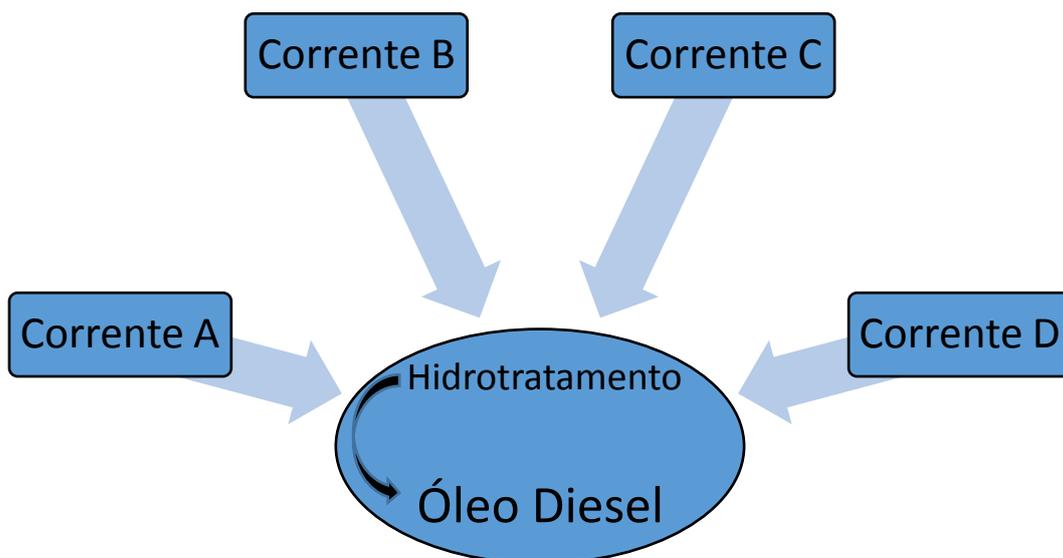


FIGURA 2. Fluxograma do processo de produção de óleo diesel.

A qualidade deste óleo diesel produzido é monitorada durante a produção através da avaliação de uma amostra do óleo diesel resultante da unidade de Hidrotratamento. Essa amostra é isenta de qualquer tipo de aditivo melhorador.

A avaliação da necessidade de adição de aditivo melhorador de cetano, conforme Figura 3, é realizada através de uma avaliação da amostra correspondente à metade da produção de um tanque de produto final (amostra de meia cota). Após o ensaio de determinação de NCD (ASTM D6890) é possível estabelecer qual deve ser o volume de aditivo melhorador de cetano que deve ser adicionado ao tanque de óleo diesel conforme uma Tabela de aditivação estabelecida (Tabela 2) para que seja atingido o valor mínimo estabelecido pela ANP.

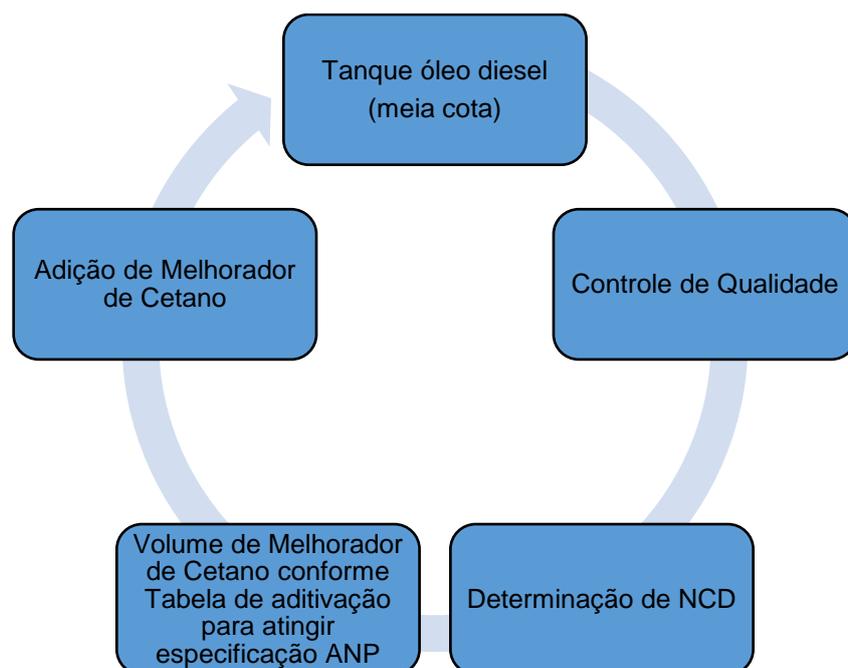


FIGURA 3. Fluxo para determinação do volume de melhorador de cetano a ser adicionado em tanque de óleo diesel.

TABELA 2. Tabela de aditivação de melhorador de cetano.

NCD	Volume de aditivo melhorador de cetano (L)
< 46	V_1
46 - 48,5	V_2
> 48,5	0

Portanto, se o NCD desta amostra é menor do que 46 ou se este valor está entre 46 e 48,5, há um volume estabelecido de aditivo melhorador de cetano que deve ser adicionado ao tanque final para cada um desses casos. Já se o NCD dessa amostra for maior de 48,5 não deve ser adicionado aditivo melhorador de cetano ao tanque de óleo diesel.

Após a produção do óleo diesel, uma amostra do tanque produzido é avaliada em um laboratório de Controle de Qualidade. Todos os ensaios obrigatórios conforme a Resolução N°50/2013 da ANP são realizados para que o tanque seja considerado certificado, ou seja, liberado para venda.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é contribuir para a otimização na utilização de um aditivo melhorador do Número de Cetano do óleo diesel em uma empresa produtora.

3.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Comparar delta de Número de Cetano obtido experimentalmente com resultados provenientes de um fornecedor de aditivo melhorador de cetano.
- Verificar influência da variação da composição da carga da unidade de produção de óleo diesel no Número de Cetano e na resposta do produto ao aditivo melhorador desta propriedade.
- Determinar a concentração final de aditivo melhorador de cetano adicionado a um tanque de óleo diesel de forma confiável para verificar desvios e melhorar processos.

4. METODOLOGIA

Foram realizados experimentos em laboratório para verificação da resposta do óleo diesel produzido ao aditivo melhorador de cetano. Os testes foram realizados utilizando-se três amostras distintas de óleo diesel. Com os resultados obtidos foi possível avaliar comparativamente a resposta do óleo diesel ao aditivo melhorador de cetano com a resposta indicada pelo fornecedor do produto para cada uma das amostras testadas.

A avaliação de uma nova Tabela de aditivação de melhorador de cetano que foi proposta baseada nos experimentos, foi realizada utilizando-se resultados de dez tanques de óleo diesel produzidos considerando esses novos parâmetros. Os resultados de NCD e composição da carga da unidade de produção de óleo diesel foram obtidos através de programas de gerenciamento de resultados e de controle do processo.

A influência da composição da carga da unidade de produção de óleo diesel no NCD foi avaliada através dos experimentos e de um levantamento de dados. Este levantamento foi realizado através de programas de gerenciamento de resultados e de controle de processo. Foram obtidos dados referentes a 71 tanques de óleo diesel produzidos e certificados conforme os parâmetros exigidos pela Resolução ANP Nº 50/2013. [7] Teor de aditivo melhorador de cetano adicionado, composição da carga da unidade de produção de óleo diesel e Número de Cetano Derivado foram resultados obtidos.

Além disso, utilizando as três amostras de óleo diesel foram realizados testes para propor um método para determinação de aditivo melhorador de cetano neste produto. Através da curva de variação do teor de Nitrogênio Total em função da concentração de aditivo propõe-se uma metodologia para determinação de melhorador de cetano no óleo diesel.

4.1. Amostras

As três (1, 2 e 3) amostras de óleo diesel utilizadas nos experimentos foram coletadas no ponto de amostragem correspondente ao produto final da unidade de produção de óleo diesel. Portanto, essas amostras apresentam suas propriedades especificadas conforme Resolução ANP Nº 50/2013. [7] Somente o

NCD é ajustado após este ponto de coleta, portanto é o único parâmetro que poderia não estar conforme a especificação exigida na Resolução ANP mencionada. Essas amostras são isentas de aditivo melhorador de cetano. Partindo de duas das três amostras utilizadas (2 e 3) foram preparadas outras duas amostras com adição de 4% volume da Corrente E obtendo-se as amostras 4 e 5.

A composição da carga da unidade de produção do óleo diesel foi determinada para cada uma das três amostras utilizadas, conforme Tabela 3. Essa determinação foi possível através de planilha de excel vinculada ao sistema de acompanhamento da unidade de produção de óleo diesel. Nessa planilha foi possível determinar o volume de entrada de cada uma das correntes na unidade de produção de óleo diesel no período de produção de cada uma das amostras avaliadas.

TABELA 3. Composição da carga da unidade de produção de óleo diesel.

AMOSTRA	Corrente A (%)	Corrente B (%)	Corrente C (%)	Corrente D (%)	NCD
1	11,56	59,46	10,6	18,38	47,8
2	14,92	43,69	20,16	21,22	45,7
3	3,93	64,58	11,83	19,66	49,2

Através das diferenças da composição de carga da unidade de produção de óleo diesel foi possível avaliar a influência das correntes utilizadas na produção do óleo diesel no NCD obtido para cada uma das amostras. Devido à restrições de produção não foi possível verificar variações consideráveis na Corrente D.

4.2. Experimentos e levantamento de dados

Em balão volumétrico de 200 mL, foi adicionado a cada uma das amostras (1, 2, 3, 4 e 5) um volume de aditivo melhorador de cetano correspondente às concentrações de 100, 200, 300, 500 e 600 ppm/volume. Apenas a amostra 1 não foi testada na concentração de 600 ppm/volume.

O teor de Nitrogênio Total e o Número de Cetano Derivado foram determinados através dos métodos de teste padrão ASTM D4629^[25] e ASTM

D6890^[10], respectivamente. Essas propriedades foram determinadas em todas as amostras aditivadas, assim como na amostra isenta de aditivo melhorador de cetano. Com esses resultados foi possível obter curvas de variação do Número de Cetano Derivado e de concentração de Nitrogênio Total (mg/kg) em função da concentração de aditivo adicionado (ppm volume).

Para verificar a validade do método proposto de determinação de melhorador de cetano no óleo diesel, foi determinado o teor de Nitrogênio Total das amostras antes e após a aditivação de dezesseis tanques de óleo diesel produzidos. Utilizando dados resultantes de planilhas vinculadas a instrumentos de medida localizados na área de produção, tais como medidores de vazão e indicadores de nível de tanque, foi possível determinar o teor de aditivo adicionado a cada um dos tanques de óleo diesel certificado. Esse teor foi comparado aos valores obtidos utilizando o método proposto, no qual somente o teor de Nitrogênio Total inicial e final foi determinado.

