

# Qualidade do Óleo Diesel

## - Cuidados com Turbidez -

**Assistência  
Técnica**

SAC Petrobras - 0800 728 9001

[sac@petrobras.com.br](mailto:sac@petrobras.com.br)

[www.canalcliente.com.br](http://www.canalcliente.com.br)

# *O que é turbidez?*



# O que é turbidez?

- Turbidez ou turvação é o aspecto que o diesel apresenta quando existem pequenas gotículas de água dissolvidas ou partículas finas de contaminantes em suspensão que tem como consequência uma redução na sua transparência. Estas partículas em suspensão agem como pequenas esferas dispersando a luz.
- Uma pequena diminuição da temperatura faz o limite de solubilidade do meio cair, formando inúmeras gotículas de água (diâmetro das gotículas entre 10mm e 15mm) que funcionam como pequenas lentes, e que dispersam a luz, nos dando o aspecto de uma imagem borrada.

# Água de turbidez



- Quando o óleo diesel se apresenta turvo é porque contém gotas de água muito pequenas. Elas não sedimentam e dão aspecto turvo ao combustível.
- A água surge continuamente nos estoques de óleo diesel a partir da condensação da umidade do ar que entra no tanque pelo bocal de “respiração”.
- A quantidade de umidade contida no ar é pequena e assim não se espera uma grande quantidade de água fundo do tanque resultante da umidade do ar.

# *Turbidez no diesel*



# Turbidez no diesel



- As características da turbidez no diesel são opacidade e presença de contaminantes, sendo estes particulados ou água.
- Os particulados são principalmente alumínio e silício que estão presentes no petróleo e podem ser “arrastados” na destilação.
- Já com relação à água, há um limite de sua solubilidade, e que o diesel com menor teor de enxofre, como o Diesel S-10, tem uma composição química que dificulta a dissolução da água.
- A curva foi plotada com várias amostras diferentes de diesel. Observa-se uma linha de transição entre turvo e não turvo. Quando a temperatura diminui, a água dissolvida tende a se separar. Já em temperaturas mais altas, um percentual maior de água irá se dissolver.
- É óbvio que nas proximidades da linha de transição, a turbidez é mais branda, e quanto mais distante mais turvo ficará o diesel.

# Limites de solubilidade

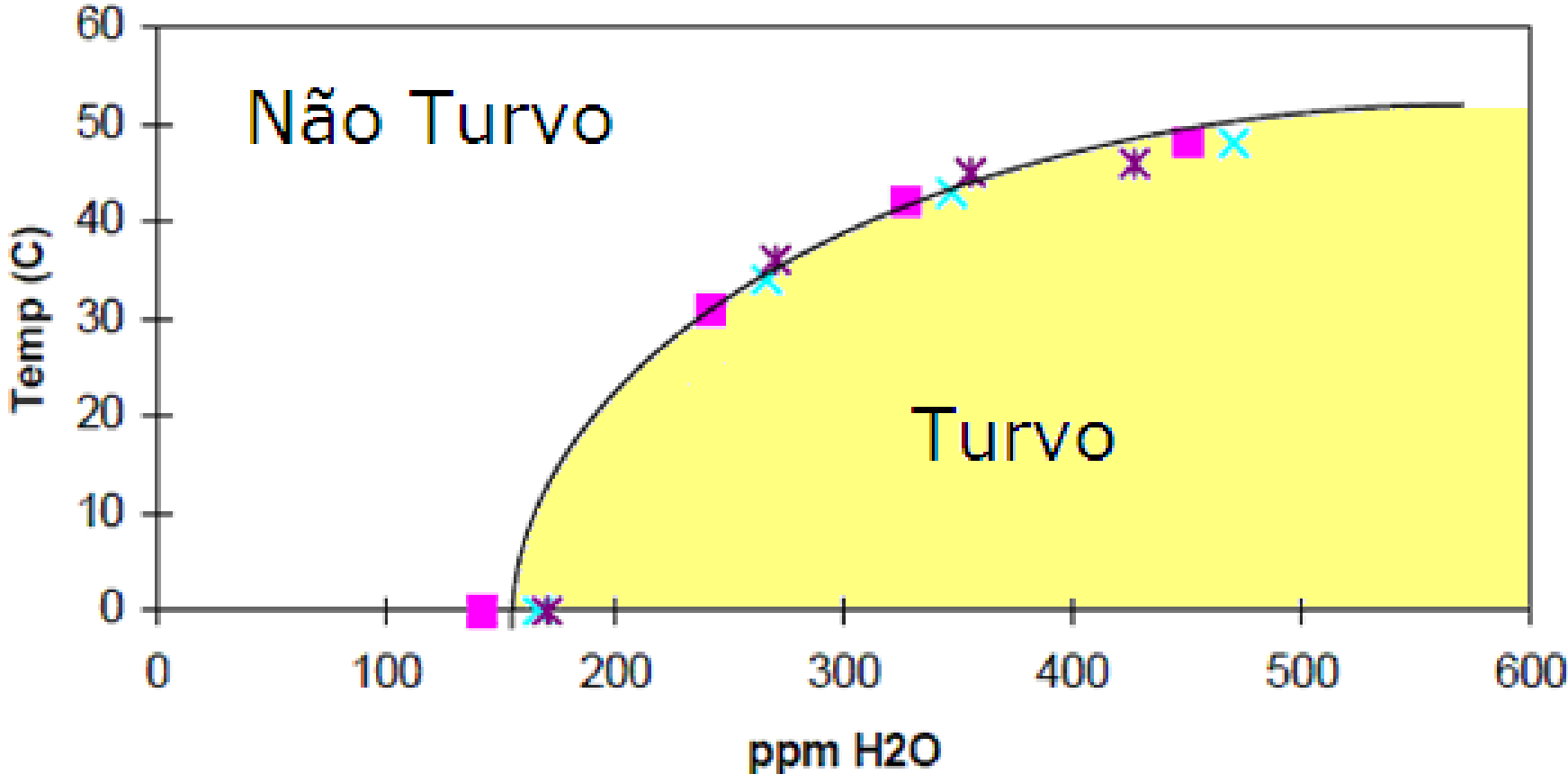


Fig. 1 - Gráfico do ponto de turvação



# Turbidez no diesel



- As gotículas formadas são muito pequenas, como pode ser visto no microscópio.
- Seu diâmetro médio varia entre 2 e 5 microns.
- Deve-se tomar cuidado para não bombear lastro de tanque que contenha água livre, pois ao entrar água e diesel em uma bomba, esta irá aumentar o grau de mistura com o diesel, gerando inúmeras gotículas, principalmente na faixa de 5 a 10 microns, que também podem causar turbidez, ou até piorá-la.

