



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

NATALY DAIANY DE OLIVEIRA AMORIM

**AVALIAÇÃO INICIAL DE ESTRATÉGIA PARA OTIMIZAÇÃO DO TEOR DE  
ENXOFRE NO ÓLEO DIESEL A S10**

Recife

2022

NATALY DAIANY DE OLIVEIRA AMORIM

**AVALIAÇÃO INICIAL DE ESTRATÉGIA PARA OTIMIZAÇÃO DO TEOR DE  
ENXOFRE NO ÓLEO DIESEL A S10**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Araújo Honorato

Recife

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Amorim, Nataly Daiany de Oliveira.

Avaliação inicial de estratégia para otimização do teor de enxofre no óleo diesel  
A S10 / Nataly Daiany de Oliveira Amorim. - Recife, 2022.

36 : il., tab.

Orientador(a): Fernanda Araújo Honorato

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de  
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Química - Bacharelado,  
2022.

Inclui referências, apêndices.

1. Destilação. 2. Diesel . 3. Enxofre. 4. Nafta. 5. Otimização. I. Honorato,  
Fernanda Araújo. (Orientação). II. Título.

540 CDD (22.ed.)

NATALY DAIANY DE OLIVEIRA AMORIM

**AVALIAÇÃO INICIAL DE ESTRATÉGIA PARA OTIMIZAÇÃO DO TEOR DE  
ENXOFRE NO ÓLEO DIESEL A S10**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado em: 07/11/2022

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Fernanda Araújo Honorato (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Eng. Químico João Carlos da Cunha Rangel (Examinador Externo)  
Gerente do Laboratório de Combustíveis da UFPE

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Tânia e Luciano, que apesar de tudo sempre me apoiaram e me incentivaram na busca do conhecimento. E a minha irmã Natália, que sempre foi um ponto de conforto em meio às turbulências.

A minha Orientadora Profa. Fernanda Araújo Honorato, por todo apoio, paciência e disponibilidade durante o período de realização deste trabalho e por todo conhecimento compartilhado.

Aos meus amigos Gabryela Ferreira, João Luiz Chacon, Milena Vila Real, Pedro Ferreira e Polyana Silva. Sem eles a caminhada teria sido infinitamente mais difícil. Obrigada por carregarem o peso comigo e me apoiarem tanto.

Aos meus colegas de trabalho, agora também amigos, Nathalia Leite e Paulo Azevedo por sempre me auxiliarem nas horas de dúvida e partilharem o conhecimento.

Ao meu namorado Andreas Mark, por sempre me apoiar e ter a palavra certa a dizer nos momentos em que pensei em desistir.

A todos que participaram da minha vida acadêmica e pessoal que me auxiliaram na realização desse trabalho.

## RESUMO

A produção do óleo diesel A S10 no Brasil é de suma importância para a mobilidade e logística de pessoas e produtos, visto que o combustível é utilizado em veículos de grande porte como ônibus e caminhões. A produção do óleo diesel A S10 comercial é baseada principalmente no processo de destilação e posterior remoção de enxofre. O processo de retirada de compostos indesejados como enxofre e nitrogênio se dá pelo processo de hidrotreatamento (HDT) do diesel proveniente da destilação atmosférica. O diesel proveniente de HDT apresenta muitas vezes teores de enxofre inferiores a 1 mg/kg, o que comercialmente não é viável para empresas, tendo em vista que o valor limite é de 10 mg/kg. Essa produção é complementada por frações de outros processos como craqueamento catalítico e coqueamento, formando o chamado *blending* de diesel. Essas frações são adicionadas para obter-se maior volume de combustível e ajustar os parâmetros de qualidade para que esteja conforme os padrões da produtora e atenda às especificações da ANP. Em geral, essa complementação pode diminuir a qualidade do produto, ou seja, aumenta seu teor de enxofre, porém sem deixar de ter um alto valor agregado e atender as especificações. Este trabalho teve como objetivo principal avaliar se a incrementação de nafta pesada de coque no diesel A S10 proveniente de unidade HDT eleva o teor de enxofre até o valor de 10 mg/kg (especificação ANP). A destilação é uma das principais análises para determinação da qualidade do óleo diesel, tendo em vista que é a partir dela que os produtos do refino do petróleo são enquadrados em grupos mais leves ou mais pesados. Já o teor de enxofre é um parâmetro importante devido a sua influência no meio ambiente. Altos teores de enxofre liberados na atmosfera podem vir a causar malefícios como contaminação do ar e chuva ácida e por este motivo este parâmetro é controlado rigorosamente pela ANP. Esta é uma avaliação inicial da viabilidade do procedimento, visto que para combustíveis serem aprovados para comercialização pela ANP todos os requisitos da norma devem ser atendidos. Foram então produzidas misturas de óleo diesel A S10 com nafta pesada de coque nas proporções de 9,5:0,5, 9:1, 8:2 e 7:3 v/v e foram avaliados os teores de enxofre e o enquadramento no grupo 4 de diesel pela destilação. Foram também analisadas amostras do óleo diesel de HDT e da nafta pesada de coque isoladamente para posterior comparação. Apenas as misturas 9,5:0,5 e 9:1 foram bem-sucedidas pois

apresentaram um teor de enxofre mais próximo à especificação da ANP e com temperaturas de destilação características de diesel. As outras misturas, apesar de também apresentarem temperaturas de destilação características de diesel, ultrapassaram o valor da especificação para o teor de enxofre e para o T95.

**Palavras-chave:** Destilação; Diesel; Enxofre; Nafta; Otimização.

## ABSTRACT

The production of diesel oil S10 in Brazil is extremely important for the mobility and logistics of people and products, since the fuel is used in large vehicles such as buses and trucks. The production of commercial diesel fuel A S10 is mainly based on the distillation process and subsequent sulfur removal. The process of removing unwanted compounds such as sulfur and nitrogen is carried out through the hydrotreatment process (HDT) of diesel from atmospheric distillation. Diesel from HDT often has sulfur contents below 1 mg/kg, which is not commercially viable for companies, given that the limit value is 10 mg/kg. This production is complemented by fractions from other processes such as catalytic cracking and coking, forming the so-called diesel blending. These fractions are added to obtain a greater volume of fuel and to adjust the quality parameters so that it conforms to the producer's standards and meets the ANP specifications. In general, this supplementation can reduce the quality of the product, that is, increase its sulfur content, but still have a high added value and meet the specifications. The main objective of this work was to evaluate whether the addition of heavy coke naphtha in A S10 diesel from an HDT unit raises the sulfur content to a value of 10 mg/kg (ANP specification). Distillation is one of the main analyzes for determining the quality of diesel oil, considering that it is based on this that petroleum refining products are classified into lighter or heavier groups. The sulfur content is an important parameter due to its influence on the environment. High levels of sulfur released into the atmosphere can cause harm such as air contamination and acid rain and for this reason this parameter is strictly controlled by the ANP. This is an initial assessment of the feasibility of the procedure, since for fuels to be approved for sale by the ANP, all requirements of the standard must be met. Mixtures of diesel oil A S10 with heavy coke naphtha were then produced in proportions of 9.5:0.5, 9:1, 8:2 and 7:3 v/v and the sulfur levels and classification in the group were evaluated. 4 of diesel by distillation. Samples of HDT diesel oil and heavy coke naphtha were also analyzed separately for later comparison. Only the 9.5:0.5 and 9:1 mixtures were successful as they presented a sulfur content closer to the ANP specification and distillation temperatures characteristic of diesel. The other blends, despite also having distillation temperatures characteristic of diesel, exceeded the specification value for sulfur content and for T95.