Um levantamento de resultados de Nitrogênio Total (ASTM D4629) de amostras isentas de aditivo correspondentes a diferentes lotes de produto final da unidade de produção de óleo diesel foi realizado utilizando sistemas de gerenciamento de resultados. O teor de Nitrogênio Total variou de <1 a 27,7 mg/kg. A maioria das amostras (77%) apresentaram concentrações entre 0 e 10 mg/kg de Nitrogênio Total. Já as amostras que apresentaram concentrações entre 10 e 30 mg/kg de Nitrogênio Total representam 23% do total de amostras avaliadas.

O objetivo deste levantamento foi verificar se a amostra isenta de aditivo melhorador de cetano apresenta altas ou baixas concentrações de Nitrogênio Total. Como essa amostra será a amostra isenta de aditivo, o teor de Nitrogênio Total deve estar abaixo do limite máximo de determinação do método ASTM D4629 que é de 100 mg/kg. Se o teor de Nitrogênio Total fosse alto nesta amostra não seria possível propor um procedimento de determinação de aditivo através do método ASTM D4629, já que após a sua adição a amostra apresentaria teor de Nitrogênio maior do que o estabelecido pelo método de análise.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados das amostras de óleo diesel

Na Tabela 4 são apresentadas algumas propriedades relevantes das amostras isentas de aditivo melhorador de cetano, tais como densidade relativa (ASTM D4052)^[26], teor de Nitrogênio Total (ASTM D4629)^[25] e NCD (ASTM D6890)^[10]. O teor de Nitrogênio Total inicial apresenta maior valor nas duas amostras (4 e 5) que foram aditivadas com a Corrente E, conforme Tabela 4.

TABELA 4. Amostras de óleo diesel.

Amostra	Densidade	Teor de Nitrogênio Total (mg/kg)	NCD
1	0,8415	4,3	47,8
2	0,8468	2,4	45,7
3	0,8425	3,8	49,2
4	0,8444	10,2	45,1
5	0,8401	10,7	48,9

5.2. Resposta do aditivo melhorador de cetano

A verificação da resposta do óleo diesel ao aditivo melhorador de cetano pode ser avaliada através de curvas de delta de Número de Cetano Derivado obtido em função da concentração de aditivo utilizada, conforme Figura 4. O delta de Número de Cetano Derivado corresponde à diferença entre o Número de Cetano inicial e o Número de Cetano obtido após a adição de aditivo melhorador.

A amostra 1 apresentou maior resposta do que as demais amostras, pois o delta obtido foi maior com a mesma concentração de aditivo utilizada nas amostras 2 e 3. Além disso, percebe-se que as amostras 2 e 3 apresentaram praticamente a mesma resposta ao aditivo, conforme Figura 4.

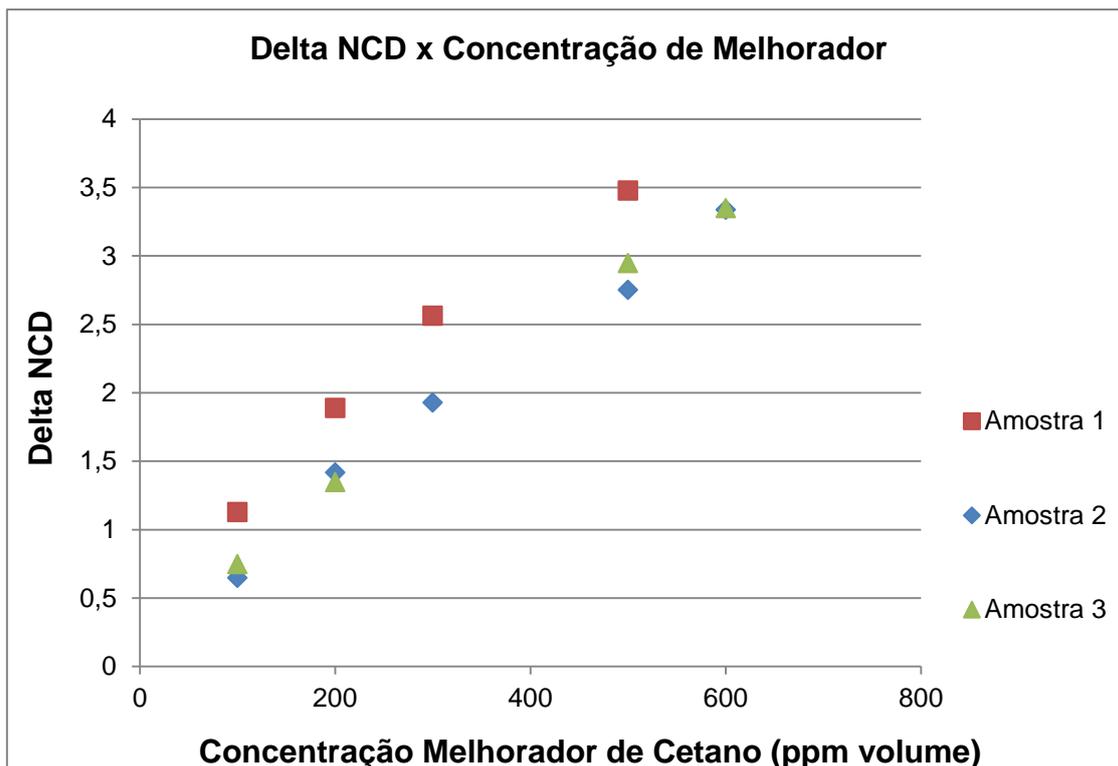


FIGURA 4. Delta de Número de Cetano Derivado em função da concentração de melhorador de cetano (ppm volume).

Os resultados obtidos para as amostras 4 e 5 estão apresentados na Figura 5. As amostras 4 e 5 são provenientes, respectivamente, das amostras 2 e 3 aditivadas com a “Corrente E”. Nota-se através do gráfico obtido que as diferenças ocorrem a partir da concentração de 300 ppm/volume de aditivo melhorador de cetano comparando-se as amostras 4 e 5 com as amostras 2 e 3. Até a concentração de 300 ppm/volume não ocorrem diferenças significativas na resposta do óleo diesel ao aditivo.

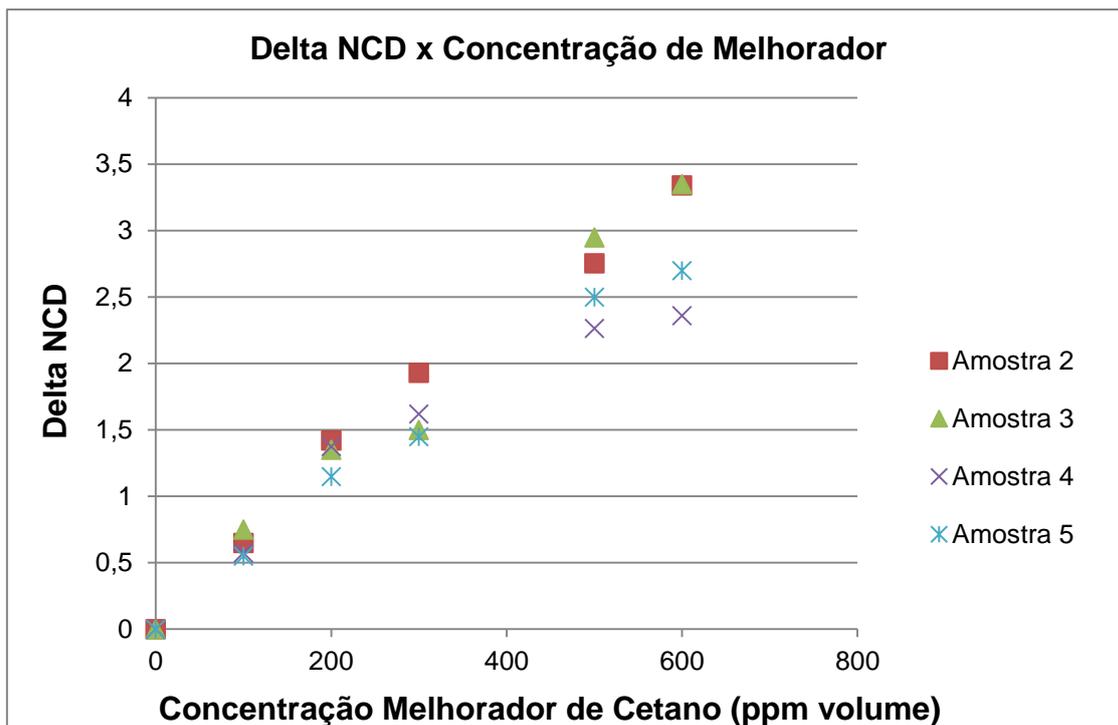


FIGURA 5. Delta de Número de Cetano Derivado em função da concentração de melhorador de cetano – Amostras 2, 3, 4 e 5.

O fornecedor do aditivo melhorador de cetano utilizado apresenta uma equação para determinação do delta de Número de Cetano em função da densidade do óleo diesel, da concentração (% volume) de aditivo adicionado ao óleo diesel e do Número de Cetano inicial do óleo diesel. Assim, através desta equação, foi possível calcular o delta de Número de Cetano indicado pelo fabricante para cada amostra nas concentrações testadas.

Com esses dados, foi possível comparar os resultados de delta de NCD obtidos experimentalmente e os indicados pelo fornecedor do aditivo melhorador de cetano utilizado. Pode-se visualizar nos gráficos apresentados nas Figuras 6, 7 e 8 os deltas de NCD indicados pelo fabricante e os obtidos experimentalmente para as amostras 1, 2 e 3 em função da concentração de aditivo adicionada. Na amostra 1 (Figura 6), a resposta obtida experimentalmente foi maior do que a indicada pelo fornecedor para a amostra avaliada, isto é, o delta obtido experimentalmente foi maior do que o calculado através da equação do fornecedor. Portanto, para essa amostra é possível utilizar um teor menor de aditivo do que o indicado pelo fornecedor.

Já nas amostras 2 e 3 (Figuras 7 e 8, respectivamente), o delta de NCD obtido experimentalmente foi muito similar ao delta indicado pelo fabricante,

exceto na concentração de 300 ppm da amostra 3 (Figura 8) que pode ser classificado como um ponto fora da curva. Além disso, conforme mencionado anteriormente, os resultados das amostras 2 e 3 entre si são similares, o que pode ser evidenciado na Figura 4.