# Gotículas de água no diesel

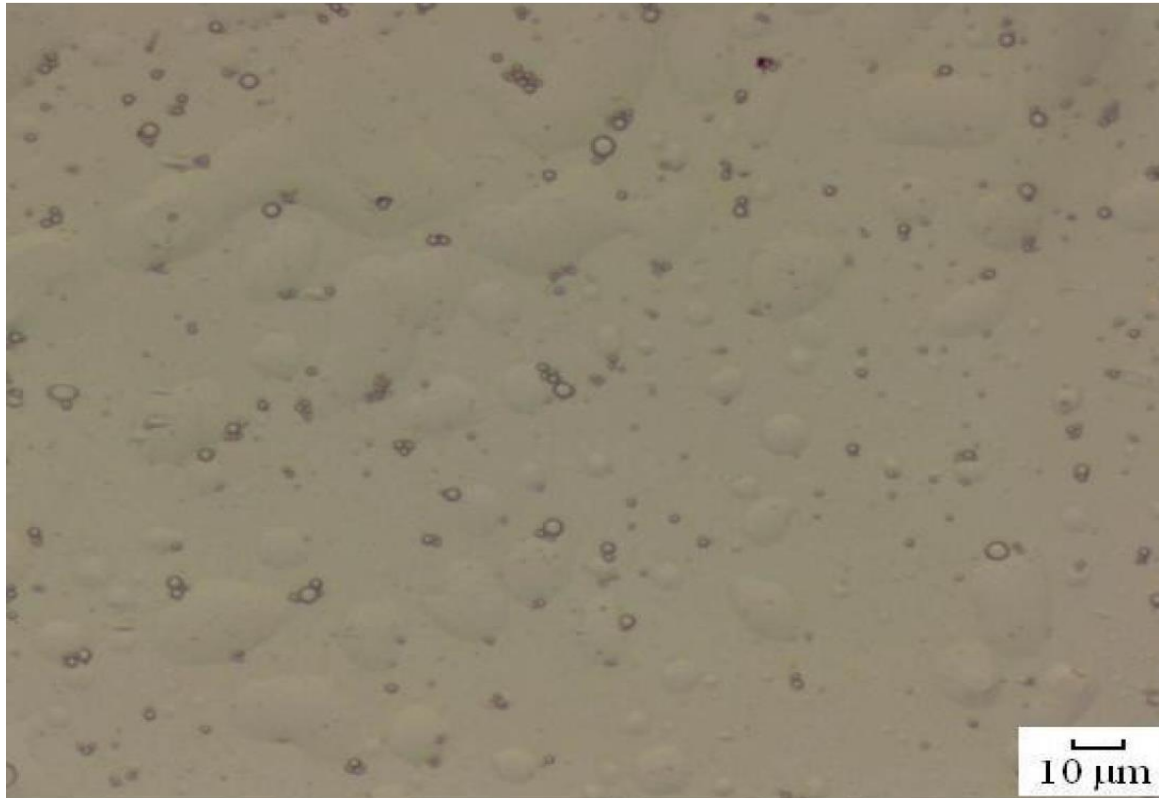


Fig. 2 - Gotículas de água no diesel

# Dimensões das gotículas

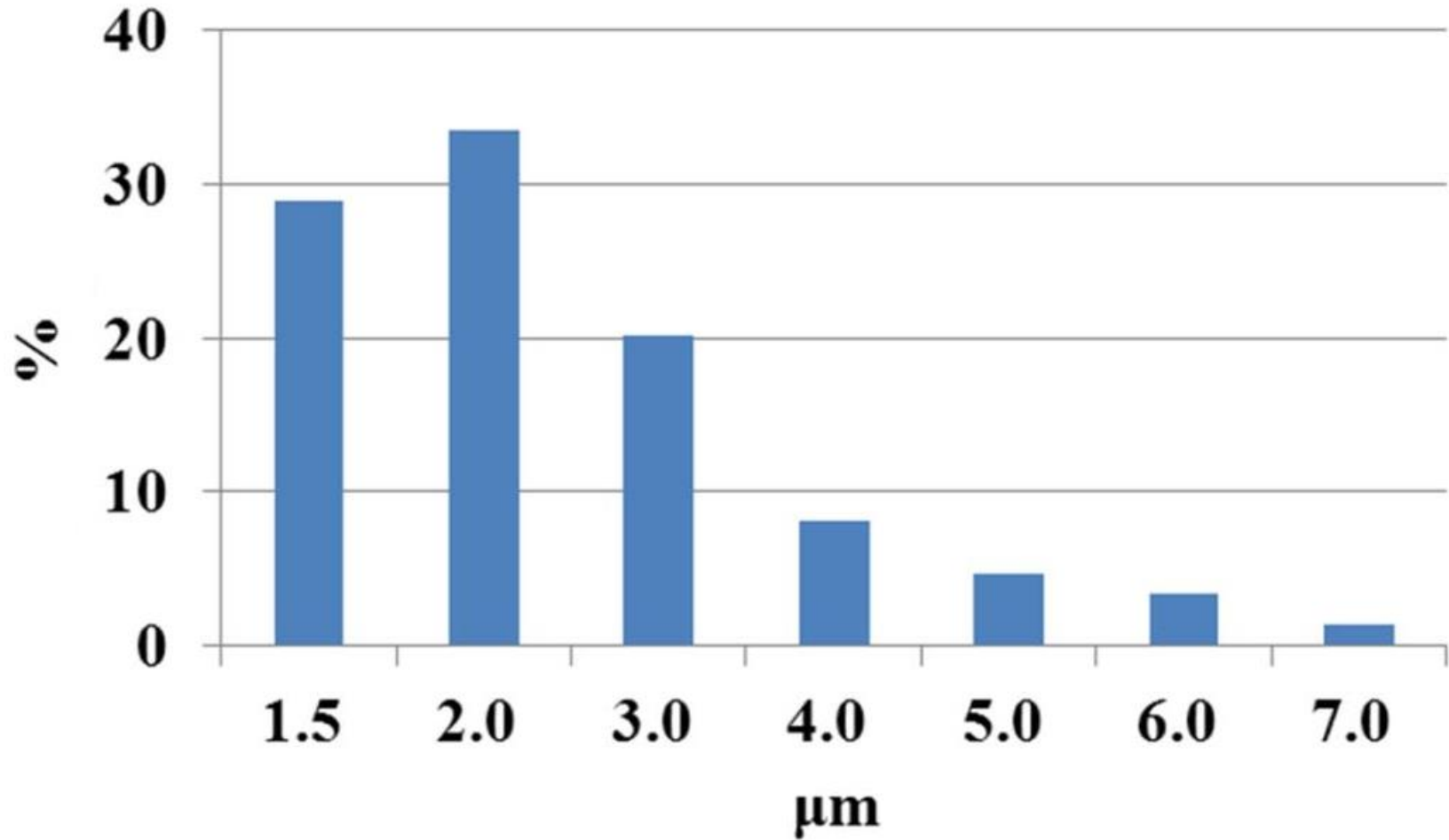


Fig. 3 Dimensão das gotículas

# Efeito dos particulados

- Uma substância opaca transmite muito pouca luz refletindo dispersando ou absorvendo a maioria desta, similar a uma água “barrenta” (em geral com partículas menores que 1mm).
- Particulados no diesel também podem causar turbidez, mas com uma frequência muito menor, menos de 2% dos casos.
- Os particulados são principalmente alumínio e silício que estão presentes no petróleo e podem ser “arrastados” na destilação.