**Keywords:** Diesel; Distillation; Naphtha; Optimization; Sulfur.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1 Etapas do Refino de Petróleo</b> .....	<b>12</b>
2.1.1 <i>Processos de separação</i> .....	12
2.1.2 <i>Processos de conversão</i> .....	13
2.1.3 <i>Processos de tratamento</i> .....	14
<b>2.2 Processo Produtivo do Óleo Diesel S10</b> .....	<b>16</b>
<b>2.3 Controle de Qualidade do óleo diesel S10</b> .....	<b>17</b>
2.3.1 <i>Destilação</i> .....	17
2.3.2 <i>Teor de Enxofre</i> .....	19
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1 Preparo das amostras</b> .....	<b>21</b>
3.1.1 <i>Blending do óleo diesel S10 com nafta pesada de coque</i> .....	21
<b>3.2 Métodos de Caracterização</b> .....	<b>21</b>
3.2.1 <i>Destilação</i> .....	22
3.2.2 <i>Teor de Enxofre</i> .....	23
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>25</b>
<b>4.1 Métodos de caracterização</b> .....	<b>25</b>
4.1.1 <i>Destilação</i> .....	25
4.1.2 <i>Teor de Enxofre</i> .....	28
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>32</b>
<b>6 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>33</b>
<b>7 APÊNDICE A - Valores obtidos para as injeções do teor de enxofre</b> .....	<b>36</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera possui grande importância no cenário econômico mundial, uma vez que os produtos deste segmento são a base do transporte rodoviário e de outras atividades essenciais de diversos países. As refinarias de petróleo têm como principal meta a transformação, por meio de processos físico-químicos, do petróleo bruto em subprodutos de alto valor agregado, tais como o óleo diesel, o gás liquefeito de petróleo (GLP), a gasolina e o querosene de aviação. Apesar dos impactos ambientais gerados pela indústria petrolífera, os combustíveis fósseis ainda são amplamente utilizados, visto que são uma solução mais barata para a locomoção de veículos. Desse modo, faz-se necessário que a produção desses combustíveis seja otimizada ao máximo, com o objetivo de obtenção de produtos de melhor qualidade, maior margem de refinamento de produtos com alto valor agregado, de menor custo operacional de processo e logística (GAUTO, 2016).

A produção do óleo diesel S10 no Brasil é de suma importância para a mobilidade e logística de pessoas e produtos, visto que o combustível é utilizado em veículos de grande porte como ônibus e caminhões. Segundo a PETROBRAS, as refinarias espalhadas pelo Brasil arrecadaram no primeiro semestre de 2022 quase R\$ 100 bilhões com a produção de derivados do petróleo (G1, 2022).

Para que o óleo diesel produto possa ser comercializado nacionalmente, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulador das atividades das indústrias de petróleo, gás natural e biocombustíveis no Brasil, especifica as regras de comercialização, bem como as características físico-químicas para assegurar a qualidade do combustível, de forma que esse obtenha o desempenho esperado. Portanto, é necessário que os combustíveis comercializados estejam de acordo com as especificações determinadas pelas resoluções da ANP. No caso do óleo diesel S10 (óleo diesel com teor máximo de 10 mg/kg de enxofre), tais características de qualidade são estabelecidas pela Resolução ANP nº 50 de 23.12.2013. Além deste parâmetro de qualidade, que dá nome ao produto, outra característica importante para o óleo diesel S10 é a curva de destilação, onde se determina as temperaturas nas quais 10%, 50% e 95% do produto é evaporado, denominadas T10, T50 e T95 (MEDEIROS, 2019).

Ainda, o óleo diesel A S10 possui especificações para outras características, como cor, densidade, ponto de fulgor, índice de cetano, entre outros. O ponto de

fulgor é uma importante característica do produto, especialmente por questões de segurança, manuseio e armazenamento apropriado, portanto é importante avaliar esta característica após o presente estudo inicial.

Para que o óleo diesel A S10 seja produzido, é necessário que o petróleo bruto seja submetido a um processo de destilação e posterior remoção de contaminantes dos subprodutos provenientes dessa destilação. Essa remoção de enxofre e nitrogênio, principais contaminantes do petróleo, é realizada em unidade de hidrotreatamento (HDTs). O diesel produzido é complementado com frações de outros processos como craqueamento catalítico e coqueamento, dando origem ao *blending* de diesel ou ainda mistura em linha de diesel. O *blending* de diesel possui um teor de enxofre maior que o diesel proveniente da HDT, porém ainda atende as especificações da ANP e possui um alto valor agregado (FARAH, 2012). Sendo assim, a composição das frações a serem misturadas deve ser tal que o produto apresente uma curva de destilação que se enquadre nas especificações estabelecidas pela ANP.

A tomada de decisão da proporção de cada fração a ser adicionada para formar o óleo diesel S10 comercial considera os testes analíticos disponibilizados pelo laboratório de controle de qualidade. Esses testes analíticos devem garantir resultados precisos, a fim de possibilitar a maior proximidade entre o valor estimado para o *blending* e o resultado laboratorial para o teor de enxofre, e as temperaturas de destilação T10, T50 e T95 (FARAH, 2012).

Uma hipótese para aumentar o teor de enxofre do óleo diesel S10, que após o processo HDT apresenta teores de enxofre muito inferiores a especificação, é adicionar frações de nafta pesada de coque, que possui teores mais elevados de enxofre. Entretanto, é necessário o estudo do teor correto para adição dessa nafta, já que sendo um produto volátil pode alterar as características essenciais do diesel, como as temperaturas de destilação. A composição mais volátil da nafta se deve a presença de cadeias carbônicas mais leves e maior presença de grupos parafínicos, aromáticos e naftênicos, enquanto a composição do diesel apresenta teores inferiores para esses grupos.

Tendo em vista esta problemática, o presente trabalho tem como objetivo o estudo e caracterização do óleo diesel S10 contaminado com diferentes frações de nafta pesada de coque, de modo a ajustar o teor de enxofre à especificação do combustível, garantindo a qualidade final do produto aliada à maior rentabilidade.

