

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



Comparação dos Métodos de Karl Fischer e de Secagem em Estufa para Determinação do Teor de Água em Diesel

Larissa Sobral Hilário¹, Henrique Borges de Moraes Juvinião¹, Emily Cintia Tosse de Araújo Costa¹, Raoni Batista dos Anjos¹, Djalma Ribeiro da Silva¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 9º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE KARL FISCHER E DE SECAGEM EM ESTUFA PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EM DIESEL

Abstract

Due to the increasing consumption of diesel fuel in Brazil, most by small and large vehicles, the control of the water content in this fuel is essential at all stages, from production to storage stages, once that moisture can cause corrosion, resulting in wear of equipment, low combustion efficiency in engines and even bacterial growth. The official method to determine the water contents in petroleum products is using according to the ASTM 203 by volumetric titration or coulometric titration for ASTM D 6304. The use of automatic titrators in this process results in a high initial cost and maintenance, due to the accuracy, automaticity and software used of this method. Thus, the objective of this work was to perform analyses of water content in diesel samples by drying in a kiln at atmospheric pressure and compare these results with those obtained by the Karl Fischer method, suggesting an alternative methodology to determine water contents in diesel samples. In this work, the analyses for the determination of water content were carried out in a S10 diesel sample. For the Karl Fischer method, an equipment from Metrohm, model 841 KF, provided Tiamo software 2.1 was used, for the other one, an atmospheric pressure kiln at a temperature of 120 C was used. The samples were performed in triplicate, the average water content obtained by Karl Fischer titration was 0.58% and for the drying in an kiln at atmospheric pressure was 0.83%. The obtained data presented a relative standard deviation (RSD) of 3.69 percent and 11.14 percent for Karl Fischer titration and for drying in an kiln at atmospheric pressure, respectively. Based in these data it was possible to conclude that the accuracy of the Karl Fischer justifies its cost, however, depending on the accuracy desired of the water contents, the kiln drying method can be a viable alternative economically, if it has been optimized.

Introdução

Os derivados de petróleo diesel estão se tornando cada vez mais presentes no cotidiano, cobrindo uma rede que se estende desde a geração energia até o uso em fármacos. Entretanto um desses derivados tem ganhado grande destaque nos últimos séculos, o desenvolvimento do motor a combustão interna em 1858 pelo engenheiro mecânico alemão Rudolf Christian Karl Diesel gerou grandes mudanças na sociedade, uma vez o mesmo desenvolveu uma maneira de aplicar o diesel que revolucionou a indústria automobilística. Desde então a indústria petroquímica busca cada vez mais aumentar a eficiência no processo de geração e consumo desse combustível fóssil, o desenvolvimento do sistema de injeção direta de combustível da Bosch foi um desses avanços, o qual alavancou ainda mais a produção desse subproduto da destilação do petróleo (SOUZA, 2008).

O diesel é normalmente composto por frações leves de querosene e naftas (5 a 10% de concentração) e por frações mais pesadas, como o óleo leve, obtidos a partir do craqueamento catalítico do petróleo, além de aditivos comerciais, marcadores e água. De acordo com a Resolução ANP nº. 65/2011 (BRASIL, 2011), os dieséis rodoviários no Brasil são classificados da seguinte forma:

a) Óleo diesel tipo A: combustível proveniente de processos de refino de petróleo, centrais de matérias-primas petroquímicas ou autorizadas, sem adição de biodiesel;

b) Óleo diesel tipo B: é o óleo diesel tipo A com adição de biodiesel.

Estes tipos de diesel são subclassificados de acordo com seu teor de enxofre, seguindo a nomenclatura adotada pela Resolução ANP n°. 65/2011 (BRASIL, 2011) válida a partir do dia 1º de janeiro de 2012:

a) Óleo diesel A S10 e B S10: contendo no máximo 10 mg kg^{-1} de enxofre;

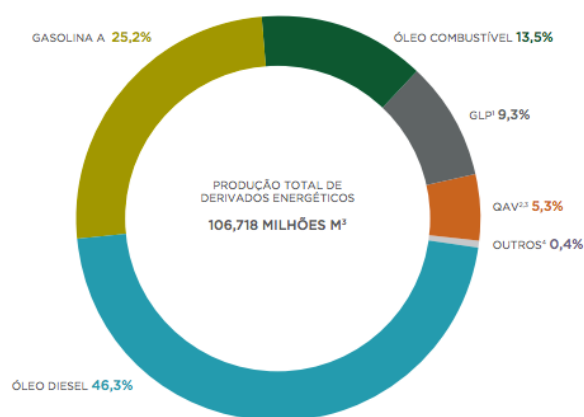
b) Óleo diesel A S50 e B S50: contendo no máximo 50 mg kg^{-1} de enxofre;

c) Óleo diesel A S500 e B S500: contendo no máximo 500 mg kg^{-1} de enxofre;

d) Óleo diesel A S1800 e B S1800: contendo no máximo 1800 mg kg^{-1} de enxofre.

Segundo o Anuário Estatístico da ANP do ano de 2016 a produção de diesel respondeu por 46,3% da produção total de derivados no território nacional, como mostrado na Figura 01, os dados mostram que a produção de diesel no ano de 2006 era de $39.115.648 \text{ m}^3$ e passou a ser de $49.457.609 \text{ m}^3$ no ano de 2015, um aumento tanto quanto que significativo para um período de tempo curto. O consumo de diesel saltou de $39,01 \text{ Mm}^3$ no ano de 2006 para $57,1 \text{ Mm}^3$ em 2015, apesar de ter sido menor que no ano de 2014 esse dado mostra a crescente demanda por diesel no mercado nacional.

Figura 01: Distribuição Percentual da Produção de Derivados Energéticos de Petróleo – 2015



Fonte: ANP, conforme Resolução ANP n° 17/2004 e Petrobras/Abastecimento (Tabela 2.34).

A água presente no diesel pode ser proveniente da condensação da umidade nos tanques de armazenagem, da entrada de água de chuva, de ação de sabotagem, de manuseio inadequado, de contaminação acidental ou do próprio processo de produção. Essa água no tanque de armazenamento de óleo diesel, leva ao desenvolvimento e multiplicação de colônias de microorganismos os quais se alimentam do diesel gerando um material com aspecto de lama de cor marrom ou escura, a que denomina-se de borra. Além de provocar corrosão nos

tanques de armazenagem os produtos químicos formados pelos microorganismos podem estabilizar a emulsão entre a água e o diesel, apresentar um cheiro