# *Estudo de caso*



- O diesel enquadrado no teor de água. O ensaio de Karl Fischer indicava aproximadamente 120ppm de água (excelente!);
- Amostra centrifugada mostrou a presença de partículas no fundo do tubo cônico;
- Microscópio eletrônico de Varredura (MEV) com sonda de raios-X sobre lamina metálica permitiu observar a presença de partículas com dimensões em torno de 2,5 microns, aglomeradas ou não.

# Estudo de caso

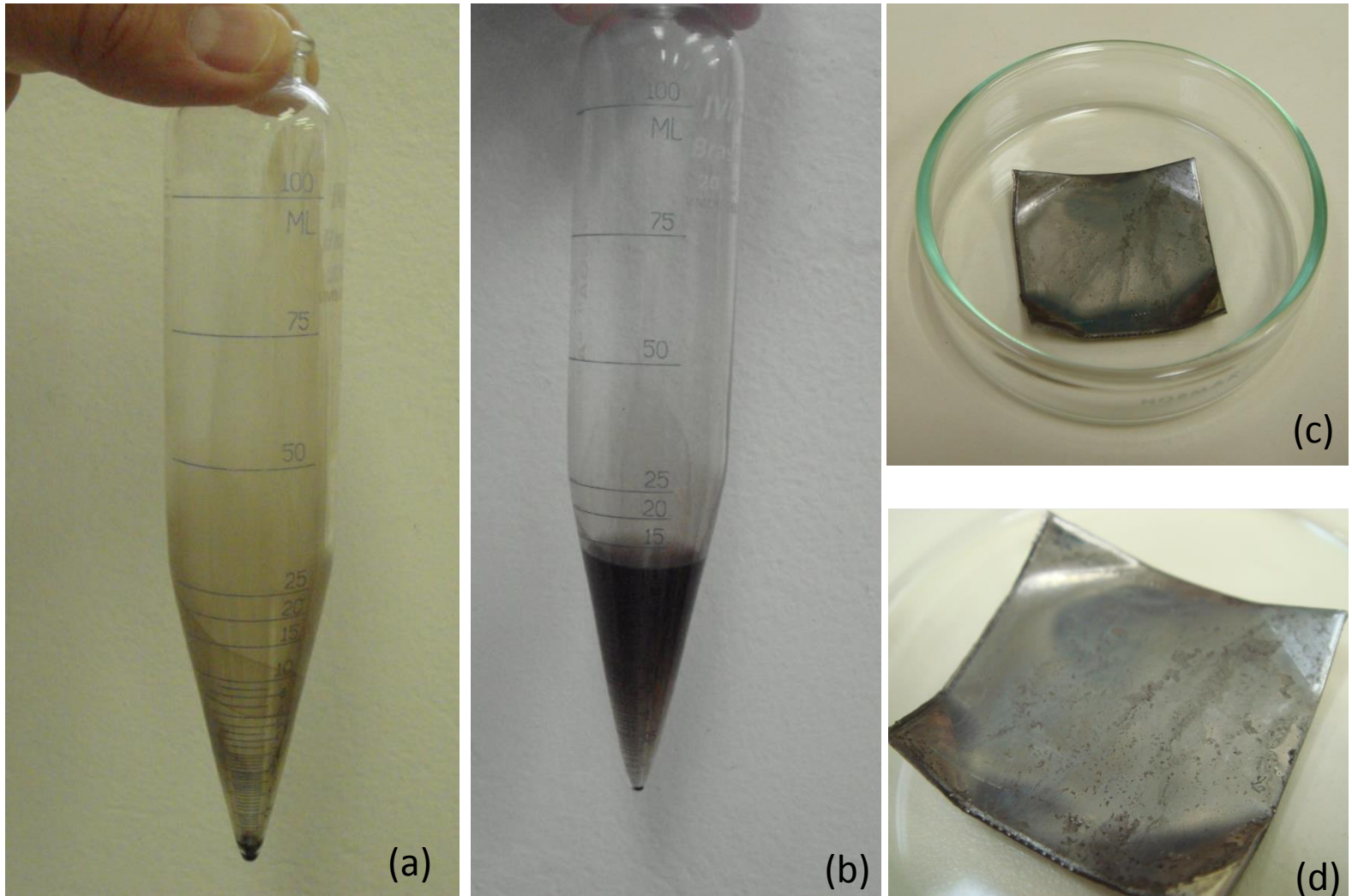


Fig. 4 - Amostra Centrifugada (a, b) e lâmina metálica (c,d)