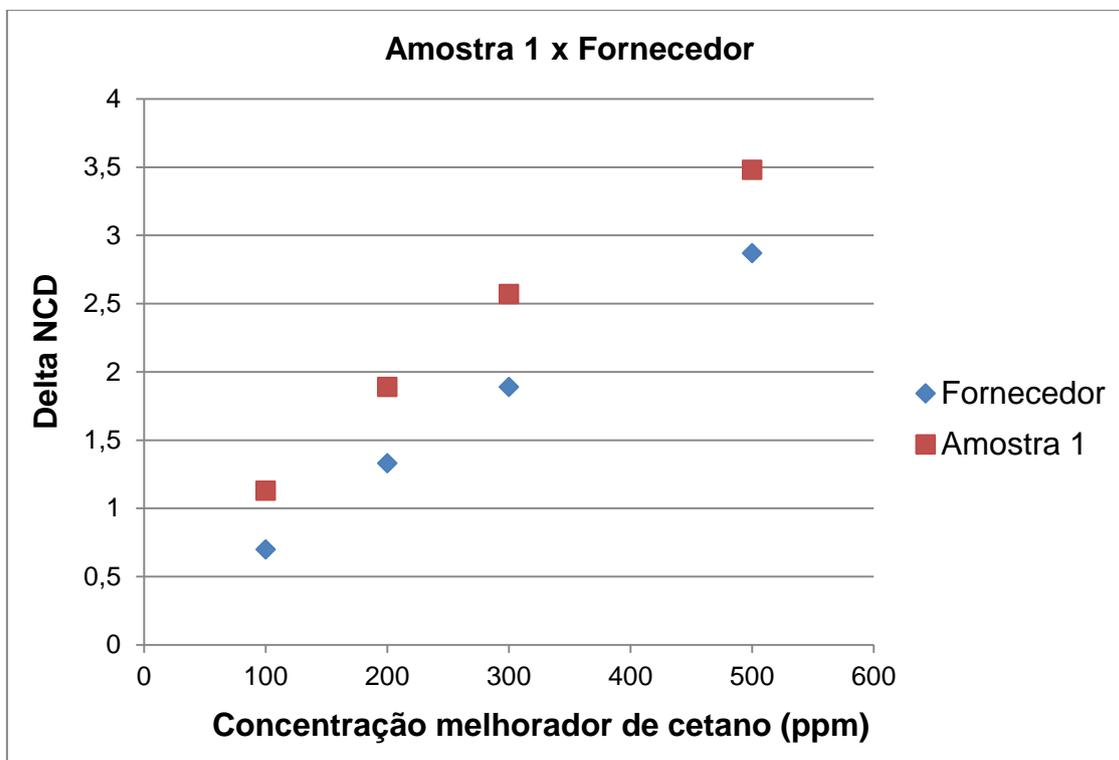


FIGURA 6. Delta de Número de Cetano derivado em função da concentração de aditivo, conforme fabricante e Amostra 1.

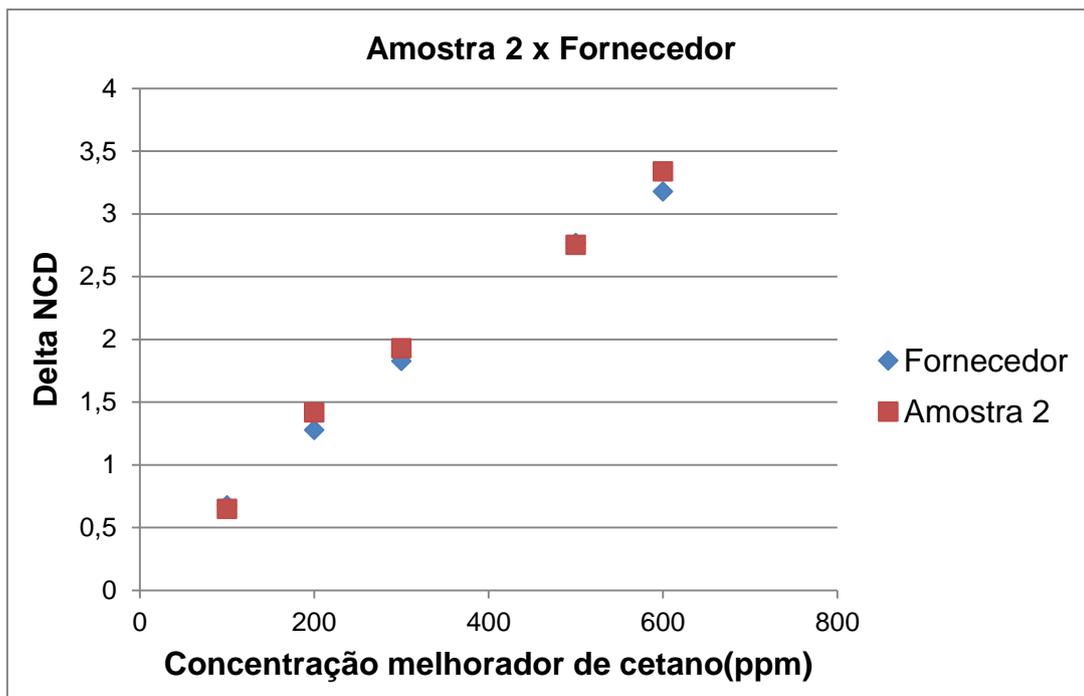


FIGURA 7. Delta de Número de Cetano derivado em função da concentração de aditivo, conforme fabricante e Amostra 2.

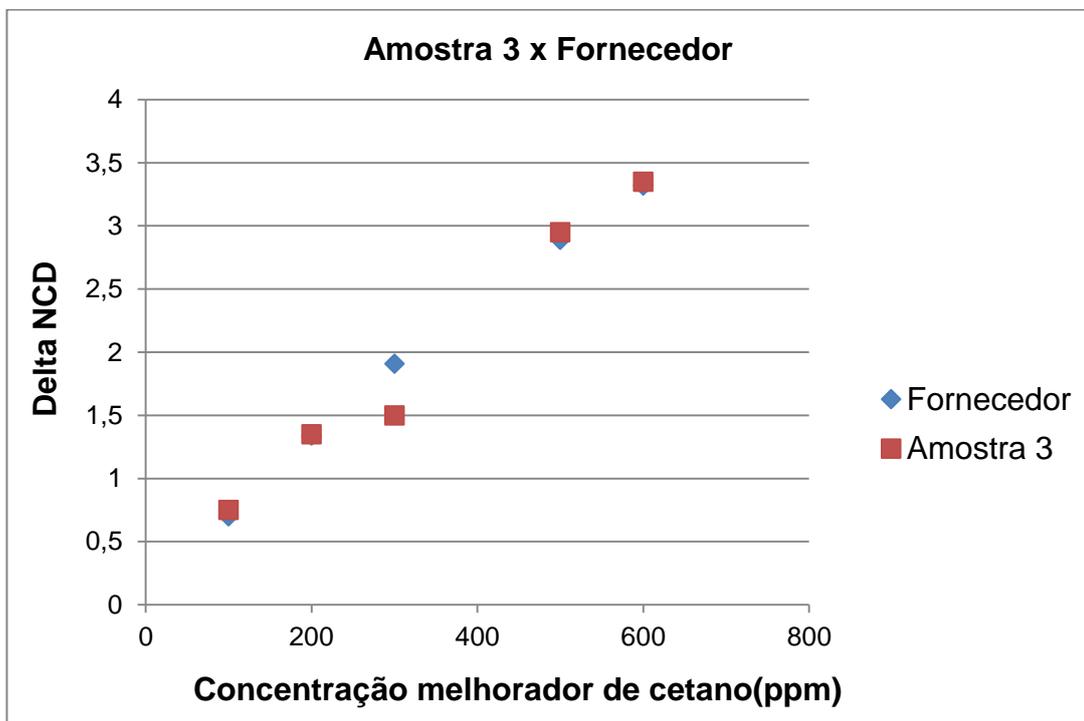


FIGURA 8. Delta de Número de Cetano derivado em função da concentração de aditivo, conforme fabricante e Amostra 3.

Uma diferença que existe entre as três amostras avaliadas está relacionada à composição da carga da unidade de produção do óleo diesel. As

correntes utilizadas na produção do óleo diesel apresentam diferenças relacionadas à composição química.

Enquanto as amostras 1 e 3 apresentam teor similar da Corrente C, a amostra 2 apresenta um teor de aproximadamente 50% maior da mesma corrente, conforme Tabela 3. Essa corrente apresenta maior concentração de aromáticos do que as correntes A e B, portanto, o NCD inicial da amostra 2 foi o menor entre as três amostras.

Além disso, a amostra 2 também apresentou menor teor da Corrente B na composição da carga o que contribuiu para o resultado de menor NCD obtido entre as três amostras. Já a amostra 3 foi a que apresentou o maior NCD inicial e a maior concentração da corrente B. A Corrente B contribui para o aumento do NCD devido a sua composição química (alto teor de parafinas).

A principal diferença entre a amostra 1 e a 3 está relacionada ao teor da Corrente A na carga da unidade de produção de óleo diesel. Nota-se que o maior teor da Corrente B e o menor teor da Corrente A na amostra 3 comparado à amostra 1 resultou em um maior NCD inicial. Esse resultado pode ser um indicativo de que a Corrente A não contribui para o aumento do NCD.

Através dos resultados apresentados verifica-se que a composição da carga da unidade de produção de óleo diesel influencia no NCD inicial de cada amostra avaliada. Apesar de apresentar o NCD menor do que as demais amostras, a amostra 2 apresentou a mesma resposta ao aditivo do que a amostra 3, conforme as curvas obtidas (Figura 4). Em contrapartida, a amostra 1 apresentou maior resposta ao aditivo melhorador de cetano comparada às amostras 2 e 3.

5.2.1. Aplicação dos resultados na produção de óleo diesel

Os resultados de NCD obtidos experimentalmente e a concentração de aditivo aplicada às amostras possibilitaram a obtenção de um gráfico de concentração de aditivo melhorador de cetano (ppm volume) em função do delta de NCD (Figura 9). Com os pontos obtidos foi possível traçar a linha de tendência polinomial de segundo grau para cada conjunto de dados referentes às amostras 1, 2 e 3, obtendo-se equações com coeficiente de correlação maiores do que 0,99 (Figura 9). O cálculo da concentração de aditivo necessária para um

determinado delta de NCD desejado pode ser realizado através das equações obtidas. A Tabela 5 mostra a concentração necessária para atingir o delta de NCD de 1, 2, 3 e 4 conforme cada equação obtida.