## A composição do óleo diesel A S10

Como objetivos específicos podem ser citados:

- Estudo e aprofundamento do processo produtivo do óleo diesel A S10 a partir do hidrotreamento de diesel proveniente de destilação atmosférica;
- Adequação do teor de enxofre a partir da suplementação com frações de nafta;
- Realização de análise de teor de enxofre e comparação de resultados das diferentes misturas com o óleo diesel S10 proveniente do processo HDT;
- Avaliação das temperaturas da destilação das diferentes misturas e comparação com a especificação da ANP.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Etapas do Refino de Petróleo

O processo refino do petróleo abrange diferentes processos industriais por meio dos quais são obtidos os derivados, conhecidos popularmente como combustíveis e que são utilizados largamente em diferentes setores da sociedade. Cada refinaria apresenta seu próprio diagrama de refino, podendo ter mais ou menos etapas, ou até mesmo produzindo diferentes tipos de derivados. Contudo, pode-se dizer que a base para o processo de refino pode ser dividida em três categorias: separação, conversão e tratamento (GAUTO, 2016). Os processos de separação fracionam e separam os constituintes do petróleo baseado na volatilidade de cada componente, sendo conduzidos sob pressão atmosférica ou a vácuo. Já processos de conversão, que são realizados após a destilação, correspondem a processos químicos onde ocorrem transformações de hidrocarbonetos presentes na carga em outros hidrocarbonetos. Os processos de tratamento têm o objetivo de remover ou transformar os contaminantes do petróleo, em especial enxofre e nitrogênio. Em geral, essa etapa ocorre após os processos de separação e conversão, por isso também recebem o nome de processos de acabamento (GAUTO, 2016). O início do refino do óleo cru se dá com a operação de dessalgação. O petróleo extraído no mar, como ocorre no Brasil, geralmente se apresenta associado à água, que por sua vez contém sais minerais em solução, e a dessalgação tem o objetivo de remover esses sais dissolvidos. Essa tendência é percebida ainda mais à medida que o campo vai sendo explorado, onde há o aumento da proporção de água do mar no óleo extraído (MORIGAKI et al., 2010).

#### 2.1.1 *Processos de separação*

Após a dessalgação, a próxima etapa consiste na transferência do petróleo para a torre de pré-fracionamento, onde serão separadas as partes leves do petróleo, como o gás combustível, o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a nafta leve. O produto de fundo da torre de pré-fracionamento é enviado para a torre de destilação atmosférica, sendo submetido a uma temperatura mais elevada, na qual possam ser separados a nafta pesada, o querosene e os gasóleos atmosféricos leve e pesado, 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 ou ainda misturado com o petróleo cru a fim de ser reprocessado (FARAH, 2012). Segundo Gauto (2016), na destilação a vácuo, torre na qual é submetida uma pressão abaixo da atmosférica muito próxima ao vácuo em seu interior, ocorre a separação de frações pesadas que não puderam ser separadas na seção atmosférica, como o gasóleo leve e pesado de vácuo. 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.

### *2.1.2 Processos de conversão*

De acordo com Farah (2012), os processos de conversão mais comuns em refinarias são o craqueamento catalítico e o coqueamento retardado. Nestes processos o objetivo final é transformar as frações de baixo valor comercial, normalmente obtidas da destilação atmosférica e a vácuo, em frações de maior valor agregado, como GLP, naftas, querosene e diesel. Essas transformações alteram profundamente a constituição molecular através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular (ABADIE, 2014).

O processo de craqueamento catalítico em leito fluido (FCC) é um dos mais importantes em refinarias, pois é a partir dele que se obtém a gasolina. As unidades de processo que utilizam o princípio de FCC são produtoras de GLP, nafta craqueada para gasolina e resíduo aromático, além de diluentes de óleo combustível e correntes que compõem óleo diesel após serem hidrotratadas, como o óleo leve de reciclo (OLR) e a nafta pesada craqueada. As frações pesadas de carga da unidade entram em contato com um catalisador de fina granulometria, para uma maior área de contato, temperatura em torno de 700 °C e tempo de contato entre 2 e 3 segundos, suficiente para promover a quebra das cadeias carbônicas. Os hidrocarbonetos craqueados e o catalisador são enviados a um grande vaso separador, onde por efeito da redução de velocidade do leito fluido o catalisador decanta no fundo do vaso. Este catalisador segue para um segundo vaso, onde é regenerado através da queima para remoção do coque nele depositado (FERREIRA, 2008).

A carga em fase vapor de hidrocarbonetos craqueados, proveniente do FCC, é enviada para a fracionadora onde ocorrerá a separação de frações e o tratamento para remoção de contaminantes. Essas frações são constituídas por

hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, com predomínio dos dois últimos tipos (FARAH, 2012).

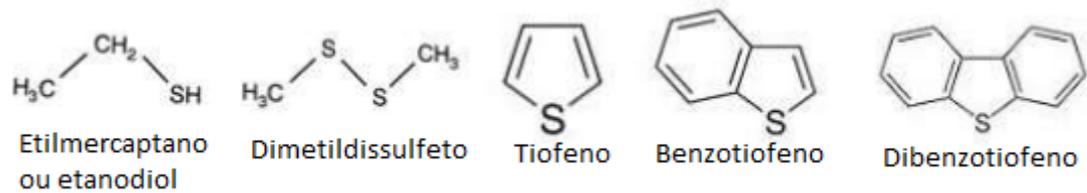
No processo de coqueamento retardado, a carga de resíduo de vácuo ou atmosférico é inicialmente preaquecida em fornos a 500 °C com a injeção combinada de vapor d'água para que não haja formação de coque nesta etapa. O coque é um subproduto sólido do refino com elevado peso molecular, elevado teor de carbono e baixo valor comercial. A fração de petróleo aquecida e a água alimentam os tambores de coque. Uma torre fracionadora separa os produtos do craqueamento, ou seja, a quebra das moléculas, que vêm destes tambores (BOTELHO et al., 2015).

Neste processo são obtidos GLP, nafta, diesel e gasóleo de coqueamento, considerados instáveis devido ao teor elevado de contaminantes como enxofre e nitrogênio, além do elevado teor de diolefinas. Portanto, essas frações devem ser estabilizadas para que possam fazer parte da gasolina e do diesel, ou serem comercializados individualmente (FARAH, 2012).

### *2.1.3 Processos de tratamento*

Os processos de tratamento têm o objetivo de atribuir as características de qualidade necessárias à comercialização dos derivados de petróleo, tais como a corrosividade e o teor de enxofre. O processo também corrige propriedades relacionadas à presença de compostos sulfurados e oxigenados, que são dois dos principais contaminantes dos combustíveis. Depois do carbono e hidrogênio, o enxofre é o terceiro elemento em maior concentração no petróleo, ocorrendo principalmente nas seguintes formas químicas: tióis (ou mercaptanos), sulfetos, polissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas contendo outros heteroátomos (N e O), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e enxofre elementar (BRASIL et al., 2012). A Figura 1 apresenta a estrutura molecular dos principais compostos de enxofre presentes no petróleo.

**Figura 1.** Compostos sulfurados presentes no petróleo bruto.



**Fonte:** adaptado de BRASIL et al., 2012.

Para a adequação da qualidade de frações leves e médias dos derivados de petróleo como naftas, querosene e diesel são utilizados processos de hidrotratamento (HDT). O HDT tem como finalidade purificar a carga, reduzindo a concentração de compostos indesejados sem alterar significativamente a curva de destilação da carga. Assim, o principal objetivo do processo de HDT é promover a remoção de enxofre e nitrogênio através da hidrogenação catalítica e aumentar a estabilidade por meio da hidrogenação dos compostos insaturados das correntes de entrada. Geralmente essa adição de gás hidrogênio nas torres por onde os combustíveis passam é suficiente para que os produtos estejam prontos para a comercialização. O gás hidrogênio muitas vezes é produzido na própria refinaria, a fim de baratear os custos de produção (FARAH, 2012).