Sonda de Raios X

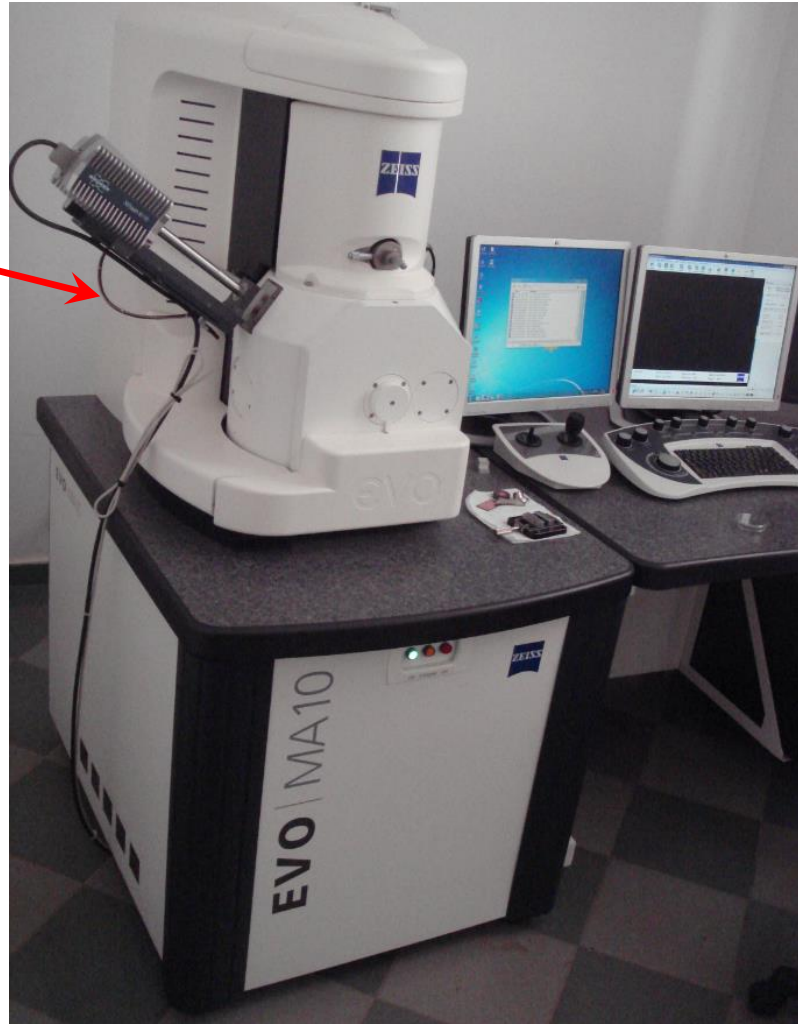


Fig. 5 - Microscópio MEV e sonda de raios x



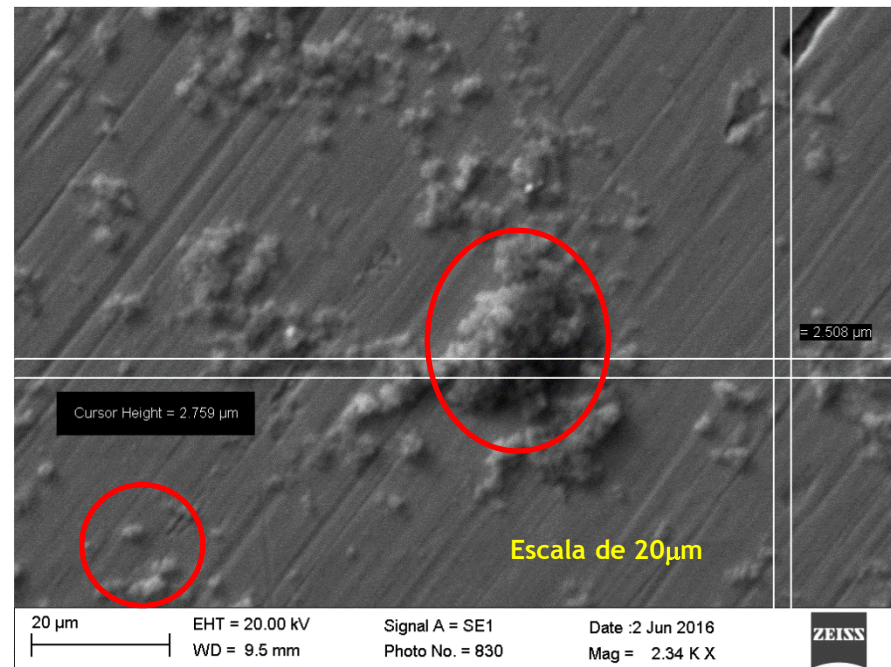
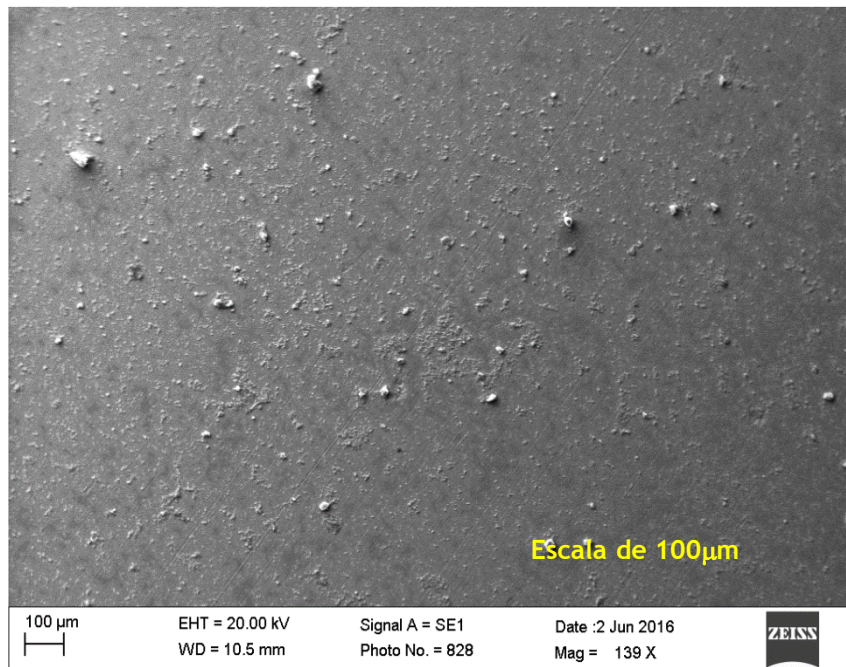


Fig. 7 - Partículas depositadas sobre lâmina metálica (100mm e 20mm)

- Seleccionadas algumas partículas para análise de Raios-X e o metal da base onde foi depositado o particulado, para servir de referência no ensaio.
- Constatada presença (óbvia) de ferro e cromo, em função do metal base ser um aço inox martensítico AISI-410.
- Constatada presença de silício e alumínio, provavelmente argila (Al e Si) e sílica (areia), proveniente de movimentação com dutos e tanques contaminados ou até de poços de petróleo.