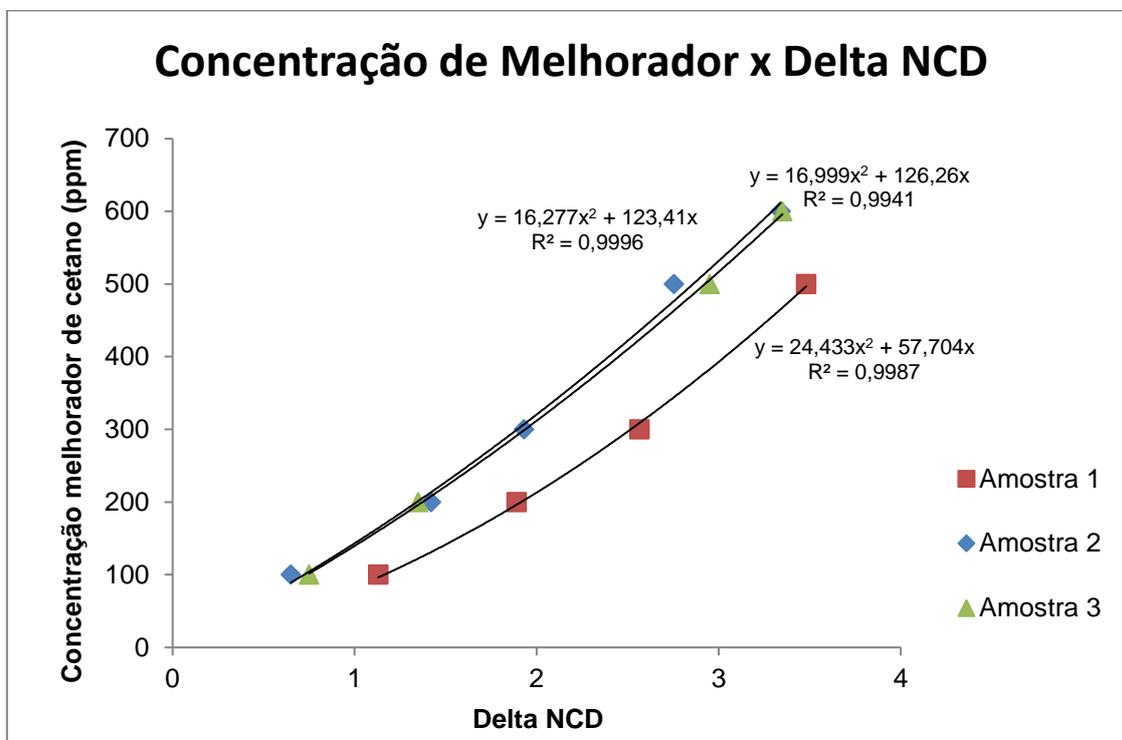


FIGURA 9. Concentração de melhorador de cetano (ppm) em função do delta de Número de Cetano.

TABELA 5. Concentração de Melhorador de cetano conforme Delta de NCD.

Delta NCD	Concentração de Melhorador de Cetano (ppm volume)		
	Equação Amostra 1	Equação Amostra 2	Equação Amostra 3
1	82	143	140
2	213	321	312
3	393	532	517
4	622	777	754

A equação obtida com os resultados da amostra 1 ($y = 24,433x^2 + 57,704x$) foi adotada para os cálculos de uma nova Tabela de aditivação de melhorador de cetano para utilização na área de produção de óleo diesel. Sabendo a concentração de aditivo melhorador de cetano necessária para o aumento de NCD (Tabela 5) foi possível estabelecer uma nova Tabela de aditivação de melhorador de cetano, conforme a Tabela 6 apresentada.

Uma diferença importante entre a Tabela antiga (Tabela 2) e a Tabela nova (Tabela 6) está relacionada ao aumento das faixas de NCD, o que impactou na redução do consumo de aditivo. Utilizando a Tabela antiga, se a amostra apresentasse NCD de 46 ou 48 o volume adicionado ao tanque era o mesmo. Já com a Tabela nova, o volume adicionado para um NCD inicial de 48 corresponde à metade do que era utilizado. Assim, a economia obtida no consumo de aditivo para um diesel que apresenta NCD inicial de 48, por exemplo, foi de 50% comparado ao valor determinado conforme a Tabela antiga de aditivização (Tabela 2). Essa redução de volume de melhorador de cetano adicionado corresponde a uma economia na faixa entre R\$ 5000 e R\$10.000 por batelada de diesel produzido.

TABELA 6. Nova Tabela de aditivização de melhorador de cetano.

NCD	Volume de aditivo melhorador de cetano (L)
< 45	V_3
45 - 46	V_4
46 - 47	V_5
47 – 48,5	V_6
> 48,5	0

Portanto, a partir da utilização da nova Tabela de aditivização o volume de aditivo utilizado reduziu comparado à utilização da Tabela antiga. Considerando os dez tanques em que foi possível prever quanto seria adicionado de aditivo conforme as regras antigas pode-se verificar que houve uma redução na utilização deste produto. Nos tanques avaliados foi verificado que houve uma redução de 33% em volume do aditivo.

Uma hipótese para a efetividade da equação obtida através dos resultados da amostra 1 pode ser a similaridade da composição da carga da unidade de produção de óleo diesel dos tanques em que ela foi aplicada. No gráfico apresentado na Figura 10 é possível verificar que a média da concentração de cada uma das correntes nos tanques avaliados apresentou resultado similar à composição da carga da amostra 1 testada.

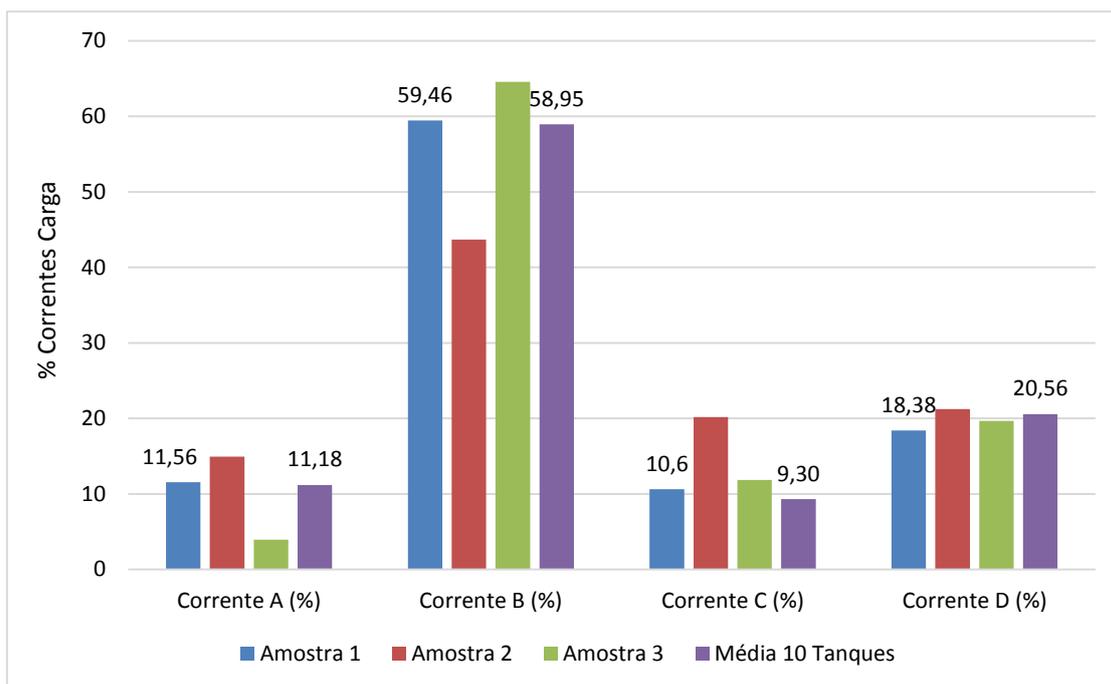


FIGURA 10. Composição da carga da unidade de produção de óleo diesel.

5.3. Influência da composição da carga da unidade de produção de óleo diesel

Os resultados obtidos com as amostras 2 e 3 evidenciam a possível ausência de relação entre a resposta do óleo diesel ao aditivo melhorador de cetano e a composição da carga da unidade de produção deste produto. Apesar das duas amostras apresentarem composições distintas na carga da unidade de produção a resposta ao aditivo melhorador de cetano foi a mesma.

Com o levantamento de dados realizado de 71 tanques de óleo diesel certificado foi possível calcular o teor de aditivo melhorador de cetano necessário para cada tanque para que fosse atingido o valor mínimo determinado pela Resolução ANP de 48 utilizando as equações obtidas experimentalmente (Figura 9). Conhecendo-se a composição da carga da unidade de produção de cada tanque verificado, pode-se obter gráficos relacionando o teor de aditivo necessário calculado e o teor de cada uma das correntes que compõem a carga da unidade.

O gráfico apresentado na Figura 11 mostra o teor da Corrente A na unidade de produção de óleo diesel em ordem crescente e as correspondentes

concentrações necessárias para que o produto atingisse o NCD de 48 utilizando as três equações obtidas experimentalmente (Figura 9). Ao inserir uma reta linear não é possível estabelecer uma relação entre o aumento da concentração da Corrente A e o teor necessário de aditivo.

Já na representação gráfica apresentada na Figura 12 verifica-se uma tendência de redução do teor de aditivo necessário conforme o aumento do teor da Corrente B na carga da unidade de produção. Essa corrente tem alto teor de parafinas e portanto contribui para o aumento do NCD. Entre as três amostras testadas em laboratório, a amostra 3 que apresentou maior teor desta corrente foi a que apresentou maior NCD inicial.

