



**UNIVERSIDADE  
EDUARDO MONDLANE**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

## **Estágio Laboral**

### **Estudo das Possibilidades de Aumento do Valor de Condutividade Eléctrica do Gasóleo Apartir da Adição de Óleo Vegetal**

**Autora:**

Soraya Morade Izedine

**Maputo, Março de 2014**



**UNIVERSIDADE  
EDUARDO MONDLANE**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

## **Estágio Laboral**

### **Estudo das Possibilidades de Aumento do Valor de Condutividade Eléctrica do Gasóleo Apartir da Adição de Óleo Vegetal**

**Autora:**

Soraya Morade Izedine

**Supervisora:** Prof. Doutora Tatiana Kouleshova

**Co-supervisor:** dr Hermenegildo Lopes Bulha

**Maputo, Março de 2014**

## **ÍNDICE**

Agradecimento .....	i
Declaração de Honra .....	ii
Resumo.....	iii
Abreviaturas e Símbolos Usados.....	iv
Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas.....	v
Índice de Gráficos .....	vi
Capítulo I: Introdução .....	1
1.1. Objectivos .....	3
1.1.1. Geral.....	3
1.1.2. Específicos .....	3
1.2. Problema .....	3
1.3. Justificação da escolha do tema .....	4
1.4. Metodologia de Trabalho .....	5
Capítulo II: Revisão Bibliográfica .....	6
2.1. Do Petróleo ao Gasóleo.....	6
2.2.1. Origem e Composição do Petróleo.....	6
2.2. Origem dos Derivados de Petróleo.....	7
2.2.1. Refinaria.....	7
2.2.1.1. Processos de Separação .....	7
2.2.1.2. Processos de Conversão .....	9
2.2.1.3. Processos de Tratamentos ou Extração .....	9
2.3.	
Agradecimentos .....	i
Declaração de Honra .....	ii

Resumo.....	iii
Abreviaturas e Símbolos Usados.....	iv
Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas.....	v
Índice de Gráficos.....	vi
Capítulo I: Introdução.....	1
1.1. Objectivos	3
1.1.1. Geral	3
1.1.2. Específicos	3
1.2. Problema	3
1.3. Justificação da escolha do tema	4
1.4. Metodologia de Trabalho	5
Capítulo II: Revisão Bibliográfica .....	6
2.1. Do Petróleo ao Gasóleo	6
2.1.1. Origem e Composição do Petróleo	6
2.1.2. Composição do Petróleo	6
2.2. Origem dos Derivados de Petróleo	7
2.2.1. Refinaria	7
2.2.1.1. Processos de Separação	7
2.2.1.2. Processos de Conversão	9
2.2.1.3. Processos de Tratamentos ou Extração	9
• Neto, P et al. (2000). <i>Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras</i> . Quím. Nova vol.23 n.4. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/">www.scielo.br/</a> no dia 28/10/13.	54
• Nichetti, T. (2010). <i>Actualização do Conhecimento Científico-tecnológico Sobre as Técnicas de Determinação do Ponto de Fulgor, Massa Específica de Produtos de Petróleo e</i>	

<i>Condutividade Eléctrica do Etanol</i> . Dissertação (em Química Industrial). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.	54
• Petromoc- Laboratório (2013). <i>Especificação do Gasóleo</i> . 15 <sup>a</sup> Edição.	54
• Rocha, M & Gomes, H. (2009). <i>Óleo Diesel com Baixo Teor de Enxofre: Considerações Quanto á Lubricidade e Condutividade Eléctrica</i> . Disponível em: <a href="http://www.aea.org.br/">www.aea.org.br/</a> no dia 06/09/13.	54
• Thomas, J. E. (2004). <i>Fundamentos de Engenharia de Petróleo</i> . Interciência. 2 <sup>a</sup> Edição. Rio de Janeiro.	55
Capítulo III: Descrição da Empresa Petróleos de Moçambique.....	22
3. Descrição das Actividades da Petromoc.....	22
3.1. <i>Historial da Empresa</i> .....	22
3.1.1. Perfil da Empresa.....	22
3.1.2. Infra-Estruturas.....	23
3.1.3. Localização da Área de Estudo.....	24
3.1.4. Operações da Empresa.....	25
Capítulo IV: Parte Experimental.....	27
4.1. Amostras de Gasóleo.....	27
4.2. Descrição dos Materiais e Métodos Usados.....	28
4.3. Procedimentos de Medição das Propriedades Físico-químicas das misturas Binárias.....	31
Capítulo V: Apresentação e Discussão dos Resultados.....	34
5.1. Recolha dos Resultados da Condutividade Eléctrica do Combustível de Referência (gasóleo).....	34
5.2. Interpretação dos Resultados da Condutividade Eléctrica das Misturas Binárias.....	36
5.3. Propriedades Físico-químicas da Mistura Binária.....	40
Capítulo VI: Conclusões e Recomendações.....	51
6.1. Conclusões.....	51
6.2. Recomendações.....	52

*Estudo das Possibilidades de Aumento do Valor de Condutividade Eléctrica do Gasóleo a partir da  
Adição de Óleo Vegetal*

---

Referências Bibliográficas .....	53
ANEXOS.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

## **Agradecimentos**

- Em primeiro lugar a Allah (ST) por ter permitido alcançar esta fase e sem Ele nada seria concretizado, pelas oportunidades ao longo da minha existência e por dar-me forças para suportar todas as dificuldades encontradas no decorrer destes anos para a minha formação profissional.
- A minha supervisora e orientadora Prof. Doutora Tatiana Kouleshova por ter acreditado neste trabalho, pela confiança, orientação e apoio na concretização do mesmo, esclarecimento sobre o estágio e proposto o tema de trabalho, em suma, por participar da minha formação científica e profissional.
- Ao meu co-supervisor dr. Hermenegildo Bulha (Intertek) pelas ideias valiosas e orientações na parte experimental ao longo do trabalho.
- Ao Prof. Doutor François Munyemana pelos conselhos ao longo do trabalho.
- Ao Professor Doutor Nilo, pelo fornecimento de manuais relacionados com a temática.
- A Petromoc e Intertek em especial ao sr. Valdemiro Faduco e sr<sup>a</sup>. Ofélia Pedro por terem cedido o espaço e fornecimento de dados para a realização do trabalho
- Aos drs. Titos Lilandoma e Francisco Maleiane pela ajuda na representação gráfica dos resultados experimentais.
- Aos meus pais Suleimane Morade Izedine e Ana Paula Carolina Barreto e minhas irmãs Johara e Selma Izedine.
- Aos meus primos, Marcos, Edmar, Marth, Roque, Mariel, Ângela, Dércia, Ericaldina, em especial Hermenegildo Barreto.
- Aos meus tios Roque, Tonecas, Maria, Carla, Sara, Joaquina e Rosa.
- À família Saide
- Aos meus amigos Muraad, Miguel, Emerson, Salvado, Adércio, João conjo e em especial Alda Saíde pela amizade incondicional.

### **Declaração de Honra**

Eu, Soraya Morade Izedine, declaro por minha honra que este trabalho para a aquisição do grau de licenciatura é fruto do meu esforço individual e estudo experimental por mim realizado durante o estágio laboral na empresa Petróleos de Moçambique – Petromoc e que nunca foi usado para aquisição de qualquer grau académico.

Maputo, Março de 2014

A autora

---

(Soraya Morade Izedine)



## **Resumo**

O presente relatório é produto de Estágio com a duração de (3) meses na empresa Petróleos de Moçambique- Petromoc e realização de ensaios laboratoriais ligados ao tema em estudo. Como objecto de estudo deste trabalho foi escolhido o gasóleo. Hoje em dia, gasóleo que é importado para Moçambique apresenta baixo teor de enxofre. A primeira fase do estudo mostrou, através do levantamento de banco de dados correspondente ao semestre passado (de Janeiro a Julho do ano em curso) do laboratório da Petromoc que, condutividade eléctrica não enquadra-se nos limites dos padrões de qualidade estabelecidos (mínimo 100 pS/m), apresentando valores demasiado baixos. Quando essa condutividade eléctrica é baixa, como acontece em gasóleos com baixo teor de enxofre, faz-se a sua acumulação, o que pode ocasionar uma descarga eléctrica e provocar incêndios. O trabalho tem como objectivo, estudar as possibilidades de aumentar o valor da condutividade eléctrica de gasóleo a partir da adição de óleos vegetais sem alterar significativamente outras características físico-químicas do mesmo. Foram testadas duas misturas binárias: gasóleo com óleo de soja e outra com o de girassol. Para o estudo foram usadas as análises de condutividade eléctrica baseada na norma técnica ASTM D2624, com auxílio de um condutivímetro EMCEE- modelo 1153. Estudos posteriores mostraram que a adição de óleos vegetais influenciam no aumento do sinal deste parâmetro em estudo e analisando o comportamento dos parâmetros físico-químicos do gasóleo tais como massa específica a 20<sup>0</sup>C, características térmicas das fracções separadas por destilação, viscosidade cinemática a 40<sup>0</sup>C e IC após adição dos mesmos, nas proporções de 5 e 10%, estão conforme os ensaios físico-químicos de acordo com a norma padronizada. A amostra de gasóleo (com 48 pS/m) foi determinado que 10% de ambos os óleos constitui a quantidade aceitável que pode ser acrescentada no gasóleo sem alterar a qualidade do mesmo. Foi estabelecido também, quando a condutividade eléctrica é demasiada baixa, valores abaixo de 50 pS/m, dificilmente é possível corrigir e melhorar para enquadrar-se nos limites estabelecidos, uma vez que necessita de uma elevada percentagem de óleo vegetal, o que afectaria outros parâmetros físico-químicos do gasóleo.

### **Abreviaturas e Símbolos Usados**

<b>Símbolos</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidades SI</b>
ISS	Instalações de Sistema de Segurança	-
IMP	Instalações de Movimentação de Produtos	-
IOL	Instalação Oceânica do LÍngamo	-
Petromoc	Petróleos de Mocambique	-
SA	Sociedade Anónima	-
SARL	Sociedade Anónima de Responsabilidade Limitada	-
SONAP	Sociedade Nacional de Petróleos	-
SONAREP	Sociedade Nacional de Refinação de Petróleos	-
API	American Petroleum Institute	-
ASTM	American Society for Testing and Materials	-
MPMS	Manual of Petroleum Measurement Standards	-
cSt	Centistokes (unidade de viscosidade cinemática)	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
IC	Índice de Cetano	-
$\sigma$	condutividade eléctrica (unidade- Picosiemens por metro)	pS/m
Kg/l	Quilograma por litro (massa específica do combustível)	Kg/l
N <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Óxidos de Nitrogénio produzidos na combustão	-

## **Índice de Figuras**

Figura 1: Funcionamento de uma dessalgadora no processo de separação.....	8
Figura 2: Esquema de uma destilação fraccionada a duas instalações.....	9
Figura 3: Estruturas moleculares de parafinas existentes no gasóleo.....	11
Figura 4: Estruturas de naftenos existentes no gasóleo.....	11
Figura 5: Estrutura de uma olefina existente no gasóleo.....	12
Figura 6: Estruturas de compostos aromáticos existentes no gasóleo.....	12
Figura 7: Estruturas de hetero-compostos existentes no gasóleo.....	13
Figura 8: Localização geográfica da área de estudo.....	24
Figura 9: Ilustração de densímetros para a determinação da massa específica a 20 °C.....	28
Figura 10: Fotografia de um destilador.....	29
Figura 11: Ilustração de um banho de viscosidade para determinação da viscosidade cinemática do gasóleo.....	30
Figura 12: Ilustração de modelo de um condutivímetro.....	30

## **Índice de Tabelas**

Tabela 1: Especificação do Controle de Qualidade do Gasóleo (método ASTM).....	14
Tabela 2: Descrição das Amostras Testadas.....	31
Tabela 3: Resultados Experimentais da Determinação da Condutividade Eléctrica das amostras de Gasóleo.....	35
Tabela 4: Resultados Experimentais da Determinação da Condutividade Eléctrica da Mistura de Amostras de Gasóleo com Óleo de Soja.....	36
Tabela 5: Resultados Experimentais da Determinação da Condutividade Eléctrica da Mistura de amostras de Gasóleo com Óleo de Soja.....	37

Tabela 6: Resultados Experimentais da Determinação da Condutividade Eléctrica da Mistura de amostras de Gasóleo com Óleo de Girassol .....	37
<b>Tabela 7:</b> Resultados Experimentais da Determinação da Condutividade Eléctrica da Mistura de Amostras de Gasóleo com Óleo de Girassol .....	38
Tabela 8: Resultados Experimentais da Determinação dos Parâmetros Físico-químicos do Gasóleo e Mistura Binária.....	40
Tabela 9: Teor de Ácidos Gordos nos Óleos Vegetais.....	47

## **Índice de Gráficos**

Gráfico 1: Determinação do IC pelo método de interpolação .....	33
Gráfico 2: Comportamento do valor de condutividade eléctrica na mistura gasóleo/óleo de soja .....	38
Gráfico 3: Comportamento do valor de condutividade eléctrica na mistura gasóleo/óleo de girassol. ....	39
Gráfico 4: Massa específica a 20 <sup>0</sup> C na mistura gasóleo/óleo de soja.....	42
Gráfico 5: Massa específica a 20 <sup>0</sup> C na mistura gasóleo/óleo de girassol.....	42
Gráfico 6: Viscosidade cinemática a 40 <sup>0</sup> C da mistura gasóleo/óleo de soja .....	43
Gráfico 7: Viscosidade cinemática a 40 <sup>0</sup> C da mistura gasóleo/óleo de girassol .....	44
Gráfico 8: Temperaturas das fracções separadas por destilação a 50% de destilado da mistura gasóleo/óleo de soja .....	45
Gráfico 9: Temperaturas das fracções separadas por destilação a 50% de destilado da mistura gasóleo/óleo de girassol .....	46
Gráfico 10: Índice de cetano da mistura gasóleo/óleo de soja .....	48
Gráfico 11: Índice de cetano da mistura gasóleo/óleo de girassol .....	49

## **Capítulo I: Introdução**

O petróleo é importante fonte de insumos para as indústrias químicas e de transformação, com diversos usos, indo desde insumos energéticos até solventes especiais (Antunes, 2007).

Em Moçambique não há extracção de petróleo, uma importante fonte de energia que é essencial para o funcionamento de qualquer economia. O país importa este produto e seus derivados já refinados (uma vez que não possui refinaria em funcionamento).

A descoberta do petróleo e toda a sua potencialidade energética, desencadeou no início do século XX, uma nova revolução industrial, representada principalmente pelo advento dos primeiros veículos movidos a motor de combustão por compressão interna, desenvolvidos por Rudolf Diesel (Kucek, 2005).

Com o passar dos anos, melhoramentos foram realizados tanto no combustível derivado do petróleo (gasóleo) quanto no motor que o utilizava, e desde então, uma grande demanda energética global tem sido atendida por derivados de petróleo, sendo o gasóleo uma das principais fracções (Kucek, 2005).

Para garantir a qualidade do gasóleo existem padrões de qualidade estabelecidos, objectivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio.