# Análises por raios X

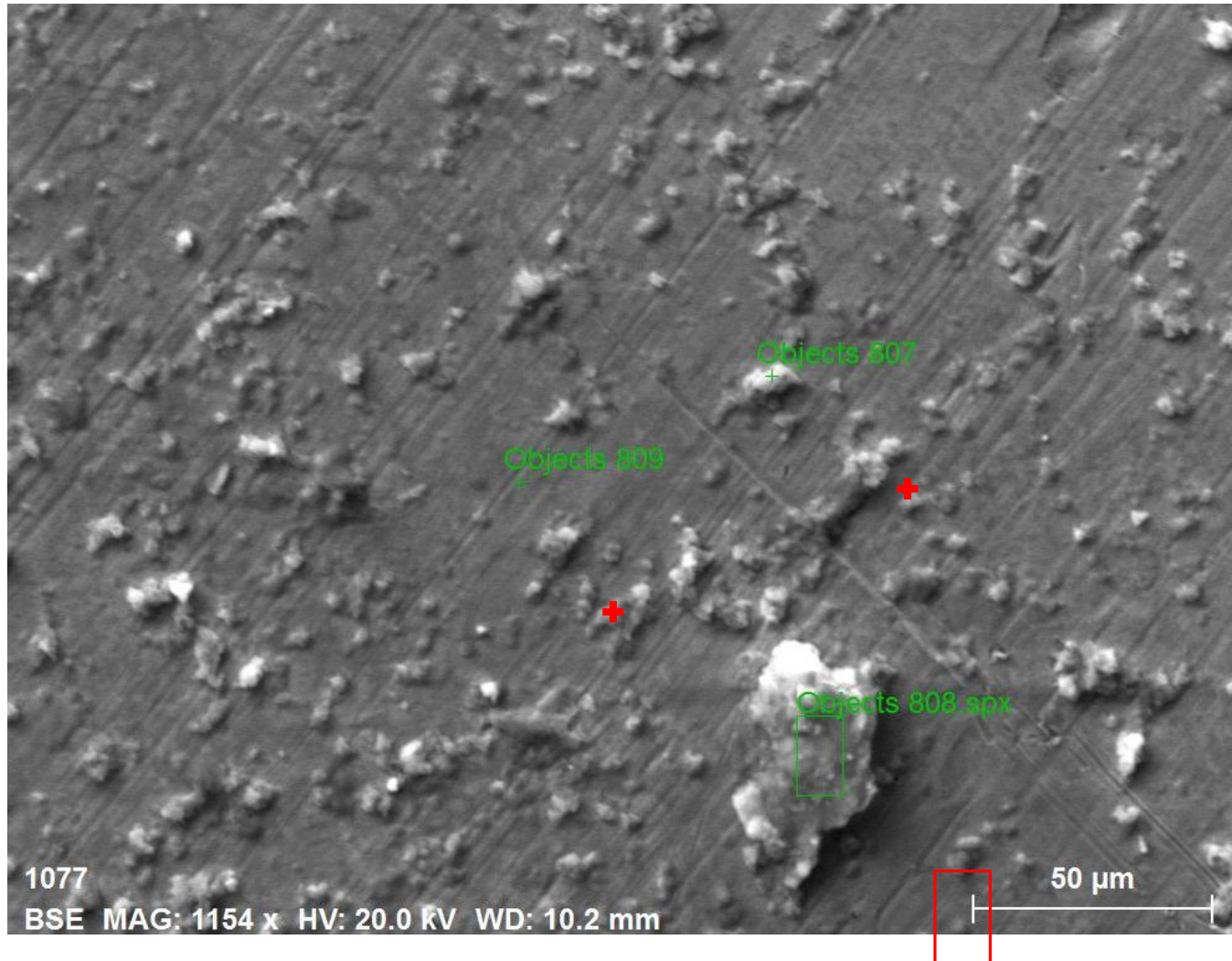


Fig. 8 - Partículas depositadas sobre lâmina - Análise por Raios X

# Composição das partículas

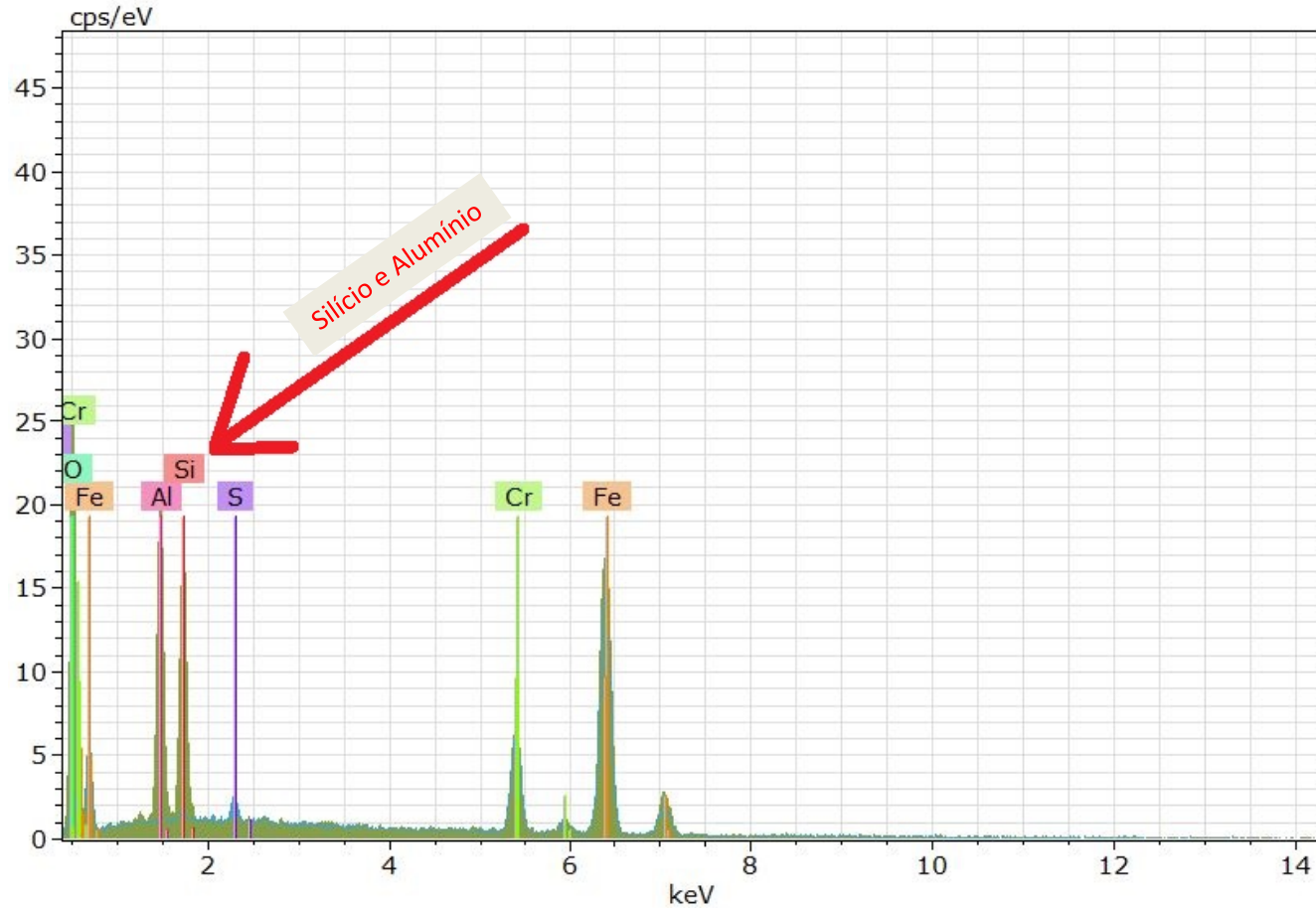


Fig. 9 - Identificação das partículas presentes na amostra

# Velocidade de sedimentação

## - Lei de Stokes -

$$V = \frac{2}{9} \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} g R^2$$

- $V$  - velocidade de sedimentação (m/s)
- $\rho_p$  - massa específica das partículas (kg/m<sup>3</sup>)
- $\rho_f$  - massa específica do fluido (kg/m<sup>3</sup>)  
**Se  $\rho_p > \rho_f$ , partícula desce, se  $\rho_p < \rho_f$ , partícula sobe**
- $g$  - aceleração da gravidade (9,81 m/s<sup>2</sup>)
- $\mu$  - viscosidade dinâmica do fluido (kg/m·s) (1000 cP = 1 kg/m·s = 1 Pa·s)
- $R$  - raio da partícula (m)
  
- **Massa específica da areia: 2650 kg/m<sup>3</sup>**



# *Diferenças entre S-10 e S-500*



# Diferenças de solubilidade entre S-10 e S-500



Limite de sua solubilidade da água no diesel tem relação com sua composição química;

- **S-10**

Teor máximo de água de 200ppm (contaminação total de 24ppm)

- **S-500:**

Teor máximo de água de 500ppm (resíduo máximo de centrifugação - água e sedimentos de 0,05% em volume).

OBS: ppm é o mesmo que mg/kg

Água é o principal causador de turbidez no produto e assim o diesel passa por vasos de sal antes de ser bombeado para entrega às distribuidoras.

# *Diesel x Biodiesel*





- Não somente o diesel, mas o biodiesel também pode ser um potencial causador de turbidez.
- O gráfico a seguir mostra o máximo de água que pode se dissolver em vários tipos de biodiesel e suas misturas com diesel, isto é, o limite de saturação por água que cada um pode ter.
- Observe que para as misturas com diesel, neste gráfico feitas para 5% de biodiesel, o teor máximo de água varia muito pouco, e fica em torno dos 200ppm, tal como mostrado anteriormente.
- Para o biodiesel mais comum, o B100 de soja por exemplo, o limite máximo fica em torno dos 900ppm.