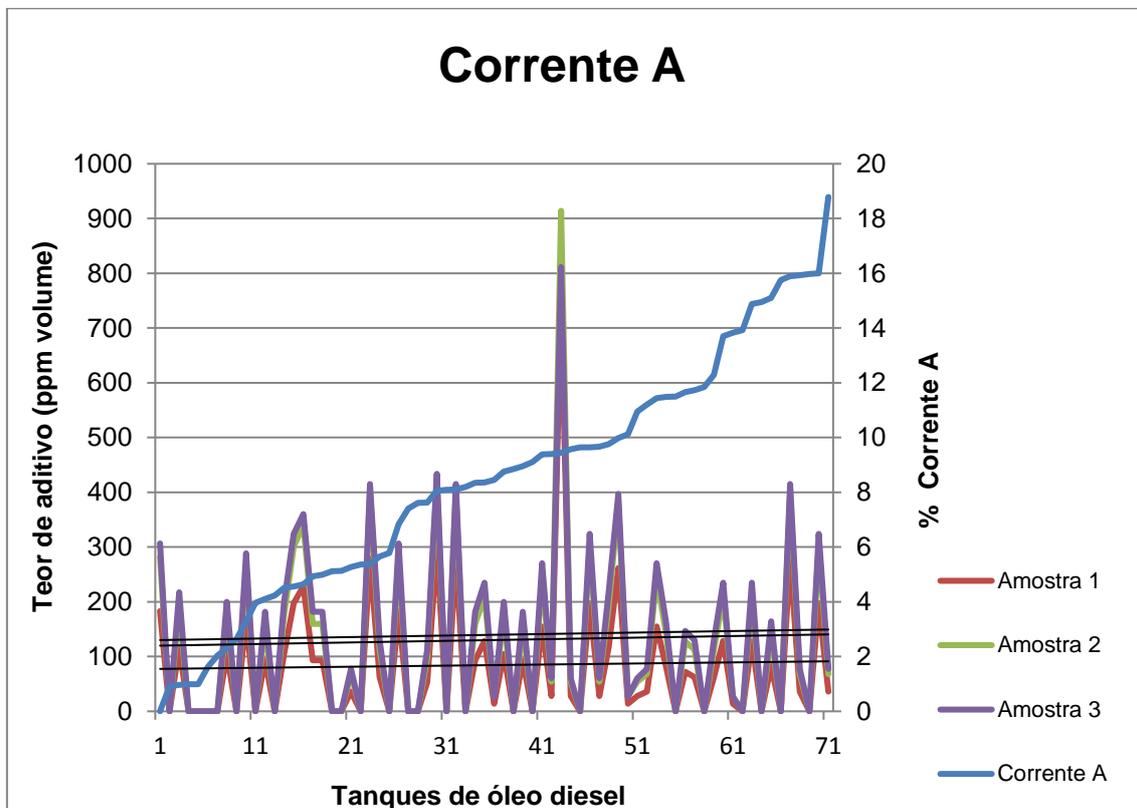


FIGURA 11. Corrente A e teor de aditivo necessário para atingir NCD mínimo.

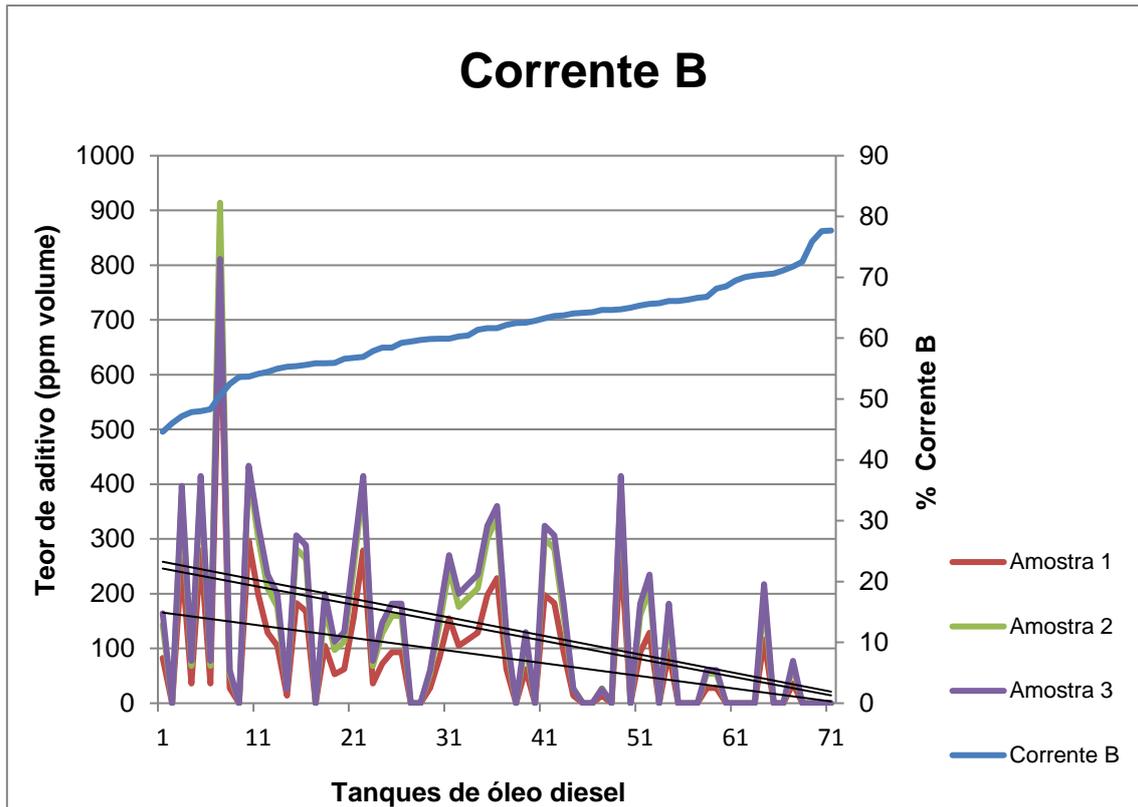


FIGURA 12. Corrente B e teor de aditivo necessário para atingir NCD mínimo.

Na Figura 13, observa-se uma tendência de aumento do teor de aditivo melhorador de cetano necessário para maiores concentrações da Corrente C na carga da unidade de produção de óleo diesel. A amostra 2 testada apresentou o maior teor da Corrente C, que contribui para a redução do NCD, pois ela apresenta alto teor de hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, essa amostra apresentou menor concentração da Corrente B que contribui para o aumento do NCD, pois apresenta maior concentração de parafinas. Essa amostra apresentou o menor NCD comparando-se com as demais testadas. Isso evidencia a influência da composição química da carga da unidade de produção de óleo diesel no NCD resultante.

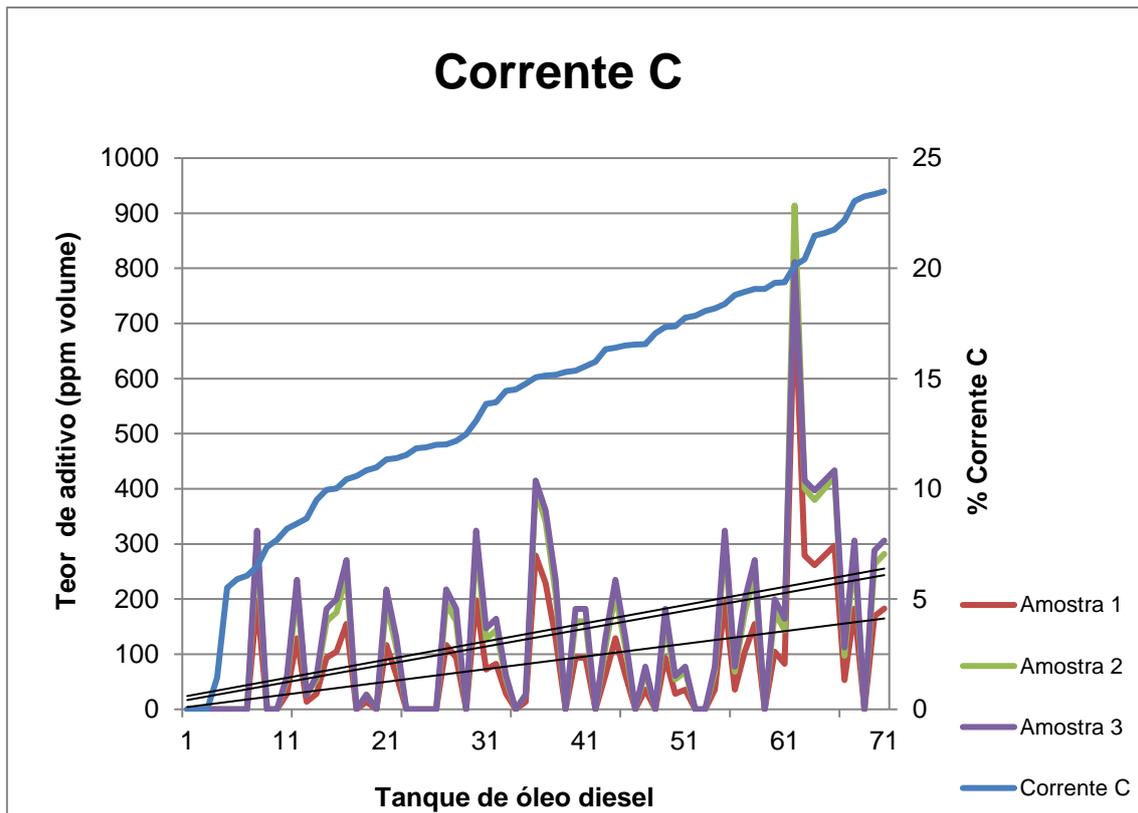


FIGURA 13. Corrente C e teor de aditivo necessário para atingir NCD mínimo.

No gráfico apresentado na Figura 14 não é possível concluir tendências relacionadas a interferência da Corrente D no NCD das amostras. Essa corrente apresentou pequena variação entre as três amostras testadas em laboratório.

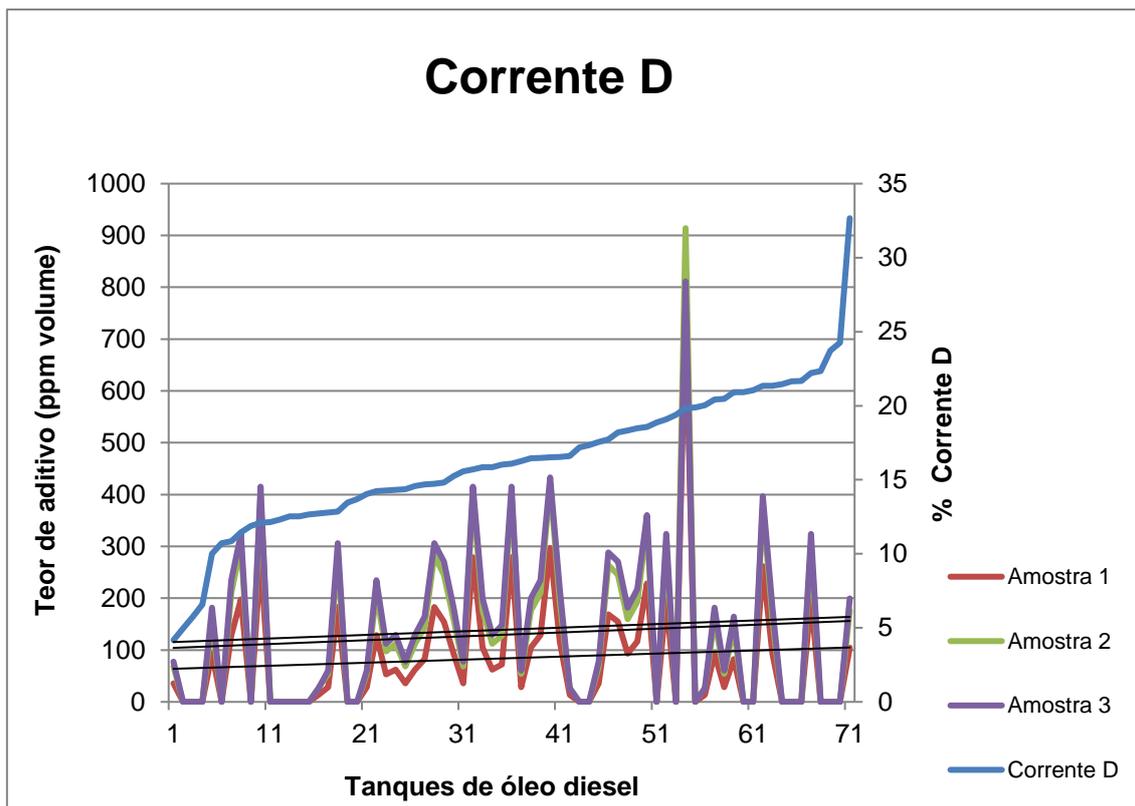


FIGURA 14. Corrente D e teor de aditivo necessário para atingir NCD mínimo.