O processo HDT é baseado numa variedade de reações químicas catalíticas que ocorrem entre o hidrogênio de alta pureza e os compostos sulfurados, as olefinas e outros contaminantes do derivado, com pressão e temperatura controladas. Os principais processos HDT são: hidrodesnitrogenação (HDN), hidrodesoxigenação (HDO) e hidrodessulfurização (HDS) (BENSCH, 2013; BRASIL et al., 2012).

No processo de queima dos combustíveis, muitos dos compostos sulfurados dão origem aos óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), graves poluentes atmosféricos, que podem causar problemas pulmonares na população e provocar a precipitação de chuvas ácidas. Os diversos processos de refino também empregam catalisadores que são facilmente envenenados por compostos de enxofre. Portanto, a redução do teor destes compostos é um dos fatores mais importantes para os órgãos reguladores de combustíveis para que a qualidade dos derivados de petróleo seja garantida e os danos ambientais sejam reduzidos (LEITE, 2014).

No caso dos processos HDT para diesel, a carga é composta de hidrocarbonetos da faixa de destilação próxima ao óleo diesel, tal que o produto de base da unidade possa ser misturado com outras correntes e atender às especificações do óleo diesel (FERREIRA, 2008).

## **2.2 Processo Produtivo do Óleo Diesel A S10**

O óleo diesel é descrito pela ANP como sendo composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. É utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão) em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica (ANP, 2019). A produção de óleo diesel é baseada principalmente no processo de destilação a partir de frações de gasóleos atmosféricos, leve e pesado, seguido de hidrotreatamento. Essa produção é complementada por frações de outros processos, tais como, craqueamento catalítico e coqueamento retardado, após estabilização no hidrotreatamento (AURÍQUIO, 2016).

O óleo diesel é uma mistura de diversas frações, podendo ter em sua composição misturas de nafta pesada, querosene, diesel leve e pesado, além de gasóleo leve e médio. Na determinação das formulações e quantidades ideais de produtos de mistura, produtos intermediários e aditivos que compõem o óleo diesel comercial, o refinador deve atentar para a utilização de correntes que não afetem características essenciais de qualidade, dentre elas a curva de destilação. As métricas normalmente utilizadas para se verificar a melhor definição do blending são: o lucro máximo, o custo mínimo, o custo mínimo de desperdício da qualidade – giveaway, e o máximo de proporção de determinados componentes (GAUTO, 2016).

Em determinada petrolífera, para a produção do óleo diesel S10, alguns dos principais parâmetros para atendimento à qualidade final considerados na formulação do blending são as temperaturas T10, T50, T95% de destilados e o teor de enxofre. Estes parâmetros são determinados a partir dos ensaios de destilação e quantificação do teor de enxofre por quimiluminescência, de acordo com métodos normatizados pela American Society for Testing and Materials (ASTM). O controle destas temperaturas de destilação nos processos, além de limitar diretamente o

conteúdo de frações leves e pesadas, limita também outras propriedades específicas, tais como o resíduo de carbono e a cor (FERREIRA, 2008).

### **2.3 Controle de Qualidade do óleo diesel A S10**

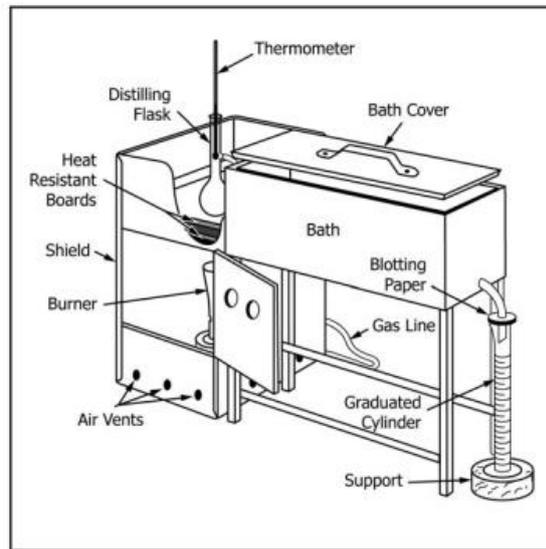
A ANP estabelece o óleo diesel S10 e óleo diesel S500 para comercialização de uso rodoviário (ANP, 2020). O prefixo 'S' seguido do número indica o teor de enxofre máximo do diesel, expresso em ppm (10 mg/kg). Diferentes parâmetros físico químicos são especificados para a garantia da qualidade do óleo diesel S10, dentre eles as temperaturas de destilação (T10, T50 e T95) e o teor de enxofre.

#### **2.3.1 Destilação**

A curva de destilação é usada como uma característica importante de volatilidade do combustível e é formada pelas temperaturas e os respectivos percentuais recuperados de amostra. As curvas de destilação podem ser obtidas experimentalmente por diferentes métodos, sendo a ASTM D86 - Destilação de derivados de petróleo e combustíveis líquidos em pressão atmosférica, o método normalizado e estabelecido pela ANP para a especificação de derivados de petróleo e como parâmetro de controle do processo (YAMANISHI, 2007).

De acordo com esta norma, o procedimento analítico consiste na destilação em batelada do combustível à pressão atmosférica. O método de ensaio consiste na classificação da amostra em um dos quatro grupos de combustíveis a partir de características como composição, pressão de vapor, ponto de ebulição inicial esperado e ponto final de ebulição esperado. Assim 100 ml da amostra são destilados em equipamento manual ou automático, sob condições determinadas de temperatura e rampa de aquecimento, sendo o diesel classificado no grupo 4 (Figura 1). É feita a medição sistemática da temperatura, com o uso de termômetros para a versão manual e termoapares para versão automática, e do volume condensado até ebulição total da amostra. A curva de destilação é então registrada como percentual evaporado ou percentual recuperado versus a temperatura correspondente (GAUTO, 2016).

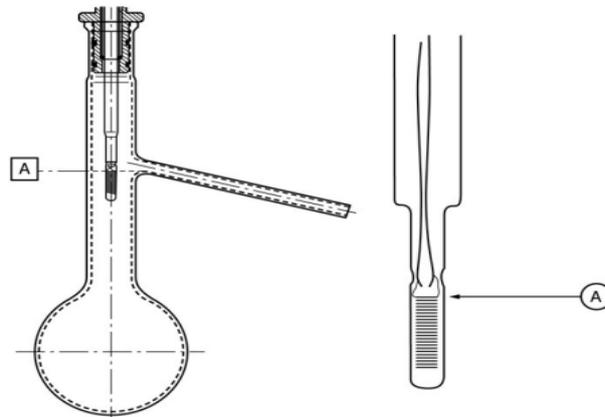
**Figura 2.** Modelo de equipamento de destilação.