A eliminação de compostos polares como os sulfurados do gasóleo diminui a sua condutividade e aumenta a sua capacidade de armazenar carga estática. Apesar dos compostos derivados de enxofre não serem um bom indicativo confiável para a condutividade eléctrica, é esperado que o gasóleo com baixo teor de enxofre apresente uma condutividade baixa, assumindo-se que a quantidade de enxofre é directamente proporcional ao valor da condutividade eléctrica (Rocha & Gomes, 2009)

As refinarias tratam o combustível com aditivos dissipadores de carga estática, tais como STADIS 450, STADIS 425, KEROSTAT & SR1795 (Rocha & Gomes, 2009), contudo, segundo o MSDS (Material Safety Data Sheet, 2004), o STADIS 450 é o mais usado para os combustíveis derivados do petróleo. Não existe uma estrutura ou fórmula química para tais aditivos, por se tratar de uma mistura que constitui um segredo

comercial, mas conhece-se que o STADIS 450 possui alguns ingredientes não secretos (tabela A:2 no anexo). Entretanto, existem muitos factores que podem reduzir a eficácia do aditivo ao longo do tempo. Por exemplo, durante o processo de bombeamento do gasóleo, especialmente quando este passa por um filtro, origina uma pequena quantidade de electricidade estática, que normalmente é dispersa pelo próprio gasóleo. No entanto, esta facilidade de dispersão depende da condutividade do mesmo. Quando essa condutividade eléctrica é baixa, como acontece em gasóleos com baixo teor de enxofre, faz-se a sua acumulação, o que pode ocasionar uma descarga eléctrica e provocar incêndios. A fim de evitar a acumulação de cargas estáticas, os aditivos anti-estáticos podem ser usados para melhorar a condutividade eléctrica de combustível e ajudando à dispersão da electricidade diminuindo o perigo (Bacha et al, 2007).

Os óleos vegetais podem ser usados *in natura*, esterificados (biodiesel), ou ainda em misturas com gasóleo convencional entretanto, os óleos vegetais *in natura* como combustíveis alternativos demonstraram através de estudos algumas desvantagens tais como: (a) ocorrência de excessos de depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injectores; (c) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) o comprometimento da durabilidade do motor; (e) o aumento considerável nos seus custos de manutenção (Kucek, 2005).

O óleo de soja é um dos óleos vegetais que têm potencial de uso como combustível para motores diesel, pois é renovável, seguro e de fácil utilização. Contudo, em qualquer temperatura ambiente, o óleo cru apresenta uma viscosidade cerca de dez vezes maior que a do gasóleo. Para reduzir a viscosidade do óleo a níveis aceitáveis, é necessária uma temperatura de aquecimento em torno de aproximadamente 60<sup>0</sup>C ou misturá-lo com gasóleo (Schlosser et al, 2007).

Segundo Holanda (2004), estudos com misturas de óleos vegetais *in natura* em gasóleo na proporção de 30 % para óleo vegetal e 70 % de gasóleo, realizados no Instituto de Pesquisa Tecnológica - IPT e PETROBRÁS, obtiveram resultados pouco satisfatórios. Com o presente trabalho pretende-se estudar as possibilidades de aumentar o valor da condutividade eléctrica do gasóleo a partir da adição de óleos vegetais, bem como avaliar o comportamento dos parâmetros físico-químicos de grande interesse do gasóleo

após adição dos mesmos sem alterar a sua qualidade.

## **1.1. Objectivos**

### **1.1.1. Geral**

O presente trabalho tem como foco principal, estudar as possibilidades de aumento do valor de condutividade eléctrica do gasóleo a partir da adição de óleo vegetal sem alterar outros parâmetros de qualidade.

### **1.1.2. Específicos**

- Estudar a influência do óleo vegetal sobre o valor de condutividade eléctrica;
- Verificar em quais proporções aceitáveis as misturas de gasóleo/ óleo vegetal (soja e girassol), apresentam as propriedades físico-químicas de acordo com o limite estabelecido.
- Fazer uma comparação dos resultados dos parâmetros físico-químicos do gasóleo e da mistura binária gasóleo/ óleo vegetal.

## **1.2. Problema**

O gasóleo ideal para uso em Moçambique deve obedecer certos parâmetros de qualidade pré-estabelecidos. Estes parâmetros quando não obedecidos levam ao descarte do gasóleo ou então ao melhoramento do mesmo de forma a ir de encontro com as especificações estipuladas. Contudo, um dos parâmetros críticos e bastante vulnerável é a condutividade eléctrica. Portanto, mesmo com o devido uso de aditivos artificiais, tais como STADIS 450, STADIS 425, KEROSTAT & SR1795, usado nas refinarias e no porto de carregamento dos navios, a autora observou durante o estágio na Petromoc que apesar do produto sair com boa condutividade no porto de origem, em muitos casos o gasóleo chega ao porto de Matola com baixa condutividade eléctrica. Estudos anteriores mostraram que, aplicação de aditivos artificiais acima citados tende a perder a habilidade de dissipação de cargas com mais rapidez em relação aos aditivos naturais. **Nesta óptica, será que aditivação do gasóleo com óleo vegetal aumentaria a condutividade eléctrica sem alterar a qualidade do mesmo?**

### **1.3. Justificação da escolha do tema**

Uma das grandes preocupações no manuseio e armazenamento dos combustíveis derivados do petróleo, está relacionada com a questão da segurança destes processos. E um dos grandes riscos no manuseio destes tipos de combustíveis é a condutividade eléctrica, pois a baixa condutividade eléctrica de derivados como o gasóleo oferece um grande risco de explosão/incêndio por acúmulo de cargas estáticas ao entrar em contacto com uma fonte de faísca.

Os combustíveis derivados de petróleo como o gasóleo, depois do processo de refino ele tende a perder a habilidade de dissipação de cargas estáticas resultando em baixa condutividade eléctrica, isto ocorre devido remoção de compostos polares naturais presentes no petróleo bruto pois, apesar de aumentar a condutividade eles prejudicam a qualidade do gasóleo. Esta remoção tem como consequência a baixa condutividade eléctrica do gasóleo, que vem a ser rectificado com aditivos artificiais melhoradores de condutividade eléctrica. Segundo o MSDS (2004), dois principais aditivos melhoradores de condutividade eléctrica do gasóleo (STADIS 450 & SR1795), são tóxicos, exposição prolongada pode causar danos a pele, vias respiratórias e levar a morte em caso de ingestão ou inalação prolongada.

Contudo, a adição desses aditivos artificiais não garante a continuidade de alta condutividade eléctrica pois, com o passar do tempo tende a perder essa habilidade de dissipação de cargas e novamente acúmulo de cargas estáticas, cargas estas que elevam o risco de explosão no seu manuseio. Portanto, o estudo de aditivos naturais melhoradores de condutividade eléctrica torna-se necessário actualmente, pois eles apresentam um tempo de vida mais longo e menos risco a saúde do operador.

Nesta óptica, escolheu-se o óleo vegetal para o estudo por apresentar compostos polares naturais na sua composição, fácil manuseio e oferece menos risco a saúde.



#### **1.4. Metodologia de Trabalho**

Para o sucesso deste trabalho recorreu-se aos seguintes meios:

##### Primeira fase: Revisão Bibliográfica

A parte teórica do trabalho foi feita com base em:

- ❖ *Pesquisas bibliográficas* que abordam informações publicadas em livros, artigos, teses de licenciatura em formato electrónico relacionado com a temática, nomeadamente: O Petróleo: origem, composição química, refinaria do petróleo (processos de separação, conversão e de tratamentos), origem dos seus derivados, padrões de qualidade dos produtos petrolíferos (especificações), aspectos ligados a condutividade eléctrica do gasóleo, óleos vegetais e sua composição.

Estas pesquisas permitiram criar uma base de sustentação conceptual sobre estas matérias de forma a redigir a fundamentação teórica.

##### Segunda fase: Experimental

A parte prática do trabalho foi feita com base:

- ❖ Selecção, processamento e análise dos dados obtidos do controlo de qualidade do gasóleo.
- ❖ Realização dos principais testes de controlo de qualidade do gasóleo como combustível padrão;
- ❖ Preparação das misturas binárias gasóleo/óleos vegetais;
- ❖ Determinação da condutividade eléctrica das misturas, juntamente com a determinação dos parâmetros físico-químicos de interesse.

##### Terceira fase: Análise e Discussão de resultados

Feitos os testes, tomou-se atenção aos dados de condutividade eléctrica do gasóleo após adição dos óleos vegetais e influência no comportamento dos principais parâmetros físico-químicos do gasóleo comparando-os com os padrões estabelecidos.

## **Capítulo II: Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Do Petróleo ao Gasóleo**

#### **2.1.1. Origem e Composição do Petróleo**

A palavra **petróleo** vem do latim *petrus* (pedra) e *oleum* (óleo) no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. Ganhou este nome devido às aflorações do mesmo na superfície através das rochas (Thomas, 2004).

É uma substância negra, viscosa e de cheiro penetrante encontrada no subsolo e que nos tempos recentes, quando se descobriu sua interminável aplicação, foi chamada de ouro negro (De Almeida, 2006).

Postula-se que o petróleo bruto se tenha originado dos restos de vegetais e pequenos animais, principalmente molusco, como caracóis, ostras e mariscos, que se depositaram em grande quantidade, no fundo dos mares e lagos, há milhões de anos. Com os movimentos da crosta da terra, durante seu resfriamento, esses mares e lagos foram sendo soterrados. E, sob a pressão das camadas de rochas, sob a acção do calor e também do tempo, essa massa de restos orgânicos se transformou num óleo formado pela combinação de moléculas de carbono e de hidrogénio em composto de hidrocarbonetos denominado petróleo (De Almeida, 2006).

#### **2.1.2. Composição do Petróleo**

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos que se apresenta na forma gasosa (gás natural), líquida (óleo cru) ou sólida (xisto). As suas características variam de acordo com as condições geológicas de sua formação, sendo que a presença do carbono na sua composição representa entre 83% a 86% da sua massa e o hidrogénio entre 11% e 13% (Antunes, 2007).

## **Constituintes do Petróleo**

- A alta percentagem de carbono e hidrogénio existente no petróleo mostra que seus principais constituintes são os hidrocarbonetos.
- Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogénio, o enxofre e o oxigénio.
- Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos;
- Os hidrocarbonetos insaturados, também denominados de olefinas, apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono.
- Os hidrocarbonetos aromáticos, também conhecidos por arenos, apresentam pelo menos um anel de benzeno na sua estrutura (Disponível em: [www.pt.scribd.com/doc](http://www.pt.scribd.com/doc)).

## **2.2. Origem dos Derivados de Petróleo**

### **2.2.1. Refinaria**

O petróleo bruto, não processado, mesmo do tipo leve, de baixa viscosidade, não encontra muitas aplicações directas. Na realidade trata-se de uma mistura complexa de hidrocarbonetos que podem ser separados nas refinarias no processo de refino, cuja separação de seus componentes permite obter combustíveis, lubrificantes e materiais básicos para a indústria petroquímica (Disponível em: [www.iqsc.usp.br/](http://www.iqsc.usp.br/)).

O petróleo sendo constituído basicamente por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos) contendo centenas de compostos químicos, separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. Sendo assim, normalmente é separado em fracções de acordo com a faixa de ebulição dos compostos (Disponível em: [www.pt.scribd.com/doc](http://www.pt.scribd.com/doc)).

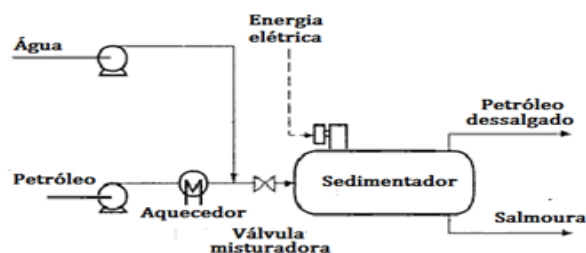
Os processos de refino são classificados conforme as características comuns, sendo classificados em três etapas descritas a seguir:

#### **2.2.1.1. Processos de Separação**

São conduzidos na separação de famílias de hidrocarbonetos também chamadas de fracções, com propriedades físicas comuns ou bastante semelhantes. Nestes processos

não ocorre nenhuma modificação de carácter químico, ou seja, não existe reacção química (Antunes, 2007). A destilação fraccionada é o processo mais comum, consistindo na separação dos diferentes componentes do petróleo pela acção do calor, partindo das diferenças de volatilidade (Bacha et al, 2007). Obtém-se assim várias correntes finais com diferentes composições (figura 2).

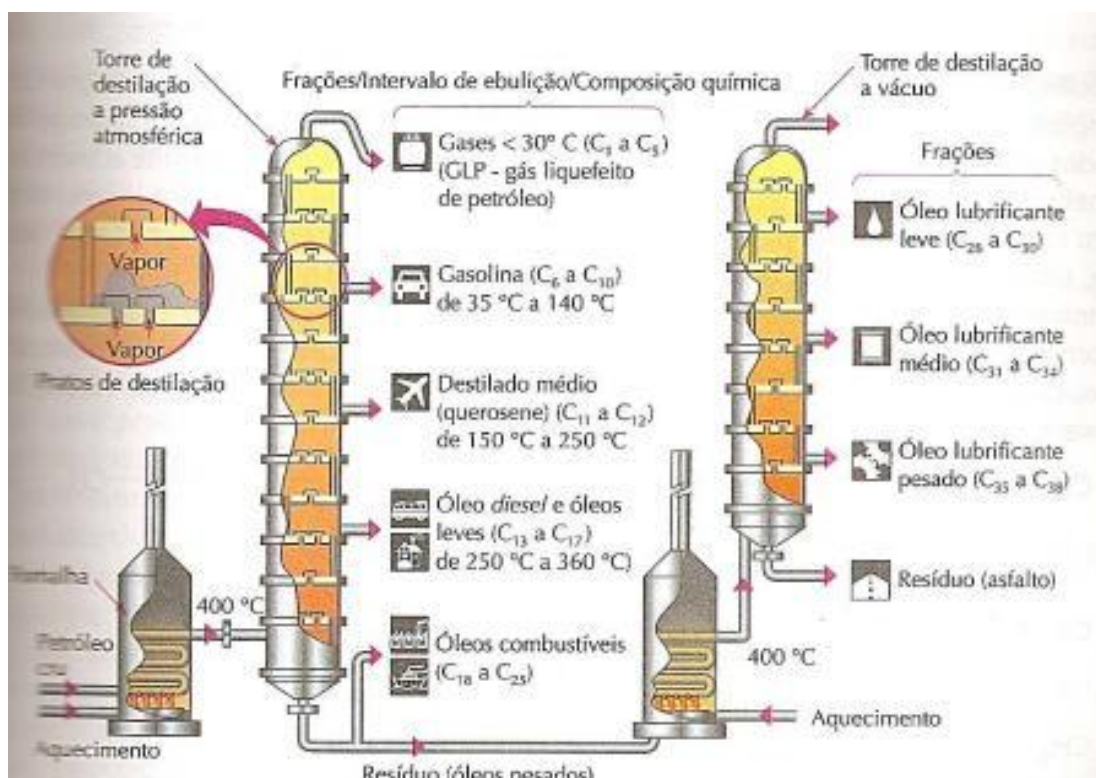
É importante destacar que é o único processo que tem como entrada o petróleo. Dependendo do tipo de petróleo, a unidade de destilação originará produtos finais e intermediários (figura 2). Estes, por sua vez, servirão como cargas dos processos seguintes, ou misturados com produtos de outros processos. Assim, todos processos de refinaria dependem directa ou indirectamente de alguma saída de destilação. A unidade de destilação de uma refinaria é composta por uma dessalgadora (figura1).



**Figura 1:** Funcionamento de uma dessalgadora no processo de separação

**Fonte:** Antunes (2007)

E ainda por uma torre de destilação operando a pressão atmosférica e torre operando a pressões reduzidas designada por destilação a vácuo (figura 2).