5.4. Determinação do Teor de Melhorador de Cetano em óleo diesel

A concentração de Nitrogênio Total em função da concentração de aditivo melhorador de cetano apresentou relação linear, conforme gráfico apresentado na Figura 15. Cada uma das retas obtidas apresenta coeficiente de correlação maior de 0,99.

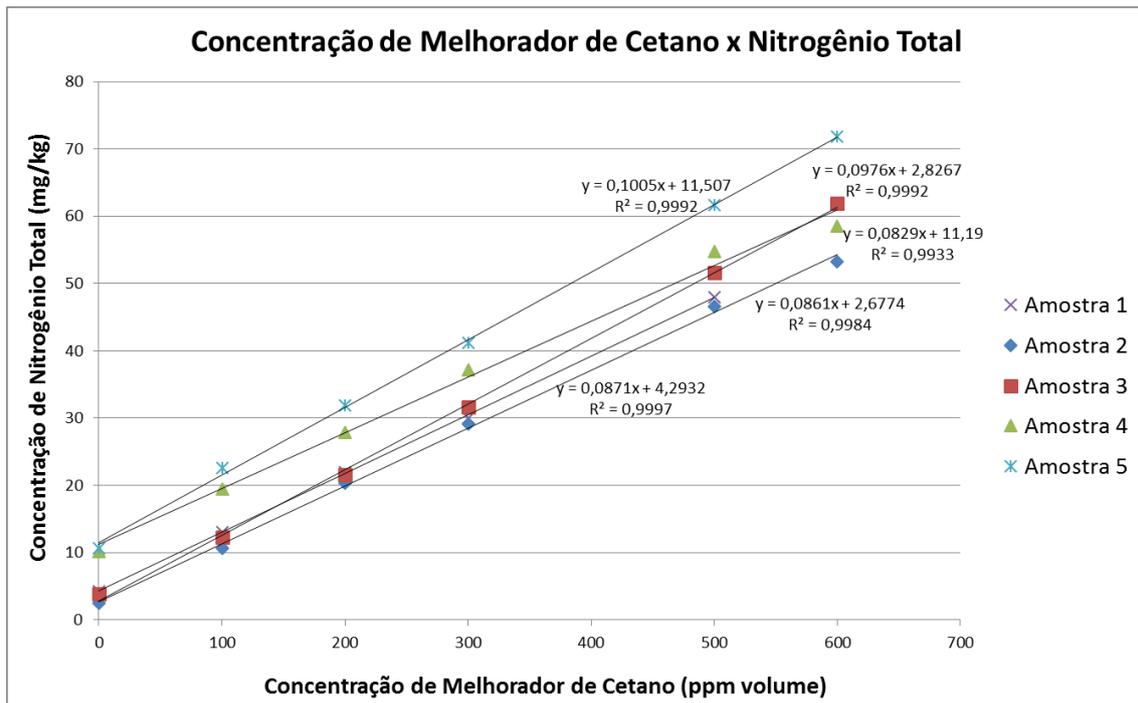


FIGURA 15. Concentração de Nitrogênio Total em função da concentração de melhorador de cetano em óleo diesel.

O coeficiente angular obtido para as cinco retas apresentou valor similar, conforme Figura 15. Construindo-se o gráfico utilizando os pontos referentes aos resultados das cinco amostras obtém-se o coeficiente angular de 0,092 através da equação da melhor reta linear traçada, conforme Figura 16.

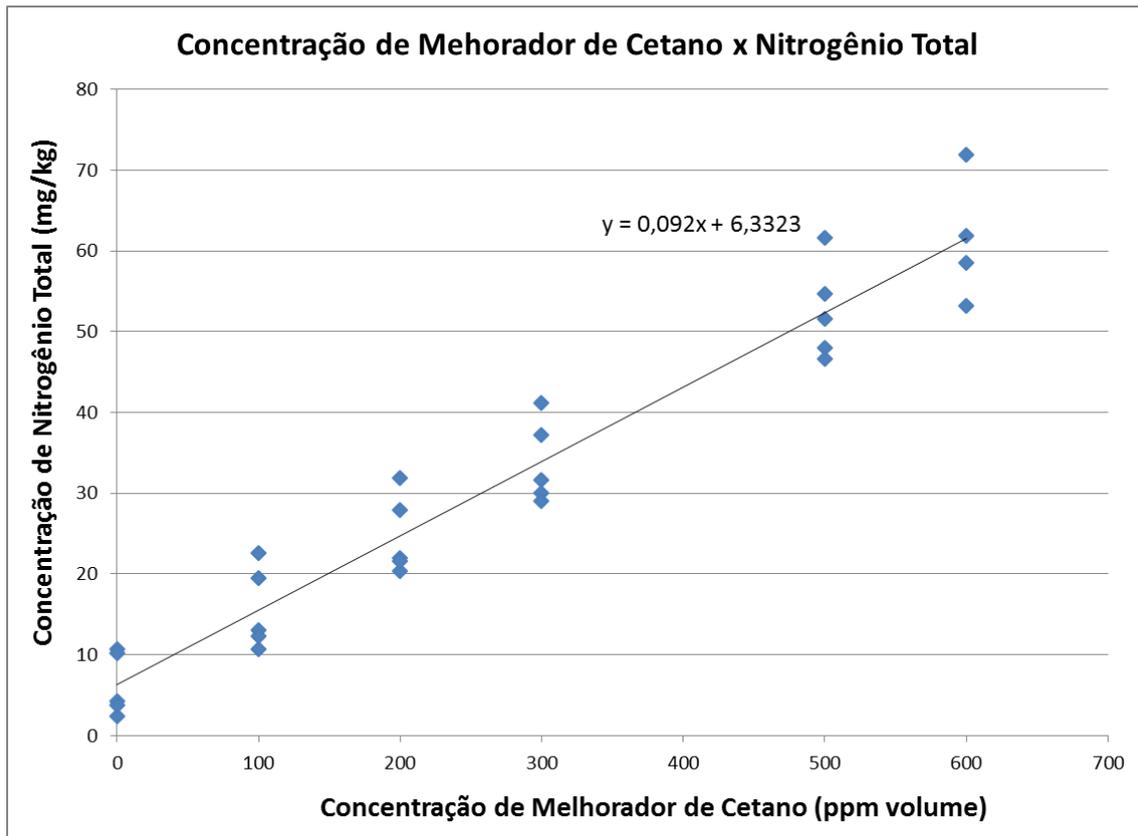


FIGURA 16. Concentração de Nitrogênio Total em função da concentração de melhorador de cetano em óleo diesel.

Já o coeficiente linear das retas depende somente da concentração inicial de Nitrogênio Total de cada amostra. Portanto, a equação final obtida para determinação do teor de melhorador de cetano de um tanque de óleo diesel pode ser escrita conforme a equação 1.

$$[\text{Melhorador de cetano}] = \frac{[\text{Nitrogênio Total final}] - [\text{Nitrogênio Total inicial}]}{0,092} \quad (\text{Equação 1})$$

Na equação 1, [Melhorador de Cetano] corresponde à concentração de Melhorador de Cetano no Tanque de óleo diesel. [Nitrogênio Total Final] é a concentração de Nitrogênio Total no Tanque Final (Venda) de óleo diesel e [Nitrogênio Total Inicial] é a concentração de Nitrogênio Total na Amostra de Meia Cota de óleo diesel. Assim, é possível calcular o teor de melhorador de cetano adicionado ao óleo diesel quando é conhecido o teor inicial de Nitrogênio Total e o teor final do mesmo tanque. A amostra inicial é retirada antes da adição do melhorador de cetano e a final após a adição de aditivo ao tanque.

Considerando a produção de óleo diesel na empresa em estudo, para determinar o teor de aditivo de um tanque de diesel final certificado é necessário conhecer o teor de Nitrogênio Total da amostra coletada na metade da produção deste tanque. Isso porque a adição de aditivo ocorre somente após os resultados desta amostra. Desta forma, o teor de Nitrogênio da amostra de meia cota constitui o teor de Nitrogênio inicial. Na amostragem destinada à certificação do produto determina-se o teor final de Nitrogênio Total.

5.4.1. Avaliação do método proposto de Determinação do Teor de Melhorador de Cetano em óleo diesel

A avaliação do método proposto foi realizada determinando o teor de Nitrogênio Total das amostras de meia cota (antes da adição de aditivo) e das amostras finais (após adição de aditivo) de dezesseis tanques de óleo diesel produzidos. Um dos tanques de diesel foi excluído da avaliação devido a resultados inconclusivos da variação do nível do tanque de aditivo que é um dado necessário para determinação do volume de melhorador de cetano adicionado ao tanque.

Seis dos dezesseis tanques avaliados não tiveram adição de aditivo melhorador de cetano. Pode-se notar que o teor de Nitrogênio diminuiu comparando-se o teor inicial (amostra de meia cota) e o teor final (tanque certificado), conforme Figura 17. Isso pode ter ocorrido devido à diluição do aditivo presente no lastro do tanque referente à batelada anterior de produto. Já nos tanques onde ocorreu a adição de melhorador nota-se o aumento do teor de Nitrogênio Total, conforme Figura 18.