**Fonte:** Adaptado de ASTM D86, 2020.

Para que o ensaio seja realizado em equipamentos automáticos, é utilizado um termopar acoplado a um balão de destilação a fim de medir a temperatura do vapor que o líquido gera ao ser aquecido. A parte superior da resistência do termopar deve ser alinhada com a parte inferior do duto de saída do balão, de forma que todo o vapor gerado entre em contato com o termopar e tenha sua temperatura medida de forma correta (Figura 3). Após o vapor ter sua temperatura mensurada, ele segue para um condensador dentro do equipamento, onde será novamente convertido para líquido e tem o volume medido. Ao final do ensaio, é necessário também realizar a medida do resíduo do combustível, ou seja, a parte que mesmo sendo aquecida não foi destilada. Esse parâmetro é importante, pois se o resíduo for maior que 2 mL, valor especificado pela ANP, o combustível pode causar entupimentos nos motores dos veículos em que for utilizado (SANTOS; LIMA; PAREDES, 2021).

**Figura 3.** Exemplo de posição recomendada para uso do termopar acoplado a balão de destilação em destiladores automáticos.



**Fonte:** Adaptado de ASTM D86, 2020.

### 2.3.2 Teor de Enxofre

Outro parâmetro de qualidade do diesel e especificado pela ANP é o teor de enxofre, já que os compostos sulfurados estão relacionados a problemas no armazenamento, transporte e qualidade final dos combustíveis, além de causar poluição atmosférica. Compostos sulfurados, presentes nos derivados do petróleo como a gasolina, querosene, óleo diesel e óleo combustível, são corrosivos e podem inibir o desempenho dos aditivos nos produtos (YIN; XIA, 2001).

Podem estar presentes em derivados de petróleo compostos sulfurados como mercaptans, sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados. Esses compostos são indesejáveis pois aumentam a polaridade dos óleos, assim contribuindo para a estabilização das emulsões. São também responsáveis pela corrosividade, conferem cor e cheiro aos produtos finais, contaminam catalisadores e produzem  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  quando entram em combustão, gases que em meio aquoso transformam-se em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). Esse fenômeno é perigoso, pois quando ocorre no meio ambiente gera a chuva ácida (BUENO, 2004).

Atualmente, o teor máximo de enxofre permitido nos combustíveis automotivos tem sido reduzido pelos órgãos governamentais a fim de reduzir a poluição atmosférica. A ANP determina que o valor total de compostos sulfurados esteja abaixo de 10 mg/kg em óleo diesel urbano (DAUZACKER; PALOMBO, 2003).

Para que seja mensurado o teor de enxofre, a determinação pode ser realizada utilizando o método espectrofotométrico, sendo um deles o de fluorescência na região do ultravioleta. Esta técnica permite determinar o teor de enxofre total, além de possuir alta sensibilidade permitindo a análise de amostras com concentrações na ordem de ppb (partes por bilhão) a percentual.

A técnica baseia-se na oxidação dos compostos de enxofre a  $SO_2$  em uma atmosfera com temperatura elevada ( $1075^\circ C$ , com variação de  $25^\circ C$  para mais ou para menos) e rica em oxigênio, que promove a pirólise de toda a amostra. Os gases produzidos são expostos a radiação ultravioleta na câmara de reação, onde o  $SO_2$  absorve a luz UV e se converte ao estado excitado  $SO_2^*$ . Ao retornar ao estado fundamental, o composto emite fluorescência com comprimento de onda característico que é detectada em um tubo fotomultiplicador resultando em um sinal que é proporcional ao teor de enxofre na amostra (MULTITEK<sup>®</sup>, 2011). As equações gerais são descritas abaixo:



### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Preparo das amostras

Amostras de óleo diesel A S10 foram provenientes do processo HDT de uma refinaria de petróleo no estado de Pernambuco. Essas amostras foram caracterizadas quanto ao teor de enxofre e curvas de destilação antes e após mistura com frações de nafta para avaliar a eficiência do enriquecimento e atender às especificações de qualidade estabelecidas pela ANP.

##### 3.1.1 *Blending* do óleo diesel A S10 com nafta pesada de coque

Foram preparadas misturas de óleo diesel A S10 e nafta pesada de coque nas proporções descritas na Tabela 1. Essas misturas foram preparadas em balões volumétricos de 200 mL com o auxílio de pipetas volumétricas de 10 mL, 20 mL e 50 mL para medir o volume de nafta, e foram posteriormente armazenadas em garrafas de vidro âmbar.

**Tabela 1.** Proporções de óleo diesel A S10 e de nafta pesada nas misturas realizadas.

	Óleo diesel A S10 (%)	Nafta pesada de coque (%)
Mistura 1	100	0
Mistura 2	95	5
Mistura 3	90	10
Mistura 4	80	20
Mistura 5	70	30

#### 3.2 Métodos de Caracterização

Os ensaios físico-químicos de destilação e teor de enxofre foram realizados seguindo-se normas técnicas específicas, conforme Resolução ANP nº 50 de 2013. Os equipamentos utilizados para a realização dos ensaios e as respectivas normas técnicas estão dispostos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Normas técnicas e equipamentos utilizados para a realização dos ensaios físico-químicos nas amostras de diesel S10.

Ensaio	Equipamento	Norma técnica
Destilação	Destilador automático Herzorg, modelo Optidist	ASTM D86
Teor de enxofre	Antek Instruments, modelo MT LLS	ASTM D5453

### 3.2.1 Destilação

A curva de destilação foi obtida com base no método normatizado ASTM D86. Para os ensaios de destilação foram usados balões de destilação com capacidade para 125 mL, provetas de vidro de 100 mL com base de metal para medir o volume de amostra e coletar o destilado, termopar tipo PT100 calibrado por laboratório credenciado à RBC (Rede Brasileira de Calibração), com faixa de calibração de -200 °C a 850 °C. placas de suporte do balão de destilação em cerâmica medindo 50 mm de diâmetro e pérolas de vidro para agitação do líquido e uniformização da temperatura (Figura 4). Antes dos ensaios realizados neste estudo, foi utilizado hexadecano para a verificação periódica do funcionamento do destilador. Para a limpeza e secagem dos balões de destilação e das provetas, utilizou-se n-heptano e acetona padrão analítico (PA).

Para que a análise seja realizada, o equipamento é programado com rampas de aquecimento específicas para cada grupo de derivados do petróleo, ou seja, para grupos que contém combustíveis mais leves e mais voláteis, a temperatura máxima atingida é menor que para grupos que contém combustíveis com cadeias carbônicas maiores. Dessa forma, antes de se iniciar a análise, selecionou-se o grupo 4 (G4) no visor do equipamento para determinar que a resistência seja mais aquecida e a temperatura máxima atingida seja maior.

**Figura 4.** Destilador automático Herzorg, modelo Optidist.



**Fonte:** A autora (2022).

### 3.2.2 Teor de Enxofre

Este parâmetro foi determinado de acordo com o método normatizado ASTM D5453. Para a determinação do enxofre nas amostras foi utilizado equipamento Antek Multitek, que detecta teores de enxofre e nitrogênio em amostras de hidrocarbonetos pelo fenômeno de quimiluminescência, quando a amostra é exposta a radiação ultravioleta.