**Figura 2:** Esquema de uma destilação fraccionada a duas instalações

**Fonte:** [www.quimicafarah.com.br/](http://www.quimicafarah.com.br/)

### 2.2.1.2. Processos de Conversão

As fracções de hidrocarbonetos são modificadas por meio de reacções químicas específicas, na sua maioria irreversíveis, originando novas famílias de hidrocarbonetos (Antunes, 2007). Por exemplo, a partir de um processo de craqueamento, moléculas com cadeias longas são partidas em moléculas de menor peso molecular. Assim, é possível utilizar as moléculas mais longas na produção dos gasóleos, aumentando assim o rendimento do crude. O craqueamento do petróleo pode ser realizado através de altas temperaturas (craqueamento térmico), com catalisadores (craqueamento catalítico), e com catalisadores juntamente com grandes pressões de hidrogénio (Bacha et al, 2007).

### 2.2.1.3. Processos de Tratamentos ou Extração

Realizam-se reacções químicas de modo a efectuar a remoção de grandes quantidades de certos compostos indesejáveis. São processos em que é utilizado o hidrogénio

juntamente com catalisadores a fim de se fazer a remoção de compostos, tais como enxofre, nitrogénio e compostos de oxigénio (Bacha et al, 2007).

## **2.2. Gasóleo**

### **2.2.2. Generalidades**

O gasóleo/ óleo diesel é resultado de um processo de refinação em que a matéria-prima é o petróleo, também designado crude, que difere de um poço para outro no que se refere à sua composição. Este combustível é de elevada complexidade com uma grande quantidade de componentes diferentes, sendo maioritariamente constituído por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por derivados de enxofre e azoto, sais e alguma quantidade de água (Silva, 2010).

### **2.3.2. Composição Química**

O gasóleo é uma mistura muito complexa de milhares de compostos individuais, com a maioria dos números de carbono compreendidos entre 10 e 22 (Bacha et al. 2007; Matos et al, 2010).

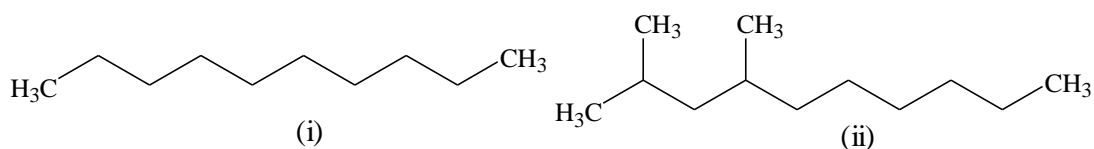
A maioria destes compostos são membros de hidrocarbonetos parafínico, nafténico ou classe aromática ; cada classe tem diferentes propriedades físicas e químicas. Relativamente em diferentes proporções é um dos factores que tornam um combustível diferente do outro (Bacha et al, 2007).

Existem quatro classes principais de hidrocarbonetos, nomeadamente as parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos. Cada classe é uma família de moléculas de hidrocarbonetos individuais que compartilham uma característica estrutural comum mas que diferem em tamanho (número de átomos de carbono) ou de geometria. As classes também diferem na proporção de hidrogénio, para átomos de carbono e na forma como os átomos de carbono são ligados uns aos outros (Bacha et al, 2007).

### 2.3.2.1. Hidrocarbonetos

#### Hidrocarbonetos Saturados:

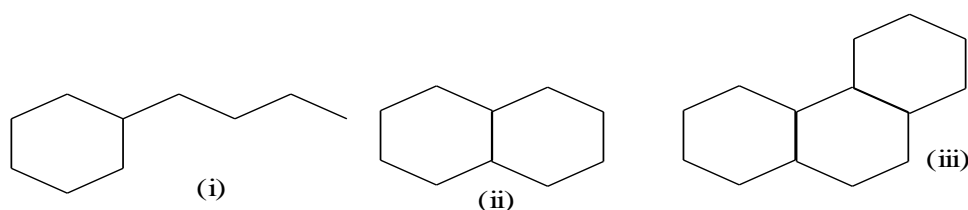
**-Acíclicos:** São normalmente designados por parafinas na indústria petrolífera. Apresentam como fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ , podendo observar-se no gasóleo, cadeias lineares (*n*-parafinas) ou com grupos metilo (iso-parafinas), como ilustra a figura 3 (Bacha et al, 2007).



**Figura 3:** Estruturas moleculares de parafinas existentes no gasóleo; i) Parafina linear: *n*-Decano ( $C_{10}H_{22}$ ); ii) Parafina ramificada: 2,4-Dimetildecano ( $C_{10}H_{22}$ )

**-Cicloalcanos:** Designados por naftenos na indústria petrolífera, apresentam estrutura cíclica constituída geralmente por 5-6 carbonos e grupos substituintes de alquilo. A sua definição é baseada no número de estruturas cíclicas que apresentam como por exemplo o mononafteno (1 ciclo) e dinafteno (2 ciclos). Quando apresentam apenas uma estrutura cíclica a fórmula geral é  $C_nH_{2n}$  (Bacha et al, 2007).

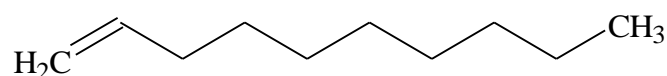
Os cicloalcanos alquilados presentes podem ser alquilciclohexanos, os decahidronaftalenos ou decalina e os perhidrofenantrenos (figura 4). Os teores de componentes nafténicos dependem da natureza do óleo cru e das misturas estocadas, bem como dos parâmetros de processamento (Speight, 2006, citado por Aleme, 2011).



**Figura 4:** Estruturas de naftenos existentes no gasóleo; i) Nafteno com um anel: *Butilciclohexano*; ii) Nafteno com dois anéis: *Decalina*; iii) Nafteno com três anéis: *Perhidrofenantreno*.

### **Hidrocarbonetos Insaturados**

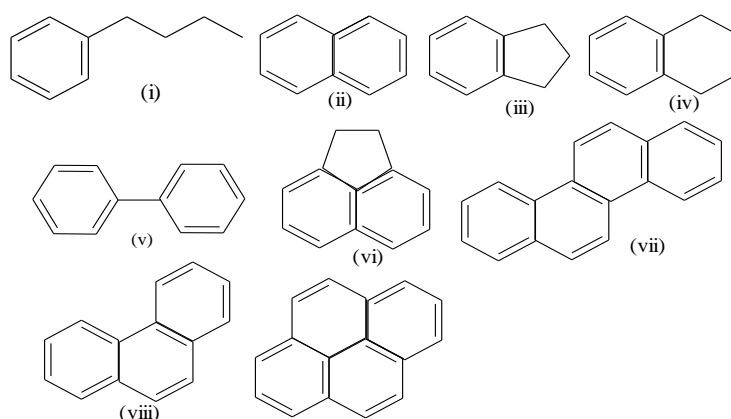
- **Olefinas:** Com a fórmula geral  $C_nH_{2n}$ , apresentam pelo menos uma ligação dupla na sua estrutura (figura 5). Geralmente a quantidade existente no crude é muito pequena, ou até nula. No entanto, são formadas em grande quantidade em alguns processos de refinação, principalmente no craqueamento térmico e catalítico (Bacha et al, 2007).



**Figura 5:** Estrutura de uma olefina existente no gasóleo; 1-Deceno

### ***-Aromáticos:***

Os compostos aromáticos presentes no gasóleo incluem os alquilbenzenos (i), naftalenos (ii), indanos (iii), tetralenos (iv), bifenis (v), acenaftenos (vi), crisenos (vii), fenantrenos (viii) e pirenos (ix), (figura 6) sendo que os presentes em maior abundância são os diaromáticos com estrutura do tipo naftaleno (Speight, 2006, citado por Aleme, 2011).



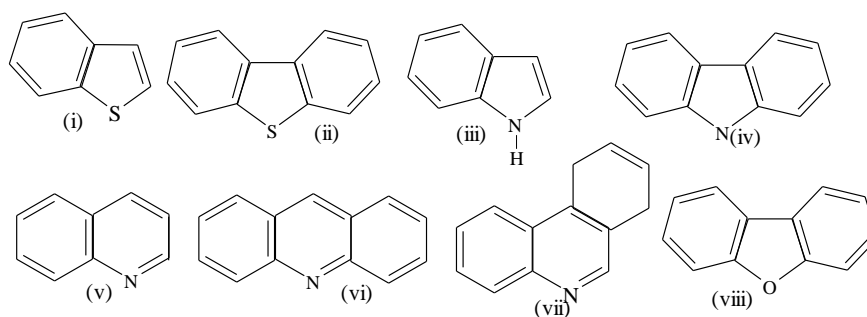
**Figura 6:** Estruturas de compostos aromáticos existentes no gasóleo



### 2.3.2.2. Compostos Heterocíclicos

Além destes três tipos de hidrocarbonetos que na sua estrutura química apresentam somente carbono e hidrogénio, existem em menor quantidade compostos que apresentam heteroátomos tais como enxofre, nitrogénio e oxigénio (Speight, 2006, citado por Aleme, 2011). Estes compostos apesar da pequena quantidade existente no gasóleo, são de grande importância em algumas propriedades do gasóleo, sendo classificados de acordo com o seu heteroátomo (Bacha et al, 2007).

Os compostos sulfurados encontrados no gasóleo apresentam elevado peso molecular e estruturas com maior número de anéis aromáticos que na gasolina. Dentre estes compostos estão as classes de benzotiofenos (*i*) e dibenzotiofenos (*ii*). Estão presentes também compostos nitrogenados, que incluem as classes dos indóis (*iii*), carbazóis (*iv*), quinolinas (*v*), acridinas (*vi*) e fenantridinas (*vii*) (figura 7). Já os compostos oxigenados presentes são os dibenzofuranos (*viii*), como ilustra a figura 7 (Speight, 2006, citado por Aleme, 2011).



**Figura 7:** Estruturas de hetero-compostos existentes no gasóleo

## 2.4. Propriedades do Gasóleo

Para o melhor funcionamento de um motor, o combustível utilizado deve apresentar um grande teor energético. No entanto, devido aos diferentes processos de combustão utilizados nos motores movidos com este combustível, as propriedades físico-químicas deste diferem significativamente (Song & Mochida, 2000, citado por Silva, 2010). A seguir, são apresentadas as principais características do gasóleo e suas implicações no funcionamento do motor bem como as respectivas restrições e os possíveis testes e teores permitidos na tabela 1.

Tabela 1: Especificação do Controle de Qualidade do Gasóleo (método ASTM)

Teste	Resultados	Limites		Norma Técnica
		Mínimo	Máximo	
Cor		-----	2.0	ASTM D1500
Massa Específica a 20 °C (Kg/L)	0.8217	0.8200	0.8700	ASTM D1298
Massa Específica a 15 °C (Kg/L)	0.8252	0.8230	0.8730	
Temperaturas de Destilação a 50 % (°C)	297	240	-----	ASTM D86
e 90% destilado (°C)	350	-----	362	
Ponto de inflamação P.M (°C)	65	60	-----	ASTM D93
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	3.416	2.0	5.0	ASTM D445
Índice de cetano	62	45	-----	ASTM D4737 ou D976
Ponto de névoa (°C)	0	----	2.0	ASTM D2500

*Estudo das Possibilidades de Aumento do Valor de Condutividade Eléctrica do Gasóleo Apartir da  
Adição de Óleo Vegetal*

Condutividade eléctrica (pS/m)	48	100	-----	ASTM D2624
Ponto de fluidez (°C)	-10	-----	-3.0	ASTM D97
Teor de enxofre total (% massa)	0.04	-----	0.05	ASTM D1266
Corrosão na lâmina de Cu	1	-----	1.0	ASTM D130
Resíduo carbonoso Ramsbottom (% massa)	0.08	-----	0.2	ASTM D524
Índice de neutralização				
Ácido forte (mgKOH/g)	0	0	0	ASTM D974
Ácido total (mgKOH/g)	0.04	-----	0.5	
Teor de água (% vol)		-----	0.05	ASTM D6304/ D95
Teor de sedimentos (% massa)	0	-----	0.01	ASTM D475
Teor de cinzas (% massa)	-----	-----	0.01	ASTM D482
Lubricidade (microm)	-----	-----	460	ASTM D6079

**Fonte:** Petromoc- Laboratório (2013)

## **2.5. Parâmetros de Controlo de Qualidade**

### **2.5.1. Significado e Especificação dos Principais Parâmetros do Gasóleo**

Para uma amostra de gasóleo ser considerada apropriada para o uso, ou seja, “conforme”, deve estar dentro de todas as especificações estabelecidas. Porém, se a amostra apresentar resultados que estão fora em um ou mais parâmetros físico-químicos avaliados, ela deve ser considerada como “não conforme”.

Sendo assim, a especificação prescreve as propriedades necessárias de combustível (gasóleo) e define os limites (requisitos) para os valores dessas propriedades. A especificação usada neste trabalho foi adquirida na Petromoc, mas existem outras especificações que consideram outros padrões, como o caso da Imopetro (importadora oficial de combustíveis de Moçambique).

Algumas propriedades físico-químicas de interesse para o combustível são: a viscosidade cinemática a 40<sup>0</sup>C, índice de cetano, massa específica a 20<sup>0</sup>C e características térmicas das fracções separadas por destilação. Entretanto, existem outros parâmetros físico-químicos como: resíduo carbonoso Ramsbottom (nos 10 % do resíduo de destilação), ponto de inflamação P.M, características a baixas temperaturas como o ponto de fluidez e o ponto de névoa (turvação), teor total de enxofre, corrosão na lâmina de cobre (3h a 100 <sup>0</sup>C), índice de neutralização, teor de água, sedimentos, cinzas e lubricidade.

Neste trabalho foram abordadas apenas as propriedades de interesse para o gasóleo, tendo em vista o comportamento do funcionamento de um motor.

#### **a) Massa Específica a 20 <sup>0</sup>C**

A massa específica é definida como a massa de uma substância contida em uma unidade de volume, sendo determinada pela razão entre a massa e o volume de uma substância á temperatura e pressão especificadas (equação 1).

$$\rho = \frac{m}{v} \text{ (Equação 1)}$$

onde:

$\rho$  – massa específica

m- massa; v- volume

Este parâmetro permite fazer cálculos de massa/volume. (Savatore, 2003)

A massa específica tem impacto na potência do motor, consumo de combustível e nas emissões. Como o sistema de injeção é com base métrica, em que o volume da câmara de combustão é constante, o conteúdo energético é dependente da massa utilizada, sendo que variações da massa específica vão afectar a energia disponível ao motor, variando a sua potência (Song & Mochida, 2000, citado por Silva, 2010). Valores de massa específica acima daquela a que o motor foi preparado criam um excesso de combustível, aumentando as emissões de partículas. Já combustíveis com massa específica baixa apresentam conteúdos energéticos baixos, o que resulta num decréscimo da potência do motor (Silva, 2010).

#### **b) Características Térmicas das Fracções Separadas por Destilação**

Antes de referir esta propriedade do gasóleo, convém lembrar que antes de ocorrer a combustão num motor, o gasóleo vaporiza e mistura-se com o ar. Uma volatilidade baixa implica uma dificuldade acrescida na ocorrência da vaporização, o que leva a uma combustão incompleta aumentando assim o fumo preto provocado e resíduos sólidos no motor. Daí que, quanto mais volátil for o gasóleo, mais fácil a sua vaporização e mistura com o ar, o que facilita o arranque do motor, tal como ocasiona uma combustão mais completa reduzindo assim o fumo e resíduos provocados. No entanto, uma volatilidade demasiado elevada causa uma diminuição do ponto de inflamação, o que torna difícil e perigoso o manuseamento e armazenamento do combustível. Além disso, a volatilidade sendo muito alta tem um efeito negativo no IC (Silva, 2010).