# Higroscopicidade elevada do biodiesel

## ABSORÇÃO DE ÁGUA B100 X TEMPO

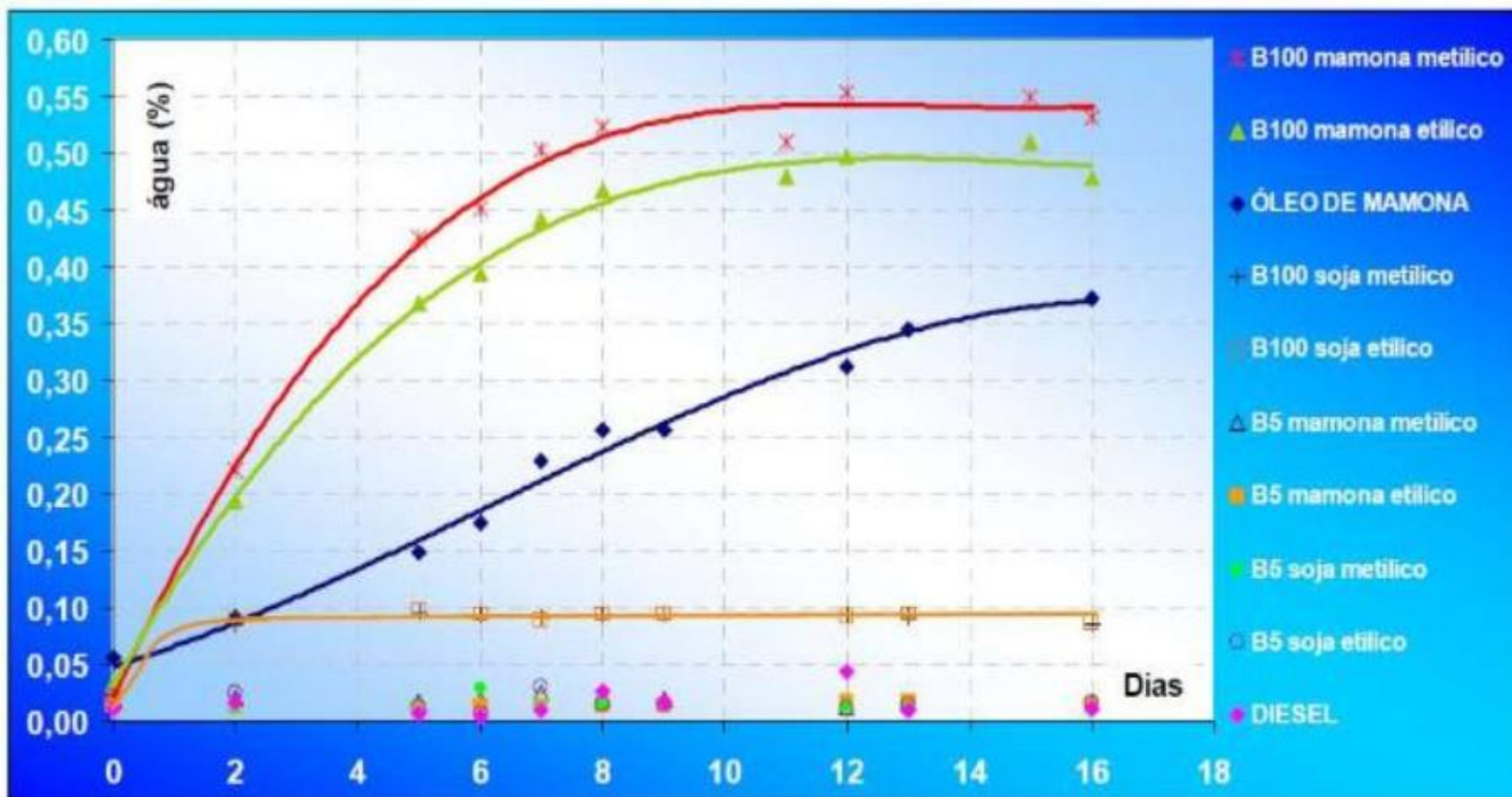


Fig. 10 – Biodiesel absorção de água com o tempo – amostras expostas a umidade

# Higroscopicidade elevada do biodiesel



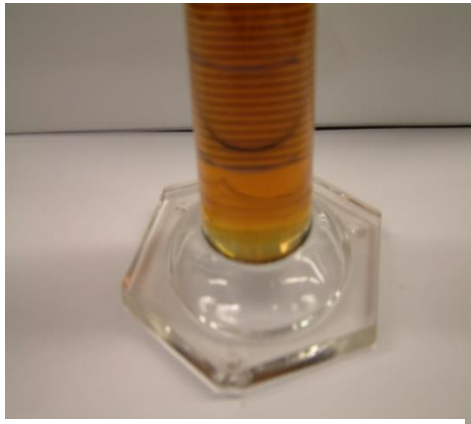
- Caso um diesel que esteja saturado com água, mas não turvo, bem no limite de turbidez, for misturado com um biodiesel (B100) também saturado, mas não turvo, poderá gerar um diesel turvo.
- O limite da mistura fica sempre bem próximo do limite do diesel, quando se adiciona o biodiesel saturado, o teor final de água na mistura irá ficar acima do limite de turbidez, gerando neste caso um diesel turvo.

# Higroscopicidade elevada do biodiesel



- Por este motivo é importante verificar o teor de água do biodiesel durante o recebimento das bases que realizam a mistura.