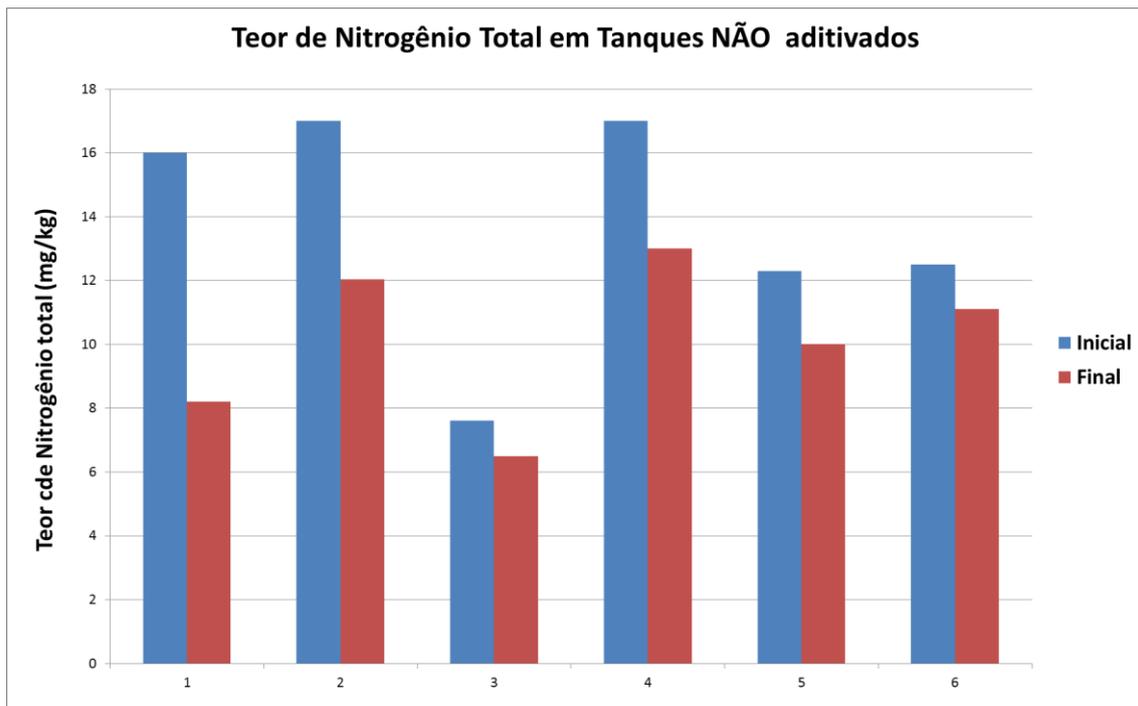


FIGURA 17. Teor de Nitrogênio Total inicial e final de tanques de óleo diesel não aditivados.

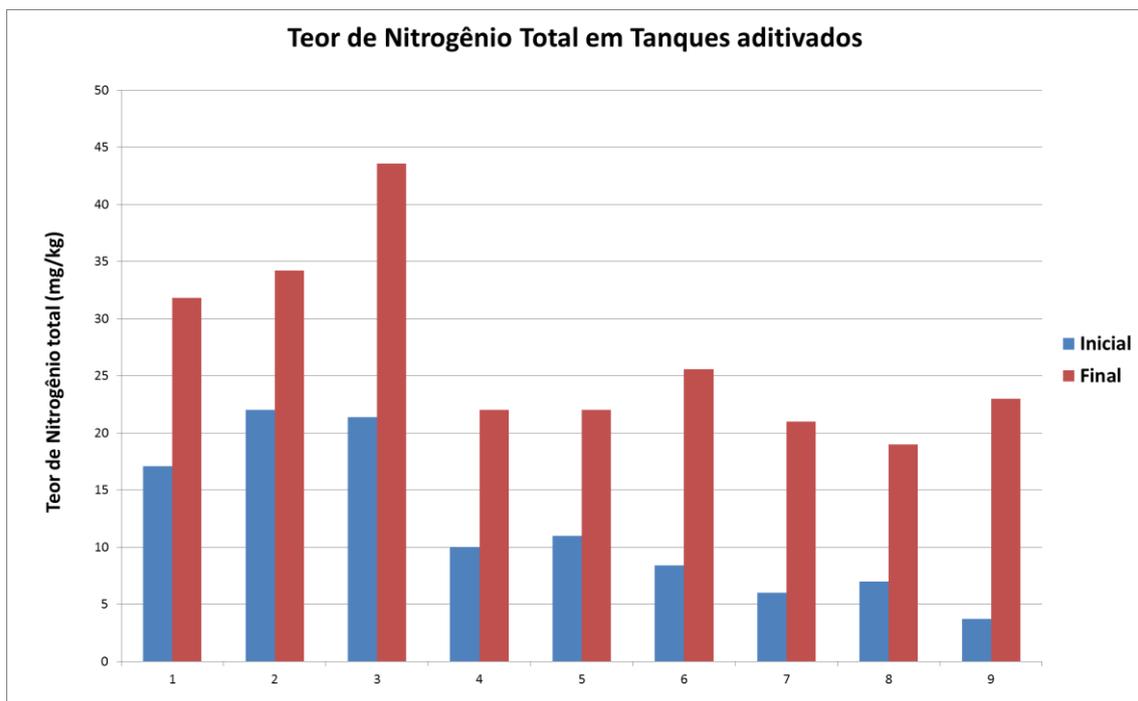


FIGURA 18. Teor de Nitrogênio Total inicial e final de tanques de óleo diesel aditivados com melhorador de cetano.

Através destes dados experimentais, utilizando-se a Equação 1 mencionada anteriormente pode ser calculado o teor de melhorador de cetano

adicionado a cada tanque de óleo diesel, conforme apresentado na Figura 19. Além disso, está apresentado comparativamente o teor de melhorador de cetano indicado como “Real”. Esse valor foi calculado utilizando dados de instrumentos de medida presentes na área de produção que estão relacionados às medidas de variação de volume dos tanques de óleo diesel e aditivo. Comparando-se os dois resultados (Real e Calculado) obtém-se um erro percentual que variou de 0,52% a 33,17% conforme apresentado na Figura 19.

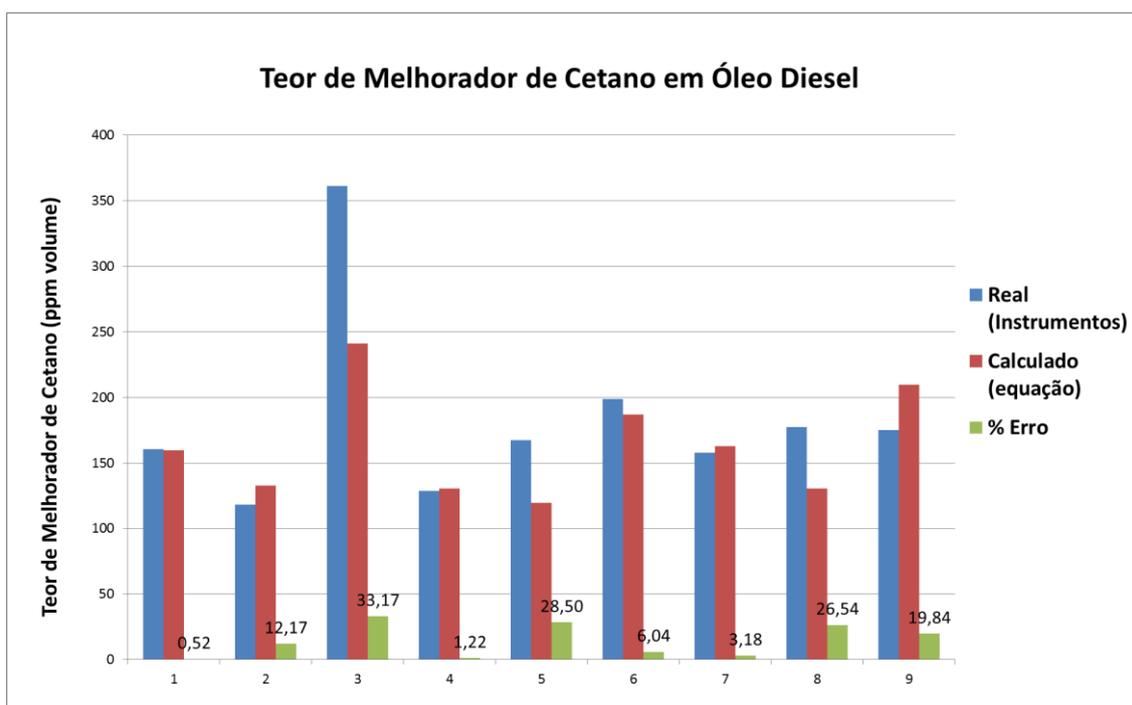


FIGURA 19. Teor de melhorador de cetano em óleo diesel.

O erro observado pode ser justificado por variações no teor de Nitrogênio Total na produção após a amostragem da meia cota de óleo diesel. A equação é efetiva para a determinação do aditivo melhorador de cetano se a produção de óleo diesel apresentar um teor constante de Nitrogênio, o que nos casos avaliados não foi uma informação considerada e conhecida. Os cálculos foram realizados considerando a constância das características do óleo diesel após a amostra inicial avaliada. Além disso, não foi considerado o teor inicial de nitrogênio do lastro dos tanques.

5.4.2. Avaliação dos custos do método proposto de Determinação do Teor de Melhorador de Cetano em óleo diesel

O método de teste padrão ASTM D4046 determina a utilização de diversos reagentes: ácido acético, alquil nitrato, isoctano, álcool isopropílico, 2,4-dimetilfenol, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. Na Tabela 7, pode-se verificar o preço estimado da curva de calibração referente aos reagentes, sendo preparadas as soluções conforme indicação da metodologia.

TABELA 7. Preço da calibração do método ASTM D4046.

Reagente	Preço (R\$)	Quantidade	Preço total da calibração (R\$)
Ácido acético	36,3 / litro ^[27]	96 mL	3,48
Ácido sulfúrico	51,0 / litro ^[27]	500 mL	25,50
Álcool isopropílico	25,2 / litro ^[27]	45 mL	1,13
Hidróxido de sódio	61,3 / kg ^[27]	50g	3,07
Isoctano	173,6 / litro ^[27]	125 mL	21,70
2,4-Dimetilfenol	222,0 / 25 mL ^[28]	4 mL	35,52
2-Etil-hexil nitrato	6,3 / litro ^[29]	3 mL	0,02
Total	-	-	90,42

A análise da amostra, assim como o preparo dos padrões, utiliza diversas soluções. Na Tabela 8, pode-se verificar o preço de uma análise unitária considerando somente a adição dos reagentes necessários e os preços dos reagentes apresentados na Tabela 7.

TABELA 8. Preço unitário da determinação de alquil nitrato (ASTM D4046).