Para as amostras de gasóleo são consideradas as seguintes percentagens de evaporados: 50 e 90%.

Temperatura da destilação de 50% do produto- É a temperatura na qual 50% do volume do produto é destilado. Esta análise visa controlar a relação entre o teor de fracções leves e pesadas no produto com objectivo, entre outros de possibilitar um bom desempenho do motor quando o mesmo já se encontra em regime normal de funcionamento e nas retomadas de velocidade (Disponível em: [www.demec.ufmg.br/](http://www.demec.ufmg.br/)).

Temperatura de destilação de 90% do produto- É a temperatura na qual 90% do volume do produto é destilado. Esta análise visa controlar o teor de fracções pesadas no gasóleo com objectivo de minimizar a formação de depósitos no motor, as emissões gasosas de hidrocarbonetos não queimados, fumaça e óxidos de nitrogénio (N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) (Disponível em: [www.demec.ufmg.br/](http://www.demec.ufmg.br/)).

#### **c) Viscosidade Cinemática a 40 °C**

É uma medida da resistência oferecida pelo gasóleo ao escoamento, seu controlo visa permitir uma boa atomização do combustível e preservar sua característica de lubrificante (Disponível em: [www.demec.ufmg.br/](http://www.demec.ufmg.br/)).

A viscosidade cinemática é o produto do tempo e de constante de calibração do viscosímetro, calculada pela equação 2.

$$\nu = c \times t \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

c- constante de calibração do viscosímetro;

t- tempo em segundos, que o líquido demora a percorrer o espaço entre a primeira e a segunda marcação do viscosímetro.

Valores de viscosidade abaixo da faixa podem levar a desgaste excessivo nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos ao pistão. Viscosidades superiores à faixa podem levar a um aumento do trabalho da bomba de combustível, que trabalhará forçada e com maior desgaste, além de proporcionar má atomização do combustível com consequente combustão incompleta e

aumento da emissão de fumaça e material particulado (Disponível em: [www.demec.ufmg.br/](http://www.demec.ufmg.br/)).

A viscosidade cinemática pode afectar significativamente nas propriedades de lubricidade, que por sua vez tem influência na duração da bomba do motor (Savatore, 2003).

#### **d) Índice de Cetano**

O IC está ligado à qualidade de ignição. Uma das formas para obtenção do valor deste parâmetro é o cálculo a partir da massa específica e temperatura de destilação de 50% do produto. A fórmula utilizada foi desenvolvida pela ASTM e consta no método D976, pode ser representado pela equação 3 ou 4, ambas diferem apenas nas unidades das grandezas físicas.

$$IC = 454,74 - 1641,416 \rho + 774,74 \rho^2 - 0,554 t + 97,803 (\log t)^2 \text{ (Equação 3)}$$

onde:

$\rho$  = massa específica a 15° C, (g/cm<sup>3</sup>)

t = temperatura da destilação de 50% do produto, (°C)

$$IC = -420,34 + 0,016 G^2 + 0,192 G \log t + 65,01 (\log t)^2 - 0,0001809 t^2 \text{ (Equação 4)}$$

G = densidade API

t = temperatura da destilação de 50% do produto, (°F)

Um outro método melhorado é o ASTM D4737 (procedimento B) que utiliza a massa específica do combustível e as temperaturas de destilação em volumes de 10%, 50% e 90% de recuperação de volume para estimar o IC, como representado na equação 5:

$$ICC = -386,26 (\rho) + 0,1740 (t_{10}) + 0,1215 (t_{50}) + 0,01850 (t_{90}) + 297,42 \text{ (Equação 5)}$$

onde:

ICC = índice de cetano calculado

$\rho$  = massa específica a 15° C, (g/cm<sup>3</sup>)

t<sub>10</sub>, t<sub>50</sub> e t<sub>90</sub> = temperaturas de recuperação de 10%, 50% e 90% (° C) determinada por meio do teste ASTM D86.

O IC é um método alternativo para predição do Número de Cetano (NC) do combustível (mede a qualidade de ignição do combustível que afecta a partida e a aceleração do motor) aprovado pela ASTM.

Este parâmetro afecta a facilidade de ignição, o ruído e a quantidade de emissões provocadas. Um aumento do IC melhora o processo de combustão, diminui as quantidades emitidas de N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> para qualquer tipo de motor e diminui a quantidade de partículas para alguns motores (Bacha et al, 2007).

No entanto, para valores demasiado altos, a ignição não é homogénea, ocorrendo em vários locais da mistura. Além disso, a ignição pode dar-se antes do gasóleo se misturar devidamente com o ar, aumentando conseqüentemente as emissões do motor e diminuindo a potência da explosão. Se, o IC for muito baixo o atraso de ignição será elevado, mas o gasóleo continua misturar-se com o ar, realizando-se reacções que produzem chamas prévias que levam à formação de aldeídos e radicais livres. Posteriormente, a ocorrência da combustão traduz-se numa libertação de grandes quantidades de calor, que tem como consequência um aumento rápido da pressão. Portanto, valores de IC baixos implicam um maior ruído do motor, maior dificuldade em ligar o motor e um aumento das quantidades emitidas de N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Song & Mochida, 2003, citado por Silva, 2010).

#### **e) Condutividade Eléctrica**

A condutividade é uma medida da capacidade de conduzir corrente eléctrica apresentada por um sistema contendo iões. É definida como o recíproco da resistividade, que é a capacidade de oposição a passagem de corrente eléctrica (equação 6). Trata-se de um parâmetro ligado ao manuseio e distribuição do combustível.



$$\sigma = \frac{1}{r} \quad (\text{Equação 6})$$

onde:  $\sigma$  – condutividade

r- resistividade

É necessário que exista três estágios básicos para que ocorra a ignição electrostática: além da existência de mistura inflamável: a geração e acúmulo de cargas e descarga electrostática alta suficiente. Destaca-se que esta geração de carga é função da presença de válvulas, redutores de fluxos, elementos internos dos tanques de estocagem, das condições de bombeio do combustível, da porosidade dos sistemas de filtração (micro-filtros:  $\leq 10 \mu\text{m}$ , inserem maiores riscos), do tipo de fluxo quando da descarga do combustível (fluxo vertical de combustível deve ser evitado), etc.

Contudo, em qualquer operação que envolva a movimentação do combustível pode haver geração de cargas (Rocha & Gomes, 2009).

O valor recomendado para a condutividade eléctrica do gasóleo é, no mínimo, 50 pS/m na especificação europeia EN590 e 25 pS/m na especificação americana ASTM D975; em Moçambique (Petromoc) considera o mínimo de 100 pS/m. Estes patamares mínimos foram estabelecidos de forma a evitar problemas de acúmulo de electricidade estática, principalmente em regiões onde a humidade relativa do ar é baixa.

No caso de combustíveis com condutividade relativamente alta, as cargas eléctricas quando separadas tendem a se recombinar e a se neutralizar mutuamente. Consequentemente, uma pequena parcela, ou mesmo nenhuma electricidade estática se acumulará no material.

No caso de combustíveis com baixa condutividade eléctrica, não há neutralização de cargas e o descarregamento electrostático pode ocorrer após o surgimento e o acúmulo de carga eléctrica. Em função da intensidade da centelha e da existência de misturas gasosas inflamáveis sobre o combustível, a detonação poderá ocorrer (Rocha & Gomes, 2009).

## **Capítulo III: Descrição da Empresa Petróleos de Moçambique**

### **3. Descrição das Actividades da Petromoc**

#### **3.1. Historial da Empresa**

A Petromoc é uma empresa do ramo petrolífero, responsável pela recepção, armazenamento e comercialização de petróleo e seus derivados já acabados (uma vez que a sua refinaria não está operacional).

Petromoc- Petróleo de Mocambique SARL foi criada em Janeiro de 1999, suas origens remontam a 1977, quando Petromoc E.E- Empresa Nacional de Petróleo de Moçambique foi criada a partir da integração de actividades e infraestruturas SONAREP, SONAP e SONAP Marítima (Belda, 2004).

A petróleo de Moçambique, S.A- Petromoc, sucederam por decreto nº 70/98, de 23 de Dezembro e diploma ministerial nº 77/99, de Julho, a Empresa Nacional Petróleos de Moçambique, E.E, herdando, desta, a universalidade de direitos e obrigações estabelecidos pelos actos constitutivos de 1977 e suas alterações ocorridas em 1979, na sequência da estruturação do sector de carvão e hidrocarbonetos que culminou com a criação da Empresa Nacional de Hidrocarbonetos, E.E (Disponível em: [www.dotcom.co.mz/](http://www.dotcom.co.mz/)).

#### **3.1.2. Perfil da Empresa**

A Petromoc possui e opera em instalações de armazenagem, *pipelines* (gasodutos ou oleodutos) e *bunkers* em todos os portos moçambicanos. As suas facilidades de armazenamento compreendem 19 depósitos e instalações com aproximadamente 500.000 m<sup>3</sup> de capacidade (Disponível em: [www.dotcom.co.mz/](http://www.dotcom.co.mz/) & [www.petromoc.co.mz/](http://www.petromoc.co.mz/)).

A companhia comercializa combustíveis, óleos e massas lubrificantes apropriados às indústrias de mineração, agricultura e marinha providenciando, também, a necessária assistência técnica. Por isso, é a maior empresa distribuidora das principais empresas industriais e comerciais moçambicanas (sectores de pesca, transportes, energia) e sectores sociais. Também fornece combustíveis a países vizinhos como Zâmbia,

Zimbabwe, Malawi e República Democrática do Congo (Disponível em: [www.dotcom.co.mz/](http://www.dotcom.co.mz/) & [www.petromoc.co.mz/](http://www.petromoc.co.mz/)).

### **3.1.3. Infra-Estruturas**

De uma forma generalizada, a Petromoc possui dois sectores, nomeadamente: o sector administrativo onde se encontra o laboratório destinado ao controlo de qualidade dos produtos petrolíferos e operacional subdividido em áreas: ISS, IMP, enchimento de carros-tanque.

Em termos de infra-estruturas, existem no local tanques verticais aéreos, dispostos em bacias de segurança impermeabilizadas. Para manuseamento de combustíveis existem duas centrais de bombagem denominadas casa das bombas, onde são comandadas as operações de recepção e expedição dos combustíveis. As casas das bombas têm o chão impermeabilizado de forma a evitar a contaminação dos solos. Existem na instalação duas gruas de enchimentos igualmente impermeabilizadas visando o objectivo supramencionado. Existe uma rede de recolha de efluentes de todos os locais onde se faz o manuseamento de combustíveis e sua canalização ao separador de óleo e água que tem a função, “purificar” os efluentes permitindo que só a água seja drenada para fora da instalação. Os produtos petrolíferos (mistura) que são recuperados do separador levam o nome de “Slops” e são armazenados num tanque à parte visando a sua posterior utilização na formação de marine diesel ou outro processo de reciclagem (Disponível em: [www.share.pdfonline.com/](http://www.share.pdfonline.com/)).

### **3.1.4. Localização da Área de Estudo**

A **Instalação Oceânica do Lingamo**, (IOL) encontra-se localizada na zona industrial da Matola “A”- Lingamo, na rua dos combustíveis N° 11.115. É limitada geograficamente a Norte pela avenida de Namaacha, a sul pela terminal portuária da Matola (onde se inserem as terminais de combustíveis, de carvão, de cereais e metalúrgica), a Este existe um pântano e a Oeste, a Companhia Industrial da Matola e a fábrica de cimentos, como ilustra a figura 8 (Disponível em: [www.share.pdfonline.com/](http://www.share.pdfonline.com/)).



**Figura 8:** Localização geográfica da área de estudo

**Fonte:** Google Maps

A IOL ocupa uma área total de 451.051 m<sup>2</sup>. Em linhas gerais a zona é caracterizada por solos arenosos e vegetação diversa onde predominam relva e pequenos arbustos (Disponível em: [www.share.pdfonline.com/](http://www.share.pdfonline.com/)).

Esta instalação possui uma capacidade instalada de 412 000 m<sup>3</sup> e estende-se por uma área de cerca de 40 hectares e pelo seu posicionamento privilegiado, é uma das portas

de entrada de produtos petrolíferos ao país, funcionando na qualidade de armazém aduaneiro (Disponível em: [www.dotcom.co.mz/](http://www.dotcom.co.mz/)).

Como empresas ou infra-estruturas circunvizinhas encontram-se as seguintes: Petrogás, Vanly, Anfrena, Cimentos de Moçambique, Fábrica Cimbetão, Moçacor, Companhia Industrial da Matola, Stema-Silos, as companhias petrolíferas BP e Total Moçambique. Encontram-se igualmente a Terminal de carvão, o Bairro 44 num raio de 400m e a fábrica de doces, ao lado deste bairro. Do lado de fora da vedação da empresa passa uma linha férrea (Disponível em: [www.share.pdfonline.com/](http://www.share.pdfonline.com/)).

### **3.1.5. Operações da Empresa**

As operações realizadas na IOL, em termos gerais resumem-se na recepção, armazenagem e expedição de produtos petrolíferos diversos. Os produtos manuseados são no geral os combustíveis, lubrificantes e betumes.

- **Na classe de combustíveis** encontram-se o gás de petróleo liquefeito (GPL), gasolina sem chumbo, petróleo de iluminação, Jet A1 (combustível de aviação), gasóleo (diesel), marine diesel oil (MDO), fuel oil;
- **A Classe dos lubrificantes** de diversas gamas e qualidades tais como: óleos para motores a diesel e gasolina, óleos de transmissão, fluídos para sistemas de travões e antifreeze, massas, óleos hidráulicos, óleos especiais, óleos para máquinas, engrenagens industriais e de construção civil;
- **Na classe de betumes:** o asfalto 80/100, emulsão SS60 e cutblack MC30 (Disponível em: [www.petromoc.co.mz/](http://www.petromoc.co.mz/)).

**No acto de recepção** dos combustíveis é feito o controlo de qualidade logo à chegada do navio, seguida pela bombagem através de um gasoduto (*pipeline*) com a extensão de cerca de dois quilómetros que sai do cais aos tanques de armazenagem no interior da instalação (Disponível em: [www.share.pdfonline.com/](http://www.share.pdfonline.com/)).

**Na armazenagem** é feita a inspecção, o controlo de qualidade e o processo de transferência para os tanques de repouso, destes para a grua de enchimentos onde os produtos são entregues aos clientes (Disponível em: [www.share.pdfonline.com/](http://www.share.pdfonline.com/)).

**Na área do laboratório** são feitas as amostragens, seguidas de análises, recuperação e

formação de produtos e a certificação da qualidade dos produtos petrolíferos (Disponível em: [www.share.pdfonline.com/](http://www.share.pdfonline.com/)).

**Na fase de expedição** é feito o controlo de qualidade e as entregas dos produtos para a rede de revenda e outros consumidores internos e externos por meio de tubagem, camiões-tanque, vagões-tanque e navios-tanque. Importa destacar que desta instalação os produtos petrolíferos podem ser transferidos por navios-tanque, fazendo-se desta maneira reposições de “*stock*” para as outras instalações com capacidade de recepção de navios (Beira, Quelimane, Nacala, Pemba e Mocímboa da Praia) e por camiões-tanque para os casos de Lionde e Inhambane (Disponível em: [www.share.pdfonline.com/](http://www.share.pdfonline.com/)).