O equipamento possui injeção horizontal, 4 racks com suporte para 50 *vials*, e ainda um injetor automático onde uma seringa de 20  $\mu\text{L}$  é acoplada para sucção dos reagentes e amostras a serem injetados (Figura 5). As amostras foram colocadas em *vials* com capacidade para 2 mL. Para cada análise foram realizadas 03 injeções e o resultado do teor de enxofre foi dado pela média das injeções. Foi realizada uma verificação do equipamento antes das análises com padrões de 5 mg/kg e 25 mg/kg de enxofre, com 4 injeções de cada padrão, para obter-se maior confiabilidade nos resultados. Os dados foram expressos em mg/kg. Para os padrões, é aceito uma variação de 0,5 mg/kg para mais ou para menos nos resultados da concentração do padrão de 5 mg/kg e de 5 mg/kg para o padrão de 25 mg/kg. Foram utilizados 6 *vials* contendo alíquotas das misturas e da nafta de coque, posicionados no rack 1, nas posições de 1 a 6, estando nas posições 1 o diesel puro, na 2 a nafta de coque, e nas seguintes as misturas por ordem crescente de concentração de nafta.

Para realização da análise, foram previamente preparadas duas curvas analíticas a partir da diluição de uma solução-mãe de dibenzotiofeno ( $C_{12}H_8S$ ), preparada pesando-se 0,5748 g, com incerteza de 0,0001 g, de dibenzotiofeno e diluindo-se com isoctano em balão de 100 mL. Essa solução equivale a 1000 mg/L de enxofre e a partir dela são realizadas diluições em balões volumétricos de 100 mL para atender as concentrações especificadas para cada curva. Para a primeira curva analítica, que possui faixa de 1 mg/kg a 10 mg/kg de enxofre, denominada curva de baixa concentração, foram preparadas soluções de 1 mg/kg, 2 mg/kg, 3 mg/kg, 4 mg/kg, 5 mg/kg, 6 mg/kg, 7 mg/kg, 8 mg/kg, 9 mg/kg e 10 mg/kg de enxofre. Para cada medição foram realizadas 04 injeções e o resultado do teor de enxofre foi dado pela média das injeções. O mesmo procedimento foi realizado para a curva que possui faixa de 10 mg/kg a 100 mg/kg, denominada curva de alta concentração, com soluções preparadas em concentrações de 10 mg/kg, 20 mg/kg, 30 mg/kg, 40 mg/kg, 50 mg/kg, 60 mg/kg, 80 mg/kg, 90 mg/kg e 100 mg/kg. O coeficiente de determinação da regressão das curvas ( $R^2$ ) foi de 0,99987 para a curva de baixa concentração e de 0,99964 para a de alta concentração, o que proporciona uma boa confiabilidade dos resultados. A validação da curva foi feita com a leitura dos padrões de 5 mg/kg e 25 mg/kg de enxofre.

**Figura 5:** Analisador de enxofre Antek Multitek, modelo MT LLS.



**Fonte:** A autora (2022).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Métodos de caracterização

#### 4.1.1 Destilação

Nos ensaios de destilação, foram utilizados o mesmo balão volumétrico e a mesma proveta para fins de confiabilidade do método, bem como o mesmo destilador e posição do termopar, ajustada para a altura de saída dos vapores no balão de destilação. Os resultados das temperaturas necessárias para evaporar 10%, 50% e 95% de volume das misturas estão dispostos na tabela 3.

**Tabela 3.** Temperaturas necessárias para evaporar 10%, 50% e 95% de volume das misturas preparadas

	Óleo diesel	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5
T10 (°C)	223,1	209,4	180,9	126,4	100,8
T50 (°C)	277,8	273,4	271,0	260,6	249,2
T95 (°C)	368,0	369,0	369,9	373,2	371,0

Nota-se que para evaporar 10% de volume das misturas é necessário ser aplicada cada vez menos energia à medida que a proporção da nafta aumenta. Isso deve-se ao fato de que naftas são misturas de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, constituídas principalmente de 4 a 10 átomos de carbono enquanto o diesel é composto majoritariamente por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos, podendo conter, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Dessa maneira, a volatilidade da nafta é superior à do diesel, e a adição de um volume de nafta neste combustível faz com que os pontos de destilação menores, como os de 10% e 50% de volume, também sejam menores, já que será necessária uma menor quantidade de calor para que os componentes evaporem.

Pode-se também traçar um paralelo com os pontos de ebulição do diesel e da nafta para explicar esse fenômeno já que ponto de ebulição de naftas geralmente

ocorre numa faixa de temperatura de 130 a 155 °C, enquanto a temperatura de ebulição de diesel ocorre numa faixa de 288 a 338 °C. Quando há o aumento da proporção de nafta na composição final do óleo diesel, o ponto de ebulição da mistura final tende a diminuir proporcionalmente.

De acordo com a Resolução ANP nº 50 de 2013, a temperatura mínima para evaporar 10% de volume da amostra submetida a destilação é de 180 °C, pois valores inferiores a este descaracterizam a amostra como diesel e um óleo diesel fora deste parâmetro é perigoso para ser usado em motores de combustão, visto que a temperatura normal nestes motores é superior à 180 °C. Desse modo, apenas as misturas 2 e 3 atendem a especificação da ANP, já que a mistura 1 não possui porções de nafta e é usada como comparação para as outras misturas. No entanto, a mistura 3 apresenta resultado muito próximo a especificação, o que não é favorável para um processo em larga escala.

Ao longo da análise, as parcelas de nafta vão sendo evaporadas juntamente com o diesel, de modo que até certa temperatura serão destilados os hidrocarbonetos mais leves provenientes da nafta. É possível notar que para 50% de volume destilado a temperatura obtida para o diesel puro é de 277,8 °C e que ao incrementar nafta nesse diesel essa temperatura decai de maneira proporcional ao volume de nafta adicionado, mas de maneira menos abrupta do que as diferenças de temperatura obtidas para evaporar 10% de volume. Isso ocorre, pois, os hidrocarbonetos provenientes da nafta ainda presentes na amostra a ser destilada são mais pesados nesta etapa da análise, ou seja, possuem mais átomos de carbono. As cadeias de carbono leves da nafta com poucos átomos já foram destiladas até o volume de 10%, sobrando as cadeias finais mais pesadas a serem destiladas. Como já citado, o ponto de ebulição da nafta é de até 155 °C, ou seja, na temperatura de 270 °C já não há mais cadeias carbônicas provenientes desse combustível, apenas provenientes do diesel. Logo, essas cadeias demandam mais energia para serem evaporadas, mas ainda são cadeias menores que as presentes no diesel puro, e por isso a temperatura decai à medida que se aumenta o volume de nafta na mistura.