- Pode ocorrer também o inverso. Caso o biodiesel esteja com o teor de água bem baixo e o diesel esteja turvo, mas próximo do limite de solubilidade, ao misturá-los o diesel final poderá ficar transparente.
- Como o biodiesel consegue dissolver mais água que o diesel, ao efetuar a mistura, o limite de solubilidade aumenta, permitindo que a mistura final fique abaixo do limite de solubilidade.

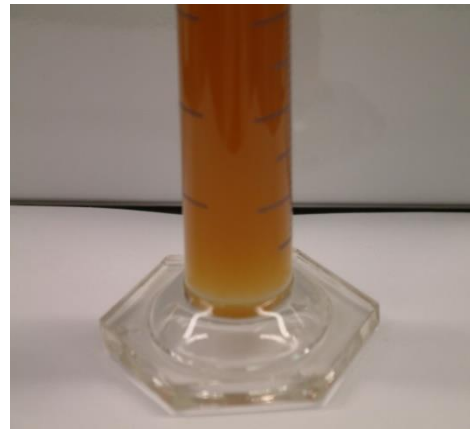
# Maior solubilidade da água no biodiesel



Óleo diesel comercial saturado



B100 saturado



B5 turvo

# Legislação



- A Petrobras vem durante algumas décadas modernizando o seu parque de refino visando melhoria nos seus combustíveis.
- Como exemplo, podemos ver a diminuição gradativa do teor de enxofre desde 1980 até os dias de hoje com o S-10.
- Da mesma forma, a legislação também tem evoluído, visando resguardar os consumidores de diesel quanto aos problemas de água e sedimentos.

# Cronograma de redução do teor de enxofre

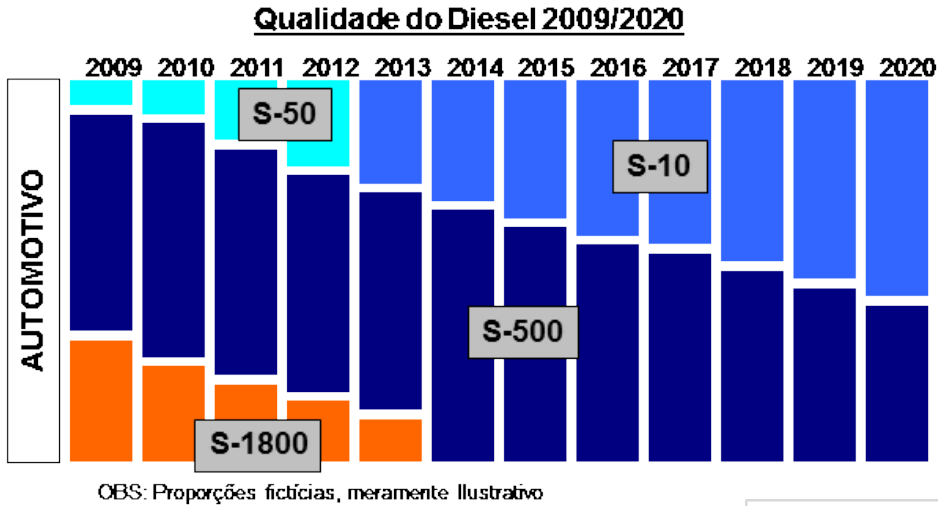
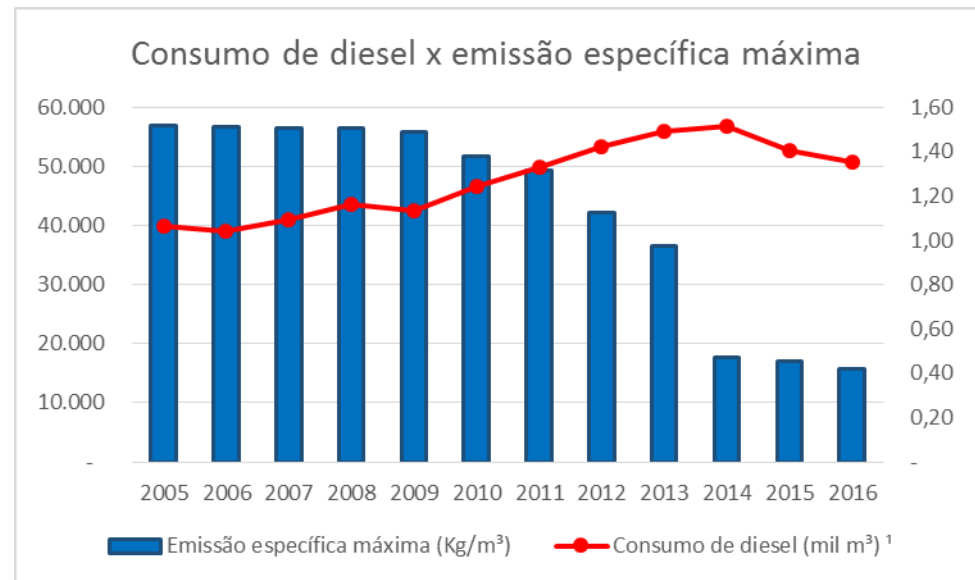