Reagente	Quantidade por análise	Preço por análise (R\$)
Ácido acético	0,96 mL	0,03
Ácido sulfúrico	26 mL	1,33
Álcool isopropílico	10 mL	0,25
Hidróxido de sódio	0,5 g	0,03
Isoctano	25 mL	4,34
2,4-Dimetilfenol	0,04 mL	0,36
Total	-	6,34

Já o método de teste ASTM D4629 não exige adição de reagentes à amostra. Portanto, não há nenhum gasto adicional neste aspecto. Assim como no ASTM D4046, há necessidade de realizar uma curva de calibração. A Tabela

9 mostra o preço relativo aos reagentes utilizados para a calibração do equipamento. O valor total referente a calibração dos dois métodos, conforme Tabela 7 e 9 são similares.

TABELA 9. Preço da calibração do método ASTM D4629.

Reagente	Preço (R\$ / litro)	Volume para preparo padrões (mL)	Preço total (R\$)
Isooctano	173,6 ^[27]	500	86,80
Piridina	226,2 ^[27]	0,6	0,14

O equipamento utilizado na metodologia alternativa sugerida neste trabalho utiliza continuamente gases para arraste (argônio) e queima da amostra (oxigênio). A análise tem a duração de 5 minutos e utiliza um volume total de 0,55 litros de argônio e de 2,55 litros de oxigênio por análise. O preço referente ao consumo dos gases argônio e oxigênio para uma análise está apresentado na Tabela 10. O consumo diário do equipamento referente aos gases no modo espera é de 29 litros de argônio e 36 litros de oxigênio. O preço diário total de consumo no modo espera está apresentado na Tabela 10.

TABELA 10. Consumo diário de gases no modo espera e por análise (ASTM D4629).

Gás	Preço (R\$ / m ³)	Preço diário modo espera (R\$)	Preço por análise (R\$)
Argônio 99,9 %	35,7 ^[30]	1,04	0,02
Oxigênio 99,99%	9,1 ^[31]	0,33	0,02

A vantagem do método ASTM D4629 é a de não apresentar custo no preparo da amostra, no qual a metodologia ASTM D4046 apresenta um valor de R\$ 6,34 adicionais por amostra (Tabela 8). Porém, conforme a Tabela 10, pode-se verificar o valor de consumo com gases para o ASTM D4629. Esse valor é em torno de 4,5 vezes menor do que o valor adicional por análise utilizando a metodologia ASTM D4046.

Além de ser possível verificar uma vantagem econômica da metodologia ASTM D4629 comparada à ASTM D4046, pode-se verificar uma vantagem no tempo despendido para a realização do ensaio. O ASTM D4046 exige um maior tempo de envolvimento do que o ASTM D4629. Isso tem uma importância

relevante na indústria, que anseia por produzir mais em menos tempo e com menos recursos.

6. CONCLUSÃO

A metodologia proposta neste trabalho para otimização do consumo de aditivo melhorador de cetano apresentou resultados satisfatórios. Através da obtenção das equações provenientes da relação de concentração de melhorador de cetano em função do delta de Número de Cetano Derivado foi possível propor uma nova Tabela de aditivação utilizada na área de produção de óleo diesel. Além da adequação dos volumes adicionados, o aumento das faixas de NCD da amostra inicial favoreceu a redução de consumo de aditivo.

A comparação do delta de NCD obtido experimentalmente com o indicado pelo fornecedor do aditivo possibilitou a obtenção de dados que permitiram uma maior otimização na utilização do aditivo, pois a equação utilizada na produção foi a que apresentou melhor resultado comparando-se com os dados do fornecedor.

A influência da variação da composição da carga da unidade de produção de diesel na resposta do diesel produzido ao aditivo melhorador de cetano não ficou clara com os resultados obtidos. Através dos resultados obtidos para as amostras 2 e 3 pode-se verificar que amostras com composição de carga distintas apresentaram a mesma resposta ao aditivo. Porém, pode-se verificar que maior teor de aromáticos reduzem o Número de Cetano, assim como maiores teores de parafinas aumentam o Número de Cetano, conforme previsto na literatura. Isso pode ser evidenciado através da avaliação dos teores de cada corrente utilizada na unidade de produção de óleo diesel. A Corrente C, por exemplo, que apresenta alto teor de aromáticos na sua composição, apresentou uma tendência de aumento da concentração de aditivo melhorador de cetano com o aumento do seu teor na composição de carga da unidade de produção. Já, a Corrente B, que apresenta alto teor de parafinas na sua composição, apresentou tendência de redução do teor de melhorador de cetano necessário para atingir NCD mínimo. Portanto, maiores concentrações da Corrente B na carga da unidade de produção de óleo diesel geraram produtos com maior NCD inicial e maiores concentrações da Corrente C geraram produtos com menor NCD inicial.

A proposta de determinação de aditivo melhorador de cetano no óleo diesel é uma ferramenta que ficou consolidada na empresa. Em casos de desvios, onde o tanque de óleo diesel produzido não atingiu o NCD esperado, há a possibilidade de fazer a verificação do teor de aditivo no tanque de óleo diesel através da análise de Nitrogênio Total (ASTM D4629) utilizando-se a equação proposta. Além dessa metodologia já ser utilizada e validada na empresa, ela tem a vantagem de não utilizar inúmeros reagentes (solventes orgânicos e ácidos) como a metodologia ASTM D4046 de determinação de alquil nitratos. Além disso, a metodologia proposta evita a exposição do executante do ensaio a esse maior número de agentes químicos. Assim como menor exposição, o impacto ambiental também é reduzido com a determinação do teor de melhorador de cetano através da metodologia proposta, pois o resíduo da análise é somente o óleo diesel analisado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FARAH, Marco A. **Petróleos e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
2. GARY, James H.; HANDWERK, Glenn E.; KAISER, Mark J. **Petroleum refining: technology and economics**. CRC press, 2007. 465 p.
3. ROBINSON, Paul R. Petroleum processing overview. In: **Practical advances in petroleum processing**. Springer New York, 2006. p. 1-78.
4. DO BRASIL, Nilo Indio; ARAÚJO, Maria Adelina Santos; DE SOUSA, Elisabeth Cristina Molina. **Processamento de petróleo e gás**. Rio de Janeiro: Grupo Gen-LTC, 2012. 258 p.
5. Óleo Diesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em: 12 novembro, 2017.
6. Óleo Diesel. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/oleo-diesel/>> Acesso em: 15 outubro, 2017.
7. Qualidade. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/legislacao/qualidade>> Acesso em: 24 setembro, 2017.
8. BEGAK, O. Yu; SYROEZHKO, A. M. Improving the cetane number of diesel fuels. **Russian journal of applied chemistry**, v. 76, n. 8, p. 1351-1353, 2003.
9. American Society for Testing and Materials. **ASTM D613**. Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil.

10. American Society for Testing and Materials. **ASTM D6890**. Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber.
11. GHOSH, Prasenjeet. Predicting the effect of cetane improvers on diesel fuels. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 1073-1079, 2008.
12. DVOŘÁK, Bohuslav et al. Determination of 2-ethylhexyl nitrate in diesel fuel. **Journal of separation science**, v. 34, n. 14, p. 1664-1668, 2011.
13. INSAUSTI, Matías; FERNÁNDEZ BAND, Beatriz Susana. **Determination of 2-ethylhexyl Nitrate in Diesel Oil Using a Single Excitation Emission Fluorescence Spectra (EEF) and Chemometrics Analysis**. 2014.
14. RODRIGUES BRANDAO, M.C. et al. **Desenvolvimento tecnológico de aditivos melhoradores de cetano a partir da biomassa**. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/biocom/2015/trabalhos/70/6465-17248.html>>. Acesso em: 10 Junho, 2017.
15. SOLANO-SERENA, Floriane et al. Biodegradability of 2-ethylhexyl nitrate (2-EHN), a cetane improver of diesel oil. **Biodegradation**, v. 20, n. 1, p. 85-94, 2009.
16. GARCIA, Roberto. **Combustíveis e combustão industrial**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 202 p.
17. BORNEMANN, Holger; SCHEIDT, Friedrich; SANDER, Wolfram. Thermal decomposition of 2-ethylhexyl nitrate (2-EHN). **International journal of chemical kinetics**, v. 34, n. 1, p. 34-38, 2002.
18. TOLAND, Adrian; SIMMIE, John M. Ignition of alkyl nitrate/oxygen/argon mixtures in shock waves and comparisons with alkanes and amines. **Combustion and flame**, v. 132, n. 3, p. 556-564, 2003.

19. ICKES, Andrew M.; BOHAC, Stanislav V.; ASSANIS, Dennis N. Effect of 2-ethylhexyl nitrate cetane improver on NO_x emissions from premixed low-temperature diesel combustion. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 10, p. 4943-4948, 2009.
20. INNOSPEC. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ), 2015.
21. American Society for Testing and Materials. **ASTM D4046**. Standard Test Method for Alkyl Nitrate in Diesel Fuels by Spectrophotometry.
22. INSAUSTI, Matías; FERNÁNDEZ BAND, Beatriz Susana. Fast Determination of 2-Ethylhexyl Nitrate Diesel/Biodiesel Blends by Distillation Curves and Chemometrics. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 7, p. 5341-5345, 2016.
23. WANG, C.; FIROR, R. Analysis of Trace 2-Ethylhexyl Nitrate in Diesel Using Chemiluminescence Detector (NCD). **Agilent Technologies, USA**, 2010.
24. BAJEROVÁ, Petra et al. Fast determination of 2-ethylhexyl nitrate in diesel oils by infrared spectrometry. **Fuel**, v. 117, p. 911-916, 2014.
25. American Society for Testing and Materials. **ASTM D4629**. Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection
26. American Society for Testing and Materials. **ASTM D4052**. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.
27. Produtos para laboratório. Disponível em: <<http://www.hexis.com.br/produtos/?cat=LACOQU>> Acesso em: 26 dezembro, 2017.
28. 2,4-Dimethylphenol. Disponível em:

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d174203?lang=pt®ion=BR&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-prodRecCold10-4> Acesso em: 26 dezembro, 2017.

29. Cetane improver. Disponível em: <https://www.alibaba.com/product-detail/China-diesel-fuel-additives-CETANE-NUMBER_60660310395.html> Acesso em: 26 dezembro, 2017.

30. ATA DE REGISTRO DE PREÇOS Nº 012.1/2015. Disponível em: <https://ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/dimap/Ata%20de%20Registro%20de%20Precos%2012_1_2015.pdf> Acesso em: 26 dezembro, 2017.

31. TABELA DE VALORES. Disponível em: <http://fatecsm.org.br/doc.registros/edital_2705151017.pdf> Acesso em: 26 dezembro, 2017.