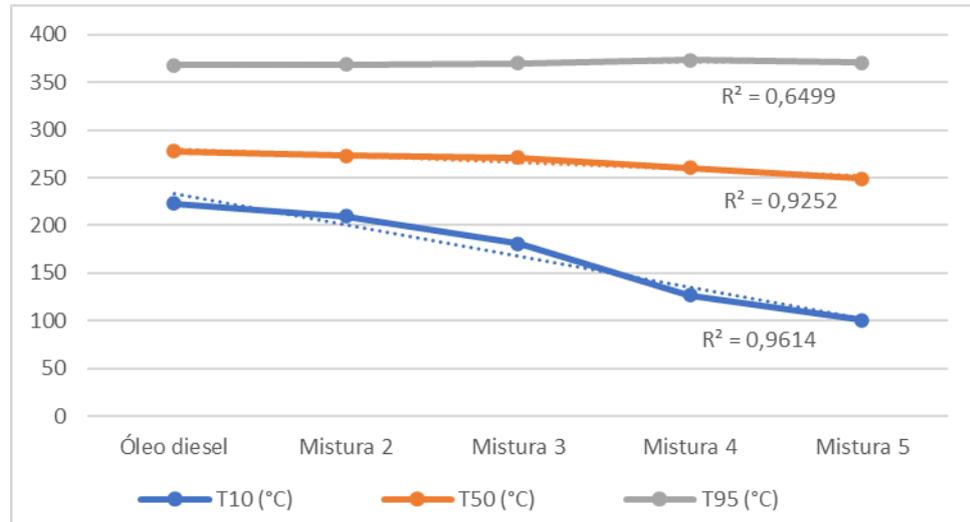
Segundo a Resolução ANP nº 50 de 2013, a faixa de temperatura em que o diesel deve evaporar 50% de volume na análise de destilação é de 245,0 a 295,0 °C. Estudando-se só este parâmetro, é possível afirmar que todas as misturas se enquadram na especificação, pois todas as temperaturas obtidas estão nesse faixa.

Porém, para o diesel ser aprovado na análise de destilação é preciso que se atenda todos os parâmetros determinados pela ANP.

Por fim, ao analisar os valores obtidos para as temperaturas nas quais 95% de volume é evaporado percebe-se que a temperatura é variável, por vezes sendo necessário maior ou menor aquecimento para evaporar o volume necessário. Esse fenômeno pode ocorrer devido ao fato que cadeias carbônicas mais leves presentes no diesel puro sofrem interações intermoleculares com as cadeias carbônicas de nafta e são evaporadas juntamente com elas.

Dessa forma, ao atingir 95% de volume de amostra, apenas cadeias carbônicas mais longas, que necessitam de mais aquecimento para serem evaporadas e provenientes do diesel estão presentes no balão de destilação. Pode-se perceber que na amostra de diesel puro são necessários 368,0 °C para atingir 95% de volume evaporado, pois as cadeias carbônicas de tamanho médio e longo ainda estão presentes. Logo as cadeias de tamanho médio necessitam de menor aquecimento para serem destiladas. Já nas misturas com nafta, o T95 sempre é maior que 368,0 °C, pois as cadeias carbônicas da nafta arrastam as cadeias carbônicas médias do diesel, o que corrobora a influência de interações intermoleculares.

As proporcionalidades mencionadas podem ser observadas na Figura 6, acompanhando a linha de tendência, que decai de maneira significativa para o T10, de maneira suave para o T50 e quase não varia no T95. Observando o coeficiente de determinação da regressão linear ( $R^2$ ), pode-se perceber que este apresenta um valor maior para a curva de T10, ou seja, o decaimento da temperatura segue um padrão linear bastante proporcional. Já comparando com as outras curvas, o valor desse parâmetro decai significativamente, pois não há tanta proporcionalidade entre os dados obtidos.

**Gráfico 1:** Comparativo das temperaturas de destilação das misturas.

Na Resolução ANP nº 50 de 2013, a especificação para a T95 é de no máximo 370 °C, pois uma temperatura superior a isso pode ocasionar entupimento de motores por não ser possível queimar o combustível de forma eficiente e gerar grandes volumes de resíduo. Observando a Tabela 3 percebe-se que apenas as misturas 2 e 3 apresentam temperaturas de acordo com a especificação, e por isso seriam as únicas opções viáveis segundo esta análise. Entretanto, como o óleo diesel S10 é também composto por frações de outros combustíveis, o parâmetro de T95 é geralmente controlado por frações de combustíveis como diesel de destilação atmosférica, diesel de coque, gasóleo leve e gasóleo médio e não por nafta. As naftas e o querosene que fazem parte da composição do óleo diesel S10 são mais visados pois alteram significativamente o T10, ao fazer com que o diesel apresente T10 inferior a 180 °C.

#### 4.1.2 Teor de Enxofre

Antes das análises de teor de enxofre das misturas realizadas foi feita uma verificação no equipamento com padrões de 5 mg/kg e 25 mg/kg de enxofre, que curva analítica era válida, apresentando resultados coerentes com os padrões analisados, ou seja, a repetibilidade das injeções foi satisfatória. O resultado de cada injeção e o desvio padrão entre elas estão descritos no apêndice 1.

O resultado também se enquadra na faixa de aceitação para cada padrão, que é de 0,5 para o padrão de 5 mg/kg e 5 mg/k para o padrão de 25 mg/kg. A tabela 4 mostra os valores obtidos para cada padrão.

**Tabela 4.** Valores obtidos na verificação do Antek Multitek para padrões de 5 mg/kg e 25 mg/kg de enxofre

	Concentração (mg/kg)
PD 5	4,754
PD 25	23,181

Para analisar as misturas, foi inicialmente analisado o óleo diesel A S10 puro, sem adição de nafta (mistura 1), pois pelo histórico da amostra o teor de enxofre é menor que 1 mg/kg. Após isso, foi analisado o teor de enxofre da nafta pesada de coque, para avaliar se a concentração de enxofre presente nela não seria tão alta a ponto de contaminar o diesel de maneira que não fosse possível uma diluição eficiente ou muito baixa de maneira que não houvesse aumento do teor de enxofre final. Seguiu-se o ensaio com as análises do teor de enxofre das misturas 2, 3, 4 e 5, e os resultados das análises podem ser observados na Tabela 5.

A curva de calibração realizada para operação do equipamento tem uma faixa de trabalho de 1 mg/kg a 100 mg/kg. Logo, valores menores que 1 mg/kg são reportados como <1 mg/kg e o desvio padrão não é considerado, visto que não é possível ter uma boa confiabilidade do método para resultados fora da curva de calibração.

A partir do resultado do teor de enxofre da nafta e do óleo diesel, foram realizados cálculos de proporcionalidade para verificar se o prosseguimento dos experimentos seria viável. Considerando o teor de enxofre do óleo diesel S10 como zero, os resultados esperados para as misturas 2, 3, 4 e 5 seriam de aproximadamente 4,4 mg/kg, 8,8 mg/kg, 17,5 mg/kg, 26,3 mg/kg, respectivamente. Como para misturas de 5% e 10% esse resultado estaria de acordo com as especificações da ANP, as análises foram realizadas.

**Tabela 5.** Teores de enxofre do óleo diesel proveniente de HDT, nata pesada de coque e misturas dos dois combustíveis.