Realiza-se também a actividade de “*bunkers*” que compreende o abastecimento de navios tanto por meio de bombagem dos produtos petrolíferos (gasóleo, marine diesel ou fuel oil) a partir dos tanques de armazenagem da instalação ou, a partir de um camião- tanque para os navios (Disponível em: [www.share.pdfonline.com/](http://www.share.pdfonline.com/)).

## **Capítulo IV: Parte Experimental**

### **4.1. Amostras de Gasóleo**

As amostras de gasóleo utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo laboratório responsável do monitoramento da qualidade de combustíveis. É de salientar que na amostragem foram retiradas quantidades de três zonas dos tanques de armazenamento, nomeadamente: amostra do cimo, do meio e do fundo.

- **Amostra de Cimo**- É a amostra colhida a um metro abaixo da superfície livre de produto armazenado.
- **Amostra do Meio**- É a amostra colhida na metade da altura total do produto armazenado.
- **Amostra do Fundo**- É a amostra colhida na parte inferior do produto armazenado, a 1 metro do fundo do tanque.

As amostras foram armazenadas em frascos de vidro apropriados e lacrados e mantidas a temperatura ambiente até ao momento das análises.

Para a realização de todos os testes de controlo de qualidade misturou-se as três porções de partes iguais dos volumes das amostras colhidas no tanque obtidas durante a amostragem (amostra combinada) numa proveta de 1000 ml.

A origem das amostras foi determinada a partir das informações constantes das notas fiscais de certificado de qualidade do produto pelos postos fornecedores (navios-tanque), apresentadas no acto da colecta. A partir do nome do navio distribuidor do combustível, duas regiões foram identificadas, nomeadamente: Taiwan, Singapura, além de um grande número de amostras com origem desconhecida (amostras cuja origem não pode ser identificada pela falta da nota fiscal de aquisição do produto pelo posto de combustível).

O tipo de gasóleo usado neste estudo foi o gasóleo S 50 (teor máximo de enxofre de 50 ppm) designado por metropolitano, com cor incolor a amarelado.

Os óleos vegetais refinados comerciais foram comprados em um supermercado; usou-se o óleo de girassol e de soja, ambos de marca nacional (Wala & Filhos e Ginwala Filhos,

respectivamente), 100% puros (sem aditivos).

#### **4.2. Descrição dos Materiais e Métodos Usados**

##### **➤ Massa Específica**

O procedimento adoptado para determinar a massa específica consistiu na utilização de um densímetro graduado (figura 9) de acordo com a especificação (0.8000- 0.8500 ), de marca CIS ( Nr de série 12/351182), constituído por um bolbo de vidro, que contém uma determinada quantidade de chumbo ou outro material denso, provido de uma haste, totalmente fechada, dentro da qual existe uma escala (Mapilele, 2008).

Um termómetro foi utilizado para registar a temperatura da amostra.

Para a determinação da massa específica usou-se o método manual (ASTM D1298). A realização deste ensaio consistiu na inserção de um densímetro em uma proveta cheia de combustível até que ele flutuasse livremente. A leitura foi feita observando em que marca da graduação ficou posicionada a superfície do líquido (Nichetti, 2010).



**Figura 9:** Ilustração de densímetros para a determinação da massa específica a 20 °C.



➤ **Características Térmicas das Fracções Separadas por Destilação**

O ensaio foi baseado na norma ASTM D86. Para este ensaio foi usado balão de destilação com capacidade para 125 ml, provetas de vidro de 100 ml para medir o volume de amostra e colectar o destilado e um destilador de marca PETROTEST (Nr de série 578).

Neste teste, uma amostra de 100 ml foi colocada num balão de fundo redondo e aqueceu-se para se obter uma taxa de evaporação controlada. A temperatura foi lida quando a primeira gota foi recolhida (o ponto de ebulição inicial), em percentagens de volume recuperados de 10%, todos posteriores a 90% e no final do teste (ponto final / ponto de ebulição final) (Bacha et al, 2007).



**Figura 10:** Fotografia de um destilador

➤ **Viscosidade Cinemática**

O procedimento adoptado para determinar a viscosidade cinemática foi baseado na norma ASTM D445 e consistiu na utilização de um viscosímetro e de um banho de viscosidade de marca PMT (Nr de série 12T450) para variar a temperatura da amostra, como ilustrado na figura 11.

A análise foi feita fazendo-se escoar, sob gravidade, uma quantidade controlada da amostra através de um viscosímetro de tubo capilar de vidro, sob temperatura previamente fixada e mantida sob controlo. Anotou-se o tempo necessário ao escoamento que posteriormente foi corrigido conforme o factor do tubo.



**Figura 11:** Ilustração de um banho de viscosidade para determinação da viscosidade cinemática do gasóleo.

#### ➤ **Condutividade Eléctrica**

O ensaio de condutividade eléctrica foi realizado conforme a norma ASTM D2426 e utilizou-se um condutivímetro EMCEE- modelo 1153 (figura 12) constituído por uma célula (sensor ou eléctrodo) e uma parte para visualização da medição.

Para a realização deste teste a amostra foi transferida para um recipiente de vidro limpo e seco, com volume suficiente para encobrir os furos do corpo anular externo da célula. Aguardou-se um tempo de 2 minutos para a dissipação e estabilização das cargas eléctricas antes da leitura (Nichetti, 2010).

O valor exibido após 3 segundos foi considerado correcto. Este valor é expresso como número inteiro em pS/m e a temperatura na qual foi realizada a análise é mostrada no visor do aparelho junto com o resultado. Após cada leitura, a célula foi lavada. Segundo a norma ASTM D2624 usa-se 50% de volume de isopropanol e 50% de volume de heptano, mas também pode-se substituir por tolueno.



**Figura 12:** Ilustração de modelo de um condutivímetro

*Soraya Morade Izedine*

### **4.3. Procedimentos de Medição das Propriedades Físico-químicas das misturas Binárias**

#### **a) Preparação das Misturas Binárias e Determinação do Sinal de Condutividade Eléctrica.**

As misturas de gasóleo/óleo vegetal foram preparadas com fracções volumétricas de 5%, 10%, 15% e 20% de óleo vegetal (óleo de soja e de girassol), cuja descrição encontra-se ilustrada na tabela 2. Os volumes de ambos óleos necessários para preparação de 500 ml da amostra G 95/ OS 5, por exemplo, corresponderam a uma mistura composta por 25 ml de óleo vegetal puro mais 475 ml de gasóleo puro. O gasóleo e o óleo vegetal apresentam massas específicas aproximadas, mas para garantir a homogeneização de ambos agitou-se por 15 minutos a temperatura de 20 °C. Após 10 minutos necessários para a estabilização das misturas, realizou-se a medição da condutividade eléctrica.

Tabela 2: Descrição das Amostras Testadas

<i>Amostras Testadas</i>	<i>Descrição</i>
OS 100	100% óleo de soja puro
OG 100	100% óleo de girassol puro
G 100	100% gasóleo
G 95/ OS 5	95 % gasóleo- 5 % óleo de soja
G 90/ OS 10	90 % gasóleo- 10 % óleo de soja
G 85/ OS 15	85 % gasóleo- 15 % óleo de soja
G 80/ OS 20	80 % gasóleo- 20 % óleo de soja
G 95/ OG 5	95 % gasóleo- 5 % óleo de girassol
G 90/ OG 10	90 % gasóleo- 10 % óleo de girassol
G 85/ OG 15	85 % gasóleo- 15 % óleo de girassol
G 80/ OG 20	80 % gasóleo- 20 % óleo de girassol

### **b) Determinação dos Parâmetros Físico-químicos das Misturas Binárias**

No estudo foram testados o óleo de soja e óleo de girassol. Os dois óleos vegetais foram testados nas misturas nas proporções como ilustra a tabela 2. O gasóleo também foi testado como combustível de referência para comparação dos novos combustíveis. No desenvolvimento dos testes foram medidos a condutividade eléctrica das misturas e em seguida, tendo em vista o comportamento de um motor diesel foram realizadas apenas as medições das propriedades físico-químicas de interesse. Estas propriedades foram viscosidade cinemática a 40 °C, massa específica a 20 °C, características térmicas das fracções separadas por destilação. O índice de cetano não foi medido experimentalmente porque os testes que permitem a obtenção do mesmo são difíceis de realizar em laboratório devido a necessidade de grande quantidade de combustível e serem muito morosos. Por isso, neste trabalho o cálculo do IC foi determinado pelo método de interpolação a partir da massa específica e volatilidade que dá uma boa aproximação do valor (gráfico 1), como também só dá uma estimativa da qualidade da auto-ignição do gasóleo, não indicando os efeitos de aditivos para o aumento do mesmo (Silva, 2010).

O ponto de inflamação (é a mínima temperatura na qual os vapores formados se inflamam ao aproximar uma faísca ou uma fonte externa de calor), não foi determinado neste estudo, porque não tem influência sobre o funcionamento do motor, porém encontra-se relacionado com a inflamabilidade e serve como indicação das precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, transporte e armazenamento do combustível (Moraes et al, 2008, citado por Nichetti, 2010). Contudo, esta propriedade é influenciada pela adição de óleos vegetais, uma vez que possuem ponto de inflamação superiores ao gasóleo (Garzón, 2012).

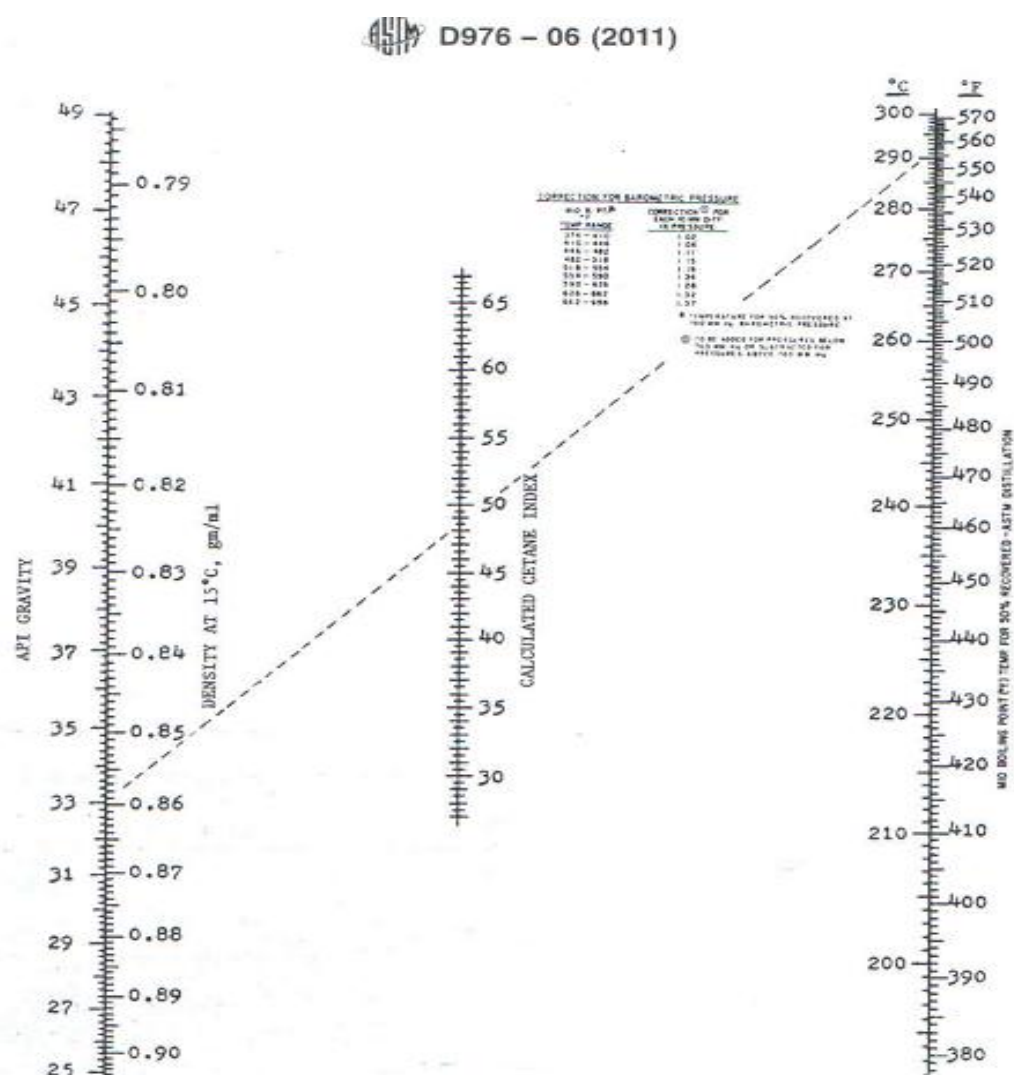


Gráfico 1: Determinação do IC pelo método de interpolação

## **Capítulo V: Apresentação e Discussão dos Resultados**

Este capítulo destina-se à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos neste trabalho. Primeiramente são apresentados os resultados preliminares da medição da condutividade eléctrica adquiridos na base de dados da Petromoc. Logo após são apresentados os resultados da condutividade eléctrica das misturas binárias (gasóleo/ óleo vegetal). Por fim são apresentados os resultados dos ensaios físico-químicos tais como: massa específica a 20<sup>0</sup>C, características térmicas das fracções separadas por destilação a 50% e 90% de destilado, viscosidade cinemática a 40<sup>0</sup>C e os valores de IC para todas as misturas binárias preparadas.

### **5.1. Recolha dos Resultados da Condutividade Eléctrica do Combustível de Referência (gasóleo)**

A primeira etapa do trabalho foi o levantamento do banco de dados da Petromoc desde de Janeiro a Julho de 2013 de todos lotes de tanques de gasóleo que foram recebidos e armazenados nos tanques de repouso. Deste banco de dados, os resultados de análises citadas anteriormente obtidos do controlo de qualidade a maioria das amostras apresenta propriedades próximas do padrão, como esperado em um laboratório de controlo de qualidade, excepto o caso dos resultados da medição da condutividade eléctrica, como ilustrado tabela 3 .

Verifica-se que todas as amostras de gasóleo apresentam resultados de condutividade eléctrica pelo método ASTM D2624 inferiores a 100 pS/m. Dentre as amostras de gasóleo, apenas quatro apresentam resultados de condutividade eléctrica acima de 50 pS/m ( 55, 68, 70 e 73) , contudo estes valores ainda encontram-se distantes do valor recomendado ( 100 pS/m).

Tabela 3: Resultados Experimentais da Determinação da Condutividade Eléctrica das amostras de Gasóleo

<b>N<sup>o</sup> Amostra</b>	<b>Condutividade Eléctrica ( pS/m)</b>	<b>Temperatura (C<sup>o</sup>)</b>
002	35.0	28.5
003	18.0	25
005	41.0	29.7
006	68.0	29.7
007	45.0	27.9
008	28.0	28.5
011	11.0	27
016	40.0	28
041	73.0	24.1
065	55.0	19.5
068	70.0	21.3

**Fonte:** Petromoc- Laboratório (2013)

## **5.2. Interpretação dos Resultados da Condutividade Eléctrica das Misturas Binárias**

Da adição de ambos óleos vegetais obteve-se os seguintes valores de condutividade eléctrica (tabela 4 e 7).