Fig. 12 - Cronograma de qualidade do diesel

Fig. 13 - Redução das emissões





# Água/contaminantes/sedimentos



- Resolução inicial:
  - RESOLUÇÃO ANP N° 50, DE 23.12.2013
  - DOU 24.12.2013
- Alterada em 2014:
  - RESOLUÇÃO ANP N° 69, DE 23.12.2014
  - DOU 24.12.2014
- Alterada em 2015:
  - RESOLUÇÃO ANP N° 13, DE 6.3.2015
  - DOU 9.3.2015

# Cronograma de redução do teor de enxofre

- Mesmo com o padrão HAZE, só de variar a luminosidade local e o observador, pode haver percepções diferentes da turbidez.
- A RESOLUÇÃO ANP Nº 13, de 06/03/2015 (DOU de 09/03/2015) definiu que, em caso de disputa técnico/comercial entre a distribuidora e o refinador, duas análises para cada tipo de diesel.
  - S-10:
    - Teor máximo de água de 200ppm
    - Contaminação total, medido pela filtragem do diesel numa membrana com poros de 0,7 microns, que retém as partículas sólidas em suspensão, no caso de turbidez causada por particulados.
    - Só para efeito comparativo, uma hemácia (célula vermelha do sangue) tem aproximadamente 7 microns, e uma bactéria aproximadamente 1 micron de diâmetro.
  - S-500:
    - Teor máximo de água de 500ppm
    - Água e Sedimentos, que é o resultado da centrifugação do diesel num tubo cônico, que irá separar água e partículas sólidas em suspensão, no caso de turbidez causada por particulados.

# Resolução ANP N°13

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO A e B		ABNT NBR	ASTM/EN
		S10	S500		
Aspecto (2) (22) (23)	-	Límp e isento de impur		14954	D4176
Teor de Água (13), máx.	mg/kg	200	500	-	D6304 EN ISO 12937
Contaminação total (14), máx.	mg/kg	24	-	-	EN 12662
Água e sedimentos, máx. (14)	% volume	-	0,05	-	D2709

Mas qual o motivo desta diferença no teor máximo de água?

O diesel S-10 é hidrotratado, isto é, passa por um processo químico de hidrotratamento para remoção de enxofre. Como consequência das condições do processo, também são removidos o oxigênio e nitrogênio das moléculas. Assim, as moléculas do diesel S-10 ficam mais homogêneas, simétricas e conseqüentemente mais apolares, pois foram removidos a maioria dos átomos “estranhos” àquelas moléculas de hidrocarbonetos.

- Compostos polares são mais facilmente dissolvidos por compostos polares, e os apolares por compostos apolares.
- Água é polar e tem mais dificuldade de se dissolver no diesel S-10, que é apolar, fazendo com que se separe com mais facilidade, e assim formando mais facilmente gotículas que deixarão o diesel turvo.
- O diesel somente será considerado **Não Especificado no aspecto**, e somente neste caso, se quaisquer um dos itens - água e sedimentos ou água e contaminação total - estejam fora da especificação. A turbidez não será levada em consideração.
- Nas observações 22 e 23 da resolução, são destacadas como devem ser efetuadas as ações:

# Resolução ANP N°13



- Observação 22 - *Em caso de disputa do distribuidor de combustíveis com o fornecedor, devem ser avaliados os teores de água e sedimentos para o S-500 e água e contaminação total para o S-10.*
- Observação 23 - *Para efeito de fiscalização, no caso de autuações, o diesel somente será considerado **Não Especificado no aspecto**, e somente neste caso, se quaisquer um dos itens - água e sedimentos ou água e contaminação total - estejam fora da especificação. A turbidez não será levada em consideração.*
- **S-10 – Estará não especificado se:**
  - água >200ppm
  - contaminação total >24ppm
  - .....
- **S-500 - Estará não especificado se:**
  - água > 500ppm
  - água e sedimentos > 0,05%v

# *Evolução futura do teor de biodiesel*



# Evolução futura do teor de biodiesel

- O Projeto de Lei 3834 de 2015 irá aumentar em até 10% de biodiesel no diesel até 2019, começando gradativamente a partir de 2017:
  - 8% - março / 17
  - 9% - março / 18
  - 10% - março / 19
  - Cidades > 500.000 habitantes: 20% no transporte público
- Estando consolidado com o Conselho Nacional de Política Energética - CNPE (Resolução CNPE n° 3 de 07/04/2016) a adição de 8% a partir de 23 de março de 2017.

# Qualidade do Óleo Diesel

## - Cuidados com Turbidez -

### Elaborado por:

Cláudio Coelho de Melo

### Colaboraram:

Cláudio Sílvio Viana Martins

Felipe Fernandes Freitas

Sandro Moreira Ferreira

### Dúvidas e sugestões:

SAC Petrobras - 0800 728 9001

[sac@petrobras.com.br](mailto:sac@petrobras.com.br)

[www.canalcliente.com.br](http://www.canalcliente.com.br)