	Teor de enxofre (mg/kg)
Óleo diesel S10	<1,0
Nafta pesada de coque	87,586
Mistura 2	5,465
Mistura 3	9,357
Mistura 4	22,282
Mistura 5	34,701

Ao analisar a Tabela 5 é possível observar que as misturas 2 e 3 apresentam resultados coerentes com os cálculos realizados, apresentando-se apenas um pouco superiores, enquanto a misturas 4 e 5 apresentam resultados mais elevados do que os previstos. Esse fato pode ser explicado devido a ter sido atribuída uma concentração de zero mg/kg ao diesel puro, o que na realidade é extremamente difícil de ocorrer. Quimicamente o resultado é explicado pelas relações intermoleculares que existem na amostra, que podem mascarar ou evidenciar ainda mais os átomos de enxofre quando o detector faz a leitura, ou ainda pela queima incompleta da amostra ao ser introduzida no equipamento.

Dessa maneira, apenas as misturas contendo 5% e 10% de nafta pesada de coque no óleo diesel S10 atendem às especificações da ANP para o parâmetro de teor de enxofre, que é regulamentado em até 10 mg/kg.

Ao final de todos os experimentos nota-se que apenas as misturas 2 e 3, com 5% e 10% de nafta de coque adicionadas ao óleo diesel A S10, respectivamente, atendem às especificações da ANP, tanto para os parâmetros de destilação quanto para os de enxofre, sendo em especial a Mistura 3 a mais eficiente pois o teor de enxofre se aproxima de 10 mg/kg e os pontos de destilação T10, T50 e T95 estão coerentes com as especificações. Entretanto, os parâmetros T95 e teor de enxofre estão próximos em demasiado da especificação, o que deixa o processo sem margem para erros ou possíveis oscilações. Dessa forma, se faz necessário uma

avaliação com teores de nafta entre 5% e 10%, a fim de otimizar o processo o máximo possível mas com limites eficazes para um processo de larga escala.

Também é necessária uma avaliação dos demais aspectos e características físicoquímicas do diesel, tendo em vista que os combustíveis só podem ser comercializados se atenderem a 100% dos critérios estabelecidos pela ANP. Um dos principais aspectos a serem analisados numa posterior avaliação é o ponto de fulgor, pois é um importante aspecto de segurança, para manuseio, transporte, armazenamento e uso de combustíveis, possibilitando a avaliação da menor temperatura na qual um líquido inflamável emite vapores em quantidade suficiente para que este tenha uma combustão após uma ignição momentânea.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho representam a importância das técnicas de otimização em indústrias, especialmente no ramo petrolífero, já que com parâmetros bem ajustados e que respeitem as normas vigentes é possível aliar alta rentabilidade e qualidade final dos produtos. Apesar de ser um dos produtos mais rentáveis na atualidade, o petróleo e os subprodutos do refino devem possuir características muito bem estabelecidas para serem comercializados.

Analisando os resultados das técnicas de destilação e enxofre, é possível perceber que apenas as misturas 2 e 3, que contém, respectivamente, 5 e 10% de nafta de coque em óleo diesel S10, atendem aos parâmetros da Resolução ANP nº 50 de 2013 para essas análises.

Tendo em vista que o objetivo do trabalho era otimizar o teor de enxofre ao máximo para atender a especificação de 10 mg/kg, é possível afirmar que a mistura 3, com 10% de nafta pesada de coque em óleo diesel S10, é a que melhor atende essa meta, tendo faixas de destilação características do grupo 4 de derivados do petróleo e atendendo às especificações da ANP. Contudo, como o processo ficaria sem margem para oscilações, a mistura 2 seria a mais adequada. Se faz necessário então um estudo para avaliação dos teores de enxofre e pontos de destilação para misturas com teores de nafta de 5% a 10%.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. **Processos de refinação**. Rio de Janeiro: Universidade Petrobras, 2014.

ANP. **Resolução nº 33 de 2010 - Óleo diesel**. Disponível em: <[HTTP://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel](http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel)>. Acesso em: 10 de agosto, 2022.

AURÍQUIO, P. C. **Derivados do petróleo: características e aplicações**. In: GAUTO, M. (Org) et al. **Petróleo e gás: princípios de exploração, produção e refino**. Porto Alegre: Bookman, 2016.

ASTM D86. **Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure**. American Society for Testing and Materials, 2020.

BENSCH, W. **Hydrotreating: Removal of Sulfur from Crude Oil Fractions with Sulfide Catalysts**. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition). v. 7, 2013.

BOTELHO, V.; TRIERWEILER, J. O.; FARENZENA, M.; LONGHI, L. G. S.; ZANIN, A. C.; TEIXEIRA, H.; DURAIKI, R. **Estudo comparativo de metodologias para avaliação de modelos de controladores preditivos aplicadas a uma unidade de tratamento de coqueamento retardado**. Engevista, v. 17, n. 4, p. 463 – 476, dezembro 2015.

BUENO, A. F. **Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no Infravermelho Próximo**. Instituto de Química – UNICAMP. São Paulo, 2004.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. Rio de Janeiro, RJ. LTC, 2012.

DAUZACKER, E. R.; PALOMBO, F. **Impact of the future specifications for the Brazilian gasoline formulation**. Vol. Téc. PETROBRAS, 256-269, 2003.

FARAH, M. A. **Petróleos e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FERREIRA, A. C. **Modelos de Otimização na Produção de Óleo Diesel: Uma aplicação Industrial**. Universidade estadual de campinas, São Paulo, 2008.

G1. **Petrobras registra R\$ 54,330 bilhões de lucro líquido no segundo trimestre de 2022**. G1, 2022. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/noticia/2022/07/28/petrobras-tem-r-54-bilhoes-de-lucro-liquido-no-segundo-trimestre-de-2022.ghtml>>. Acesso em: 10 de agosto, 2022.

GAUTO, M. **Petróleo e gás: Princípios de exploração, produção e refino**. Porto Alegre, Bookman, 2016.

LEITE, N.P. **Análise Detalha de Enxofre em Naftas por Cromatografia Gasosa**. Relatório de Estágio. Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

MEDEIROS, F. S. **Otimização da produção de óleo diesel s10 utilizando técnicas de controle estatístico do processo**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M. **Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo**. Química Nova, 33 (3), 607-612, 2010

SANTOS, R.N.G; LIMA, E.R.A.; PAREDES, M.L.L. **ASTM D86 distillation curve: Experimental analysis and premises for literature modeling**. Fuel, v. 284, 2021.

YAMANISHI, E. **Simulação, análise e otimização das colunas atmosférica e debutanizadora da unidade de destilação e refino de petróleo**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

YIN, C., XIA, D. **Study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. Part 1. A method for the determination and the distribution of sulfur compounds in light petroleum fractions and gasoline.** Fuel 80, 2001.

## 7 APÊNDICE A - Valores obtidos para as injeções do teor de enxofre

Amostras analisadas	Resultados obtidos em cada injeção (mg/kg)
PD5	4,750
	4,801
	4,692
	4,773
PD25	23,112
	23,156
	23,179
	23,277
Nafta pesada de coque	87,600
	87,149
	88,009
Mistura 2	5,472
	5,459
	5,464
Mistura 3	9,456
	9,470
	9,145
Mistura 4	22,280
	22,295
	22,271
Mistura 5	34,534
	34,898
	34,671