**Tabela 4:** Resultados Experimentais da Determinação da Condutividade Eléctrica da Mistura de Amostras de Gasóleo com Óleo de Soja

<b>Combustíveis Testados</b>	<b>Condutividade Eléctrica (pS/m) *</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
G 100	48	23.2
G 95/ OS 5	55	23.2
G 90/ OS 10	78	22.7
G 85/ OS 15	65	23.2
G 80/ OS 20	66	22.7

\*Para expressar correctamente o resultado da condutividade eléctrica, realiza-se a medição de modo que coincida em três medições o mesmo valor.

A adição de óleo de soja promoveu um aumento significativo no valor de condutividade eléctrica nas (4) proporções preparadas. Entretanto, o 10 % de óleo de soja provocou um aumento superior em comparação com as outras proporções, contudo, sendo insuficiente para enquadrá-lo nos limites recomendados.

Quando a condutividade eléctrica é demasiada baixa, considerando valores muito abaixo de 50 pS/m, como ilustra as tabelas 5 e 6 , dificilmente é possível corrigir e melhorar para enquadrar nos limites estabelecidos, uma vez que necessita uma elevada percentagem de óleo vegetal, o que conseqüentemente afectaria nos outros parâmetros físico-químicos do gasóleo devido a saturação do óleo no combustível em estudo.



Tabela 5: Resultados Experimentais da Determinação da Condutividade Eléctrica da Mistura de amostras de Gasóleo com Óleo de Soja

Combustível Testado	Condutividade Eléctrica (pS/m) *	Temperatura (°C)
G 100	35	27
G 95/ OS 5	38	27
G 90/ OS 10	40	27
G 85/ OS 15	45	27
G 80/ OS 20	46	27

Tabela 6: Resultados Experimentais da Determinação da Condutividade Eléctrica da Mistura de amostras de Gasóleo com Óleo de Girassol

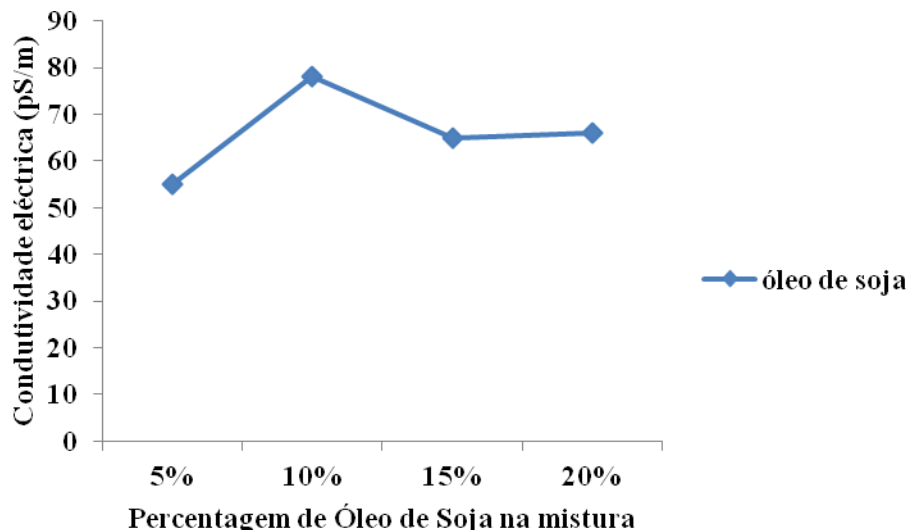
Combustível Testado	Condutividade Eléctrica (pS/m) *	Temperatura (°C)
G 100	35	27
G 95/ OG 5	35	27
G 90/ OG 10	38	27
G 85/ OG 15	42	27
G 80/ OG 20	44	27

\*Medições de condutividade eléctrica da mistura gasóleo/óleo vegetal, considerando valores á baixo de 50 pS/m.

Em cada conjunto de mistura, a adição de óleo de soja promoveu o efeito desejado sobre este parâmetro, ou seja, alterou positivamente o valor de condutividade eléctrica, como ilustra o gráfico 2.

A adição de 15 e 20% volume de óleo de soja promoveu um decréscimo do valor da condutividade eléctrica da amostra de gasóleo em relação a 10% porque em relação a

5% houve acréscimo.

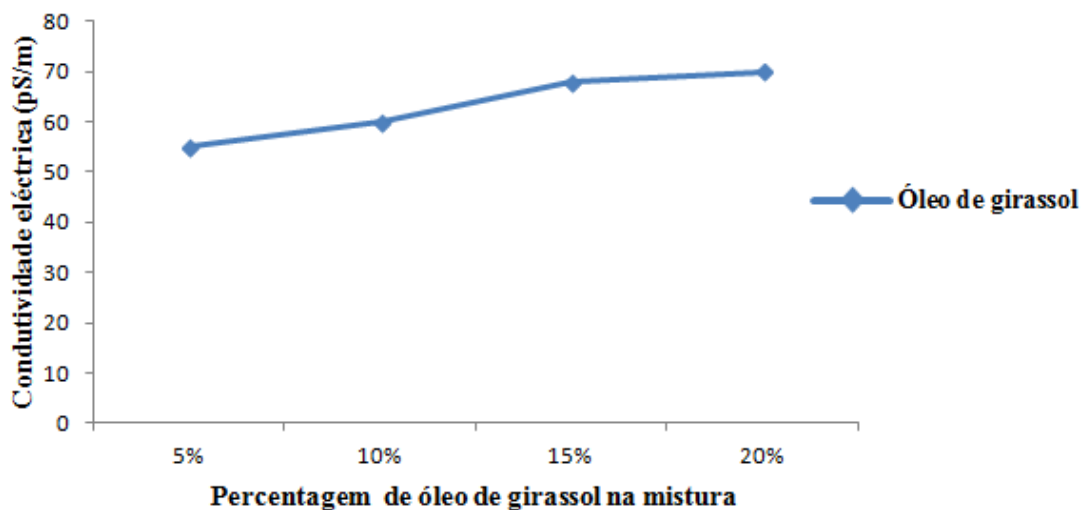


**Gráfico 2:** Comportamento do valor de condutividade eléctrica na mistura gasóleo/óleo de soja

**Tabela 7:** Resultados Experimentais da Determinação da Condutividade Eléctrica da Mistura de Amostras de Gasóleo com Óleo de Girassol

Combustíveis Testados	Condutividade Eléctrica (pS/m)	Temperatura (°C)
G 100	48	23.2
G 95/ OG 5	55	22.3
G 90/ OG 10	60	23.2
G 85/ OG 15	68	22.7
G 80/ OG 20	70	22.7

A adição do óleo de girassol também não foi suficiente para enquadrar o valor de condutividade eléctrica nos limites recomendados, entretanto, nota-se um aumento sequencial no valor do parâmetro (gráfico 3).



**Gráfico 3:** Comportamento do valor de condutividade eléctrica na mistura gasóleo/óleo de girassol.

Ambos óleos apesar de apresentar natureza da sua composição semelhante, ou seja, em termos de ser predominantemente constituídos por ácidos gordos e compostos polares totais na sua composição, não apresentam o mesmo efeito esta diferença é explicada pela quantidade desses constituintes nos mesmos, sendo o óleo de soja com maior percentagem de compostos polares totais, o que influencia positivamente neste parâmetro em estudo. Isto é comprovado nas tabelas (4 e 7), onde verifica-se que com 10% de óleo de soja a condutividade eléctrica altera-se para 78 pS/m, no caso do óleo de girassol atinge 70 pS/m com adição de 20% deste óleo no gasóleo, ou seja, com o óleo de soja facilmente altera-se positivamente o valor deste parâmetro.

Contudo, não foi possível tomar dados registrados na literatura para fundamentar os resultados obtidos no estudo.

### 5.3. Propriedades Físico-químicas da Mistura Binária

Os resultados das propriedades físico-químicas determinadas segundo os procedimentos descritos anteriormente são apresentados na tabela. Também é apresentada uma comparação com as características do gasóleo puro e com os limites estabelecidos pela norma (tabela 1 ).

Observa-se na tabela 8 , a mudança das propriedades do gasóleo quando o óleo vegetal é adicionado; segundo as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais (óleo de soja e de girassol) como ilustra a tabela A:1 no anexo, ambos óleos apresentam menor IC, maior viscosidade e maior massa específica. A proporção limite neste estudo é 20% de óleo nas misturas.

Tabela 8: Resultados Experimentais da Determinação dos Parâmetros Físico-químicos do Gasóleo e Mistura Binária

Combustíveis Testados	Massa Específica á 20 °C, Kg/l	Temperaturas de Destilação, °C		Viscosidade Cinemática, cSt	Índice de Cetano
		50% de destilado	90% de destilado		
<b>G 100</b>	0.8217	297	350	3.416	62
<b>G 95/OS 5</b>	0.8271	297	351	3.899	57
<b>G 90/OS 10</b>	0.8311	300	356	4.335	58
<b>G 85/OS 15</b>	0.8364	310	Nd	4.833	58
<b>G 80/OS 20</b>	0.8406	313	Nd	5.246	58
<b>G 95/OG 5</b>	0.8274	299	353	3.950	58
<b>G 90/OG 10</b>	0.8321	304	358	4.408	58.5
<b>G 85/OG 15</b>	0.8379	312	Nd	4.892	58.5

*Soraya Moradé Izedine*

<b>G 80/OG 20</b>	0.8411	314	Nd	5.377	58.5
<b>Limites do Gasóleo</b>	0.8200- 0.8700	Min. 240	Max. 362	2.0-5.0	Min.45

---

Nd ( não determinado): Elevada formação de fumaça tóxica característica invulgar para o gasóleo, não permitindo a continuidade do ensaio de determinação das temperaturas de destilação a 90% de destilado.

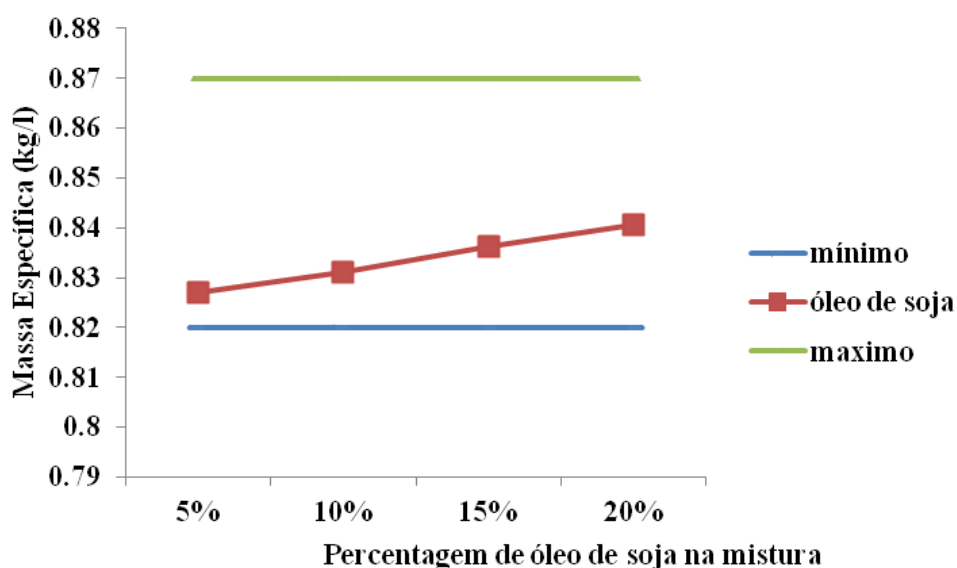
Segundo Holanda (2004), estudos com misturas de óleos vegetais *in natura* em gasóleo na proporção de 30 % para óleo vegetal e 70 % de gasóleo, realizados no Instituto de Pesquisa Tecnológica - IPT e PETROBRÁS, obtiveram resultados pouco satisfatórios.

Rakopoulos et al. (2006), citado por Garzón (2012) testaram misturas de gasóleo com diversos tipos de óleos, dentre eles o óleo de soja e de girassol. As misturas foram 10/90 e 20/80 (v/v) destes biocombustíveis em gasóleo.

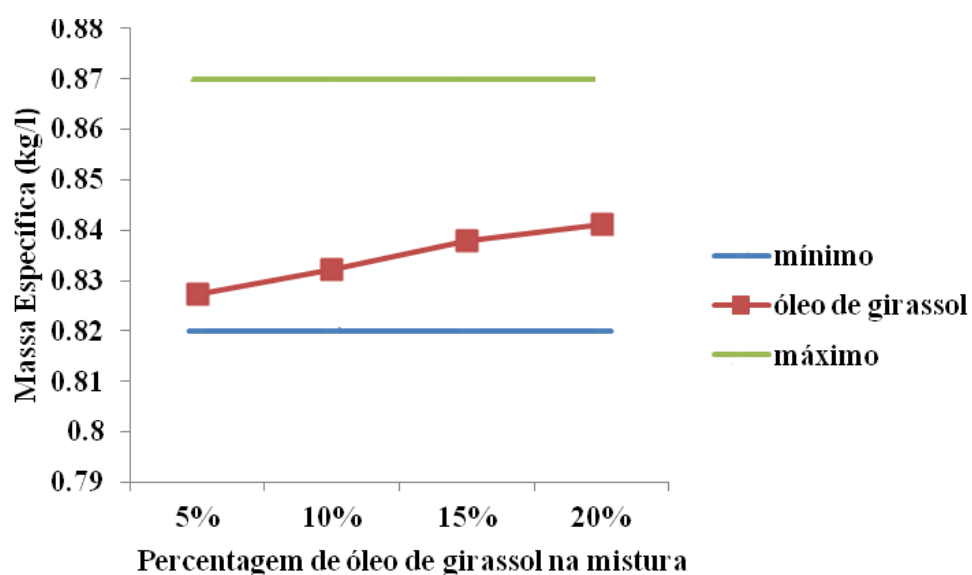
### **Massa Específica:**

A variação das massas específicas características do gasóleo ( entorno de 0.8200 a 0.8700 Kg/l) e dos óleos vegetais ( entorno de 0.918 Kg/l para óleo de girassol e 0.914 Kg/l para o óleo de soja), permite que a mistura destes dois produtos em pequenas proporções ( 8:2 v/v) não hajam grandes alterações nas suas massas específicas, permanecendo deste modo dentro da conformidade.

Este parâmetro no caso das misturas alterou-se com o aumento da percentagem de óleo vegetal e o limite estabelecido pela norma para a massa específica do gasóleo encontra-se no intervalo entre 0.8200 e 0.8700 kg/l. Os gráficos 4 e 5 indicam que nenhuma amostra ficou fora dos limites legais estabelecidos.



**Gráfico 4:** Massa específica a 20°C na mistura gasóleo/óleo de soja



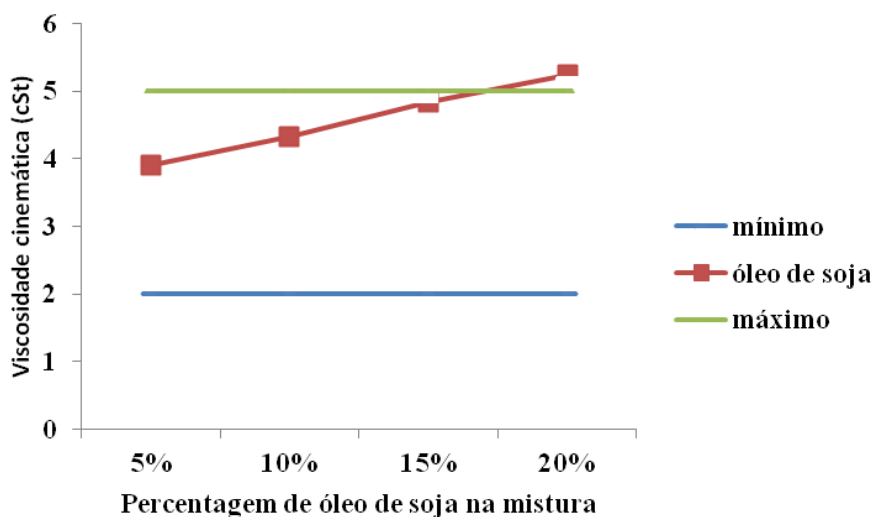
**Gráfico 5:** Massa específica a 20°C na mistura gasóleo/óleo de girassol

### **Viscosidade Cinemática:**

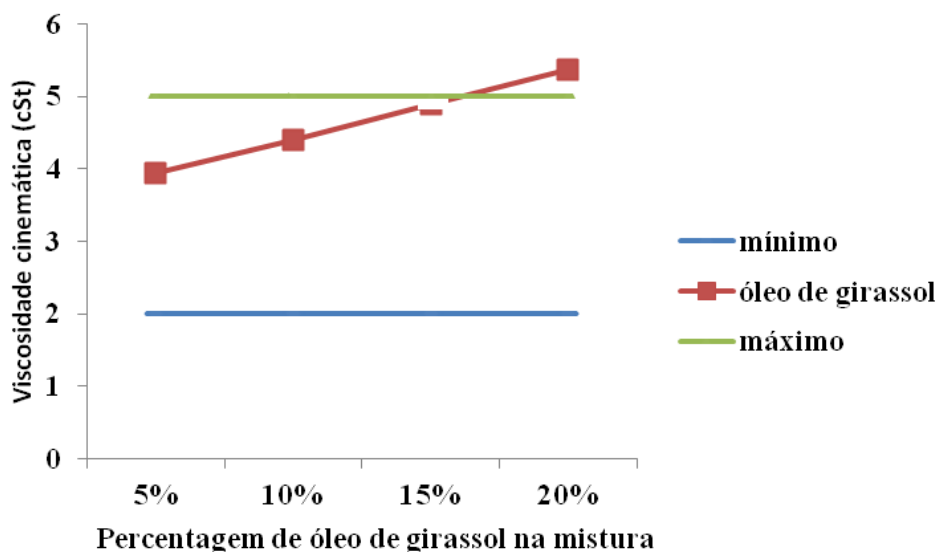
A viscosidade mede a resistência com que o combustível escoar; quanto mais viscoso for mais difícil de escorrer e maior a sua capacidade de manter-se entre duas peças móveis fazendo a lubrificação.

Os valores expressam um aumento da viscosidade com a adição do óleo vegetal. Este resultado é esperado uma vez que o óleo cru apresenta uma viscosidade cerca de dez vezes maior que a do gasóleo, como indicado na tabela A:1 no anexo (Schlosser et al, 2007).

Nem todos os resultados relativos à viscosidade cinemática dos combustíveis (gráficos 6 e 7) obtidos são coerentes com o encontrado na especificação. Agarwal, Kumar (2008); Rakopoulos et al (2006), citados por Garzón (2012), afirmam que os tamanhos moleculares grandes dos óleos vegetais e as insaturações da sua cadeia carbónica ocasionam a alta viscosidade e a menor volatilidade.



**Gráfico 6:** Viscosidade cinemática a 40°C da mistura gasóleo/óleo de soja



**Gráfico 7:** Viscosidade cinemática a 40<sup>o</sup>C da mistura gasóleo/óleo de girassol

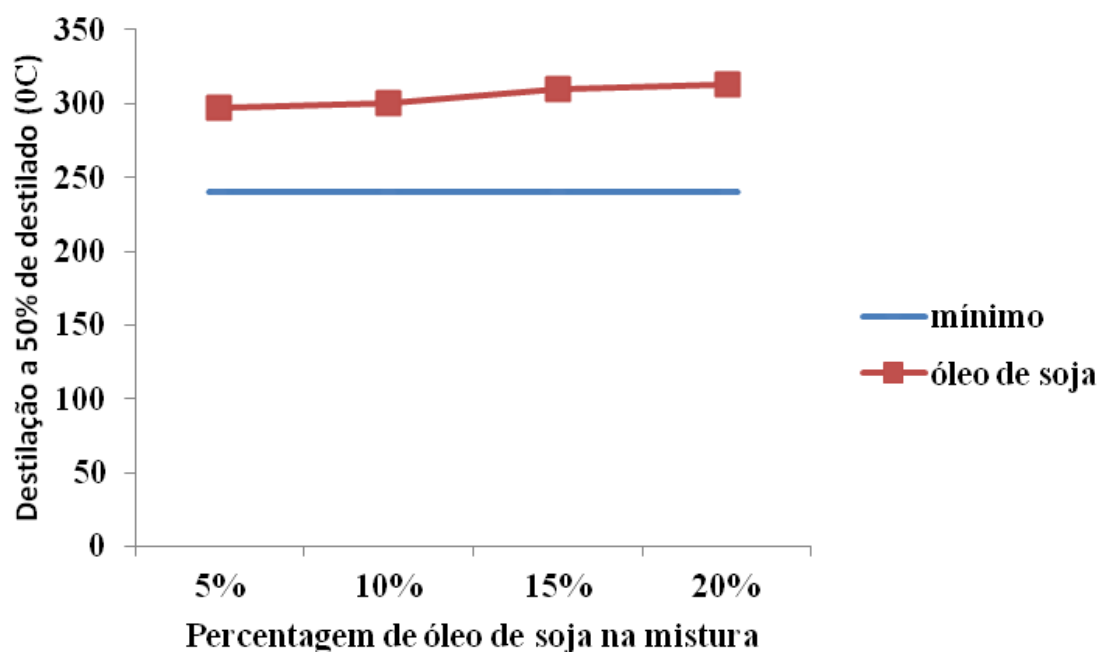
Nos gráficos 6 e 7 são apresentados a variação da viscosidade com a adição do óleo de soja e de girassol, respectivamente e o limite estabelecido de viscosidade máxima para o gasóleo segundo a norma ASTM, é de 5 cSt. As misturas com a viscosidade abaixo do patamar apresentaram melhores resultados. A mistura de 15 e 20% ocasionou a elevação deste parâmetro, resultando no desvio do limite estabelecido no caso da mistura de 20% de óleo vegetal.

A viscosidade influencia no processo de injeção. Alta viscosidade dificulta a injeção (atomização defeituosa) prejudicando a combustão, enquanto que baixa viscosidade facilita a injeção (atomização adequada) e garante melhor combustão. Sendo assim, as misturas de 15% de óleo vegetal, encontra-se próximo do resultado recomendado dentro dos limites. O gasóleo com 20% de óleo vegetal (soja e girassol) apresenta uma viscosidade acima dos limites permitidos, tornando a mistura inadequada para o uso.

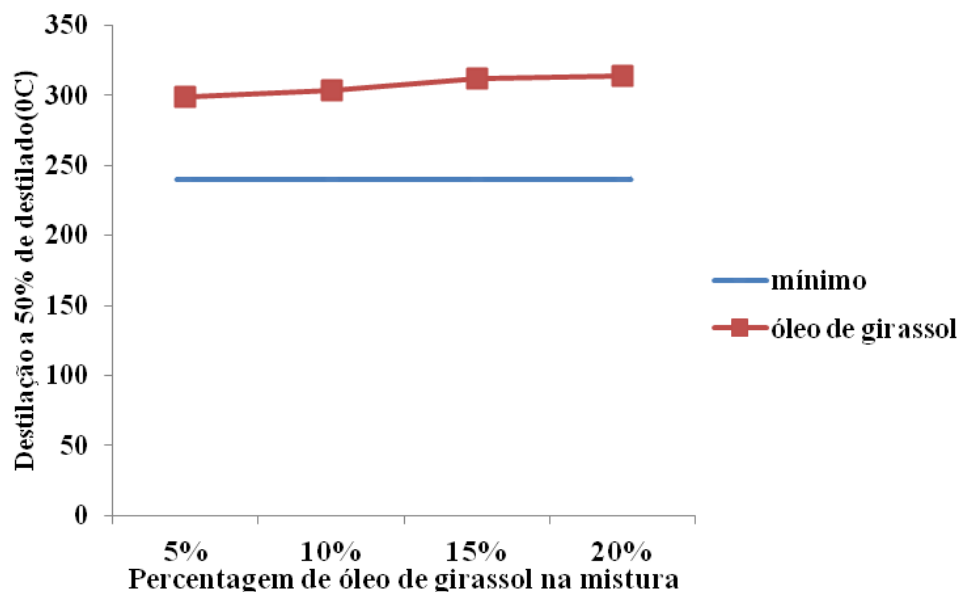


### **Características Térmicas das Fracções Separadas por Destilação:**

As temperaturas monitoradas no ensaio das fracções separadas por destilação, são correspondentes a 50% e 90% do volume recuperado. Foi observado que todas proporções até 20% v/v de óleo vegetal no gasóleo torna a amostra conforme no caso dos 50% de destilado, como ilustra os gráficos 8 e 9; contrariamente, a proporção de 15 e 20% v/v de óleo vegetal no gasóleo torna a amostra não conforme no caso dos 90% de destilado (tabela 8). Entretanto a temperatura aumenta gradativamente, indicando que a partir destas proporções mencionadas anteriormente pode ocorrer não conformidade. O aumento da temperatura durante a destilação deve-se a composição dos óleos vegetais adicionados, como ilustra a tabela 9.



**Gráfico 8:** Temperaturas das fracções separadas por destilação a 50% de destilado da mistura gasóleo/óleo de soja



**Gráfico 9:** Temperaturas das fracções separadas por destilação a 50% de destilado da mistura gasóleo/óleo de girassol

De acordo com a tabela 8, as temperaturas correspondentes as proporções de 15 e 20% de óleo na mistura, no caso das fracções separadas durante a destilação de 90% de volume recuperado, indicam que ocorre a não conformidade que é comprovada pela libertação de fumaça. Sabe-se que a destilação é um processo de separação (processo físico), onde não ocorre nenhuma modificação de carácter químico; mas tratando-se de óleos vegetais, durante o processo de destilação algumas reacções secundárias podem ocorrer. Segundo Neto et al (2000), os óleos vegetais que contêm triacilgliceróis de estrutura predominantemente insaturada (tabela 9), reacções de oxidação podem ser observadas até à temperatura ambiente e o aquecimento a temperaturas próximas 250°C ocasiona reacções complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem inclusive levar á formação de compostos poliméricos mediante reacções de condensação. De acordo com as temperaturas de destilações a 50% de destilado nas proporções em causa, as temperaturas encontram-se acima dos 250°C (tabela 8) mas após esta percentagem logicamente ocorre a elevação da temperatura e segundo Neto et al (2000), a presença de compostos poliméricos formados aumenta a temperatura de

destilação e o nível de fumaça do motor, diminuindo a viscosidade do óleo lubrificante e acarretando diminuição da potência pela queima incompleta de produtos secundários. Segundo Lopes & Lopes (2010) estes produtos secundários são provenientes das reacções de policondensação onde ocorre a eliminação de pequenas moléculas, na maioria dos casos de água.

**Tabela 9:** Teor de Ácidos Gordos nos Óleos Vegetais

Óleos	Ácidos Gordos Saturados	Ácidos Gordos Monoinsaturados*	Ácidos gordos Polinsaturados	
			Ácido Linoléico	Ácido Linolénico
Girassol	11%	2%	69%	-----
Soja	15%	24%	54%	7%

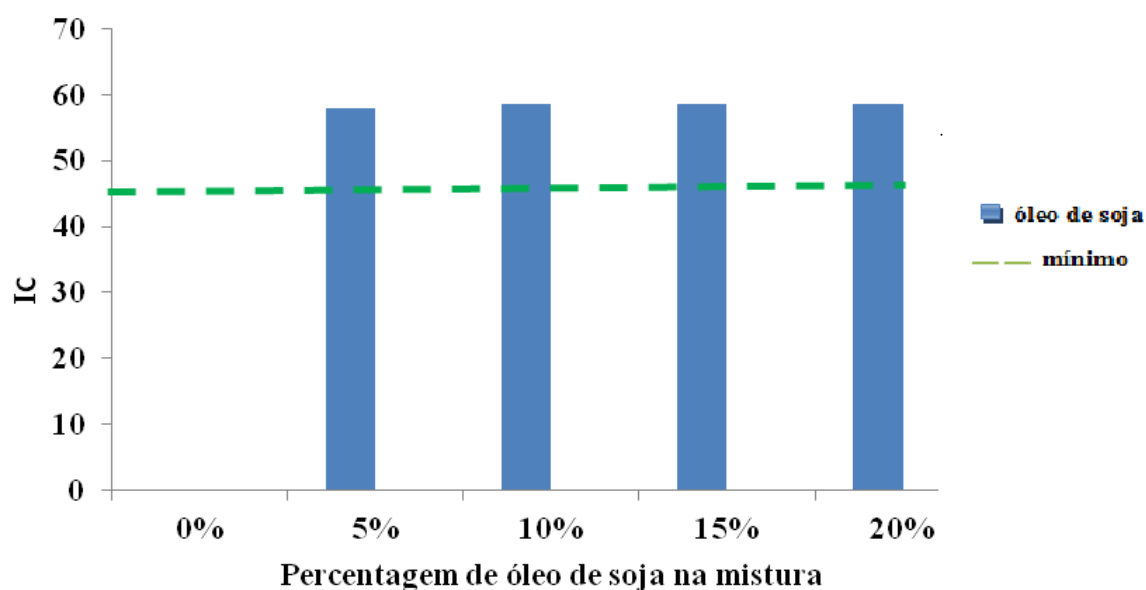
**Fonte:** Reda & Carneiro (2007), citado por Machado (2011)

\*Na análise da influência do número de insaturações nos parâmetros físico-químicos, leva-se em consideração, os ácidos gordos monoinsaturados neste caso, por apresentar uma diferença significativa em termos de percentagem.

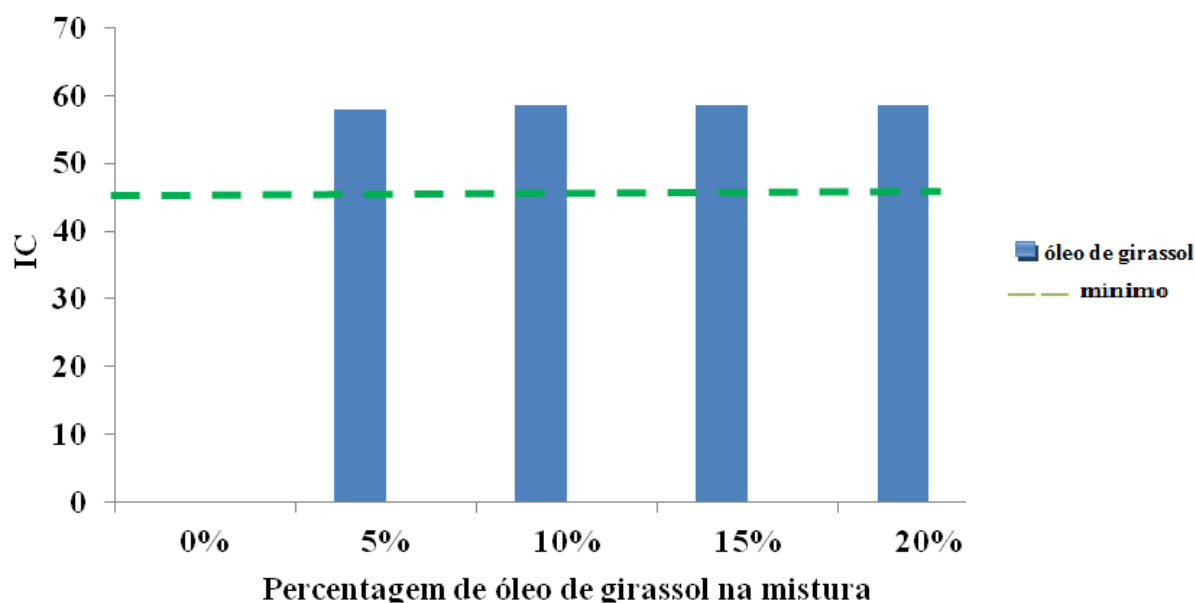
Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isto pode provocar inconvenientes devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível (ocasionando um menor IC ou formação de resíduos sólidos), se inadequadamente armazenado ou transportado (Beltrão & De Oliveira, 2008).

### **Índice de Cetano:**

Quanto à qualidade de ignição dos combustíveis, determinada através do IC, foi observado uma diminuição quando o óleo vegetal é adicionado ao gasóleo, como é ilustrado nos gráficos 10 e 11.



**Gráfico 10:** Índice de cetano da mistura gasóleo/óleo de soja



**Gráfico 11:** Índice de cetano da mistura gasóleo/óleo de girassol

Nos gráficos 10 e 11 observam-se os valores do IC obtidos pela interpolação para cada proporção, verificando-se que todas se encontram dentro da norma com um IC superior a 45. Comparados ao gasóleo, os óleos vegetais apresentam menor IC, em torno de 40.

Quanto maior a cadeia hidrocarbónica da molécula, maior o IC e a lubricidade do combustível. Quanto às insaturações, quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior o IC do combustível, ocasionando uma melhor "qualidade à combustão" (Beltrão & De Oliveira, 2008).

### **5.5.1. Comparação dos Resultados dos Parâmetros Físico-químicos de ambas Misturas Binárias**

Os dois óleos vegetais apresentam propriedades físico-químicas similares, ou seja, ambos apresentam uma alteração nos parâmetros físico-químicos do gasóleo, causada pela adição de proporções de óleo vegetal.

Apesar de ambos terem causado um aumento dos valores de parâmetros do gasóleo, na tabela 8, observa-se que a influência (acréscimo de resultados) é diferente. A diferença na influência dos parâmetros físico-químicos do gasóleo é devido o tamanho da molécula e quantidade de insaturações, assim como aspectos ligados com a quantidade de ácidos gordos presentes nos óleos vegetais, o que interfere directamente nas propriedades físico-químicas do combustível (Alves, 2010).

Os valores de IC, viscosidade cinemática, massa específica e as temperaturas das fracções separadas por destilação são mais elevados no caso da mistura com óleo de girassol, segundo Reda & Carneiro (2007), citado por Machado (2011) no óleo de girassol estão presentes apenas 2% de ácidos gordos monoinsaturados. Isto explica a elevação dos parâmetros na mistura binária gasóleo/ óleo de girassol.

Observa-se que a elevação dos parâmetros em estudo é reflexo do aumento no comprimento da cadeia dos ésteres. Já o aumento no número de insaturações ocasiona uma diminuição do número de cetano e dos pontos de ebulição (Neto et al, 2000), por exemplo o óleo de soja apresenta 24% de ácidos gordos monoinsaturados o que resulta em valores destes parâmetros inferiores a mistura de gasóleo com o óleo de girassol (Reda & Carneiro (2007), citado por Machado, 2011).

## **Capítulo VI: Conclusões e Recomendações**

### **6.1. Conclusões**

O objectivo deste trabalho foi estudar as possibilidades de aumento do sinal de condutividade eléctrica nas amostras de gasóleo a partir da adição de óleos vegetais. Durante a análise dos resultados obtidos do banco de dados e a realização dos ensaios de interesse, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- O valor de condutividade eléctrica pode ser aumentado pela adição de óleos vegetais;
- A adição de 10% de óleo de soja promoveu um aumento significativo do sinal de condutividade eléctrica do gasóleo atingindo 78 pS/m, no caso do óleo de girassol atingiu apenas 70 pS/m com adição de 20% deste óleo no gasóleo, ou seja, com o óleo de soja facilmente altera-se positivamente o valor deste parâmetro contudo, ambas proporções não foram suficientes para enquadrar o valor da condutividade eléctrica nos limites aceitáveis. Foi estabelecido também, quando a condutividade eléctrica é demasiada baixa, considerando valores abaixo de 50 pS/m, como o caso em estudo, dificilmente é possível corrigi-lo e melhorá-lo para enquadrar-se nos limites estabelecidos (100 pS/m);
- Fazendo uma comparação dos resultados dos parâmetros físico-químicos do gasóleo e da mistura binária gasóleo/ óleo vegetal, conclui-se que os óleos de soja e de girassol, em proporções até 10%, diluídas ao gasóleo estão conforme os ensaios físico-químicos (massa específica a 20<sup>0</sup>C, temperaturas das fracções separadas por destilação a 50% e 90% de destilado, viscosidade cinemática a 40 <sup>0</sup>C e IC) de acordo com a norma padronizada.

## **6.2. Recomendações**

No sentido de aprofundar análise dos resultados obtidos, são sugeridos os seguintes estudos teóricos e experimentais:

- Recomenda-se o aprofundamento dos estudos relativos à condutividade eléctrica do gasóleo, considerando um maior número de amostras e o efeito da adição de outros tipos de óleos vegetais tais como: amendoim, coco, rícino e o biodiesel (sintetizado com estes óleos), para aumentar os valores deste parâmetro a níveis aceitáveis, assim como os outros factores como o tempo de conservação e a temperatura. Consequentemente, o estudo e realização dos outros testes físico-químicos das misturas binárias que não foram determinados neste estudo;
- Busca por outras alternativas de aditivos anti-estáticos naturais para aumento da condutividade eléctrica que possam resolver o problema de baixo sinal deste parâmetro em estudo, uma vez que este tem limites para o seu melhoramento quando se trata do uso de óleos vegetais;
- O uso de óleos vegetais neste estudo foi obtido através da compra no mercado e consequentemente custos um pouco elevados, aconselha-se a aquisição apartir das refinarias de óleo locais para minimizar os custos.



## **Referências Bibliográficas**

- Aleme, H. (2011). *Determinação de Parâmetros Físico-Químicos do Óleo Diesel a partir de Curvas de Destilação Utilizando Técnicas Quimiométricas*. Tese (Doutoramento em Ciências- Química). Universidade Federal de Minas Gerais- Belo Horizonte. Departamento de Química.
- Alves, G. (2010). *Utilização dos Óleos de Fritura para a Produção de Biodiesel*. Dissertação (em Tecnologia de Biocombustíveis). Faculdade de Tecnologia de Araçatuba-Curso em Tecnologia em Biocombustíveis.
- Antunes, A. (2007). *Sectores da Indústria Química Orgânica*. Rio de Janeiro-Brasil. 36- 65 pp.
- Bacha et al. (2007). *Diesel Fuels Technical Review*. Disponível em: [www.chevronwithtechron.com/](http://www.chevronwithtechron.com/) no dia 11/09/13.
- Belda, P. (2004). *Ebizguide Mozambique*. 241pp.
- Beltrão, N & De Oliveira, M. (2008). *Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel*. Campina Grande.
- De Almeida, M.T. (2006). *Mecânico Lubrificador*. Disponível em: [www.abraman.org.br](http://www.abraman.org.br) no dia 30/10/13.
- Garzón, N. (2012). *Análise Experimental e Exergética da Operação de um Motor Diesel com Óleo Vegetal*. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina- Florianópolis.
- Holanda, A. (2004). *Biodiesel e Inclusão Social*. Cadernos de Altos Estudos. n.º1. Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicações: Brasília.
- Kucek, K.T. (2005). *Optimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino*. Dissertação (mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal de Paraná.
- Lopes, M. P & Lopes, M.L. (2010). *A Durabilidade dos Geossintéticos*. Editora: FEUP. 294 pp.

- Machado, A. (2011). *Implementação de um Método para a Determinação de Hidrocarbonetos Alifáticos Saturados em Óleo de Girassol por Cromatografia Gasosa*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar). Universidade Técnica de Lisboa.
- Mapilele, S.N. (2008). *Aperfeiçoamento do Processo de Produção de Biodiesel A partir do Óleo de Coco*. Tese de Licenciatura. Universidade Eduardo Mondlane. Faculdade de Ciências. Departamento de Química.
- Mattos, C et al. (2010). *Estudo do Comportamento da Lubricidade do Óleo Diesel com a Adição de Biodiesel*. Seminário do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- *Material Safety Data Sheet*. (2004). Acedido em: [www.chemtrails.cc/.../stadis450](http://www.chemtrails.cc/.../stadis450) no dia 28/10/13.
- Neto, P et al. (2000). *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. Quím. Nova vol.23 n.4. Disponível em: [www.scielo.br/](http://www.scielo.br/) no dia 28/10/13.
- Nichetti, T. (2010). *Actualização do Conhecimento Científico-tecnológico Sobre as Técnicas de Determinação do Ponto de Fulgor, Massa Específica de Produtos de Petróleo e Condutividade Eléctrica do Etanol*. Dissertação (em Química Industrial). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Petromoc- Laboratório (2013). *Especificação do Gasóleo*. 15<sup>a</sup> Edição.
- Rocha, M & Gomes, H. (2009). *Óleo Diesel com Baixo Teor de Enxofre: Considerações Quanto á Lubricidade e Condutividade Eléctrica*. Disponível em: [www.aea.org.br/](http://www.aea.org.br/) no dia 06/09/13.
- Salvatore, R. (2003). *Manual on Significance of Tests for Petroleum Products*. 7th edition. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International.
- Schlosser, J et al. (2007). *Performance of Preheated Crude Soybean Oil-diesel Blends as Fuel in Agricultural Engines*. V. 37.n. 5. p: 1329-1335. Universidade Federal Santa Maria. Disponível em: [www.redalyc.org/](http://www.redalyc.org/) no dia 20/09/13.
- Silva, F.P. (2010). *Estudo da Composição Química de Gasóleos Comerciais*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de Aveiro.

- Thomas, J. E. (2004). *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Interciência. 2ª Edição. Rio de Janeiro.

**Sites Consultados:**

- *Verificação da Eficiência dos Sistemas de Tratamento de Efluentes Produzidos na Instalação Oceânica do Lígamo (IOL)*. Disponível em: [www.share.pdfonline.com/](http://www.share.pdfonline.com/) no dia 24/08/13.
- *Petromoc*. Disponível em: <http://www.dotcom.co.mz/> no dia 24/08/13.
- *Petromoc – Apresentação Institucional*. Disponível em: [www.petromoc.co.mz](http://www.petromoc.co.mz) no dia 10/08/13.
- *Petróleo: Origem, Composição Química, Classificação, Propriedades Físicas e Características Importantes*. Disponível em: [www.pt.scribd.com/doc](http://www.pt.scribd.com/doc) no dia 05/09/13.
- *O que é o Óleo Diesel?* Disponível em: [www.demec.ufmg.br/](http://www.demec.ufmg.br/) no dia 12/09/13.
- *Refino*. Disponível em: [www.iqsc.usp.br/](http://www.iqsc.usp.br/) no dia 09/09/13.
- *O Segredo do Petróleo e Seus Derivados*. Disponível em: [www.quimicafarah.com.br/](http://www.quimicafarah.com.br/) no dia 09/09/13.
- *Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA*. (1999). Disponível em: [www.campestre.com.br/](http://www.campestre.com.br/) no dia 24/04/14.

**Normas Técnicas**

- *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*. Designation: Manual of Petroleum Measurement Standards (MPMS). (2005). (ASTM D1298-05).
- *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*. (2009). Designation: ASTM D86-07b.
- *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic viscosity)*. (2009). Designation: ASTM D 445-06.
- *Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels*. (2009).

Soraya Morade Izedine

Designation: ASTM D976-06.

- *Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equations.* (2009). Designation: ASTM D4737.
- *Standard Test Method for Electrical Conductivity of Aviation and Distillate Fuels.* (2009). Designation: ASTM D2624-07a.

## ANEXOS

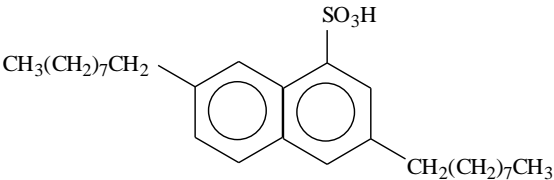
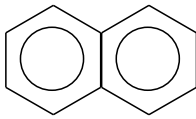
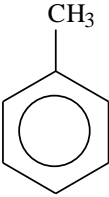
---

Tabela A:1 Propriedades Físico-Químicas dos Óleos Vegetais em Estudo

Tipo de Óleo	Massa Específica, Kg/l	Viscosidade		IC
		Cinemática, cSt		
		27 °C	75 °C	
Girassol	0.918	58	15	37.1
Soja	0.914	65	9	37.9

**Fonte:** Altin, Cetinkaya & Yucesu (2001), citado por Garzón (2012)

Tabela A:2 Composição / Informação dos Ingredientes da Mistura do STADIS 450

Nomenclatura do Composto	Estrutura	Percentagem em Peso (%)
Ácido sulfónico dinonilnaftaleno		10-30
Naftaleno		1-5
Sais de bário	-----	Nd
Tolueno		30-60
Propanol-2	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1-5

Polímero contendo enxofre	----	10-30
Polímero contendo nitrogénio	----	5-10

Nd- não determinado

**Fonte:** MSDS (2004)

Tabela A:3 Cronograma de Actividades Realizadas na Petromoc

Sector	Tarefa	Data		
		Dia	Mês	Ano
ISS	Indução (regras de circulação e normas de segurança em instalações e depósitos)	31	Julho	2013
	Combate a incêndios.	31	Julho	2013
IMP	Enchimento de vagões tanque; Amostragem	01	Agosto	2013
<b>Enchimento de carros-tanque</b>	Enchimento de carros-tanque de Jet A1, gasóleo, gasolina e petróleo;	12	Agosto	2013
<b>Laboratório</b>	Realização de testes de Controlo de qualidade de produtos petrolíferos;	14	Agosto	2013
	Seleção e análise das Normas ASTM.	26	Agosto	2013
	Realização de testes para aumento da condutividade eléctrica do gasóleo e determinação dos parâmetros físico-químicos do gasóleo melhorado.		Setembro- Outubro	2013
<b>Trabalho independente</b>	Processamento de dados e elaboração do relatório final		Outubro	2013

Tabela A:4 Ácidos gordos nos óleos vegetais

	Índice de iodo g I <sub>2</sub> /100g	C14:0 Mirístico (%)	C16:0 Palmítico (%)	C18:0 Esteárico (%)	C18:1 Oléico (%)	C18:2 Polinsaturado (%)	C18:3 Polinsaturado (%)
Óleo de girassol	110-143	<0.5	3-10	1-10	14-35	55-75	<0.3
Óleo de soja	120-141	<0.5	7-10	1.4-5.5	19-30	44-62	4-11

**Fonte:** ANVISA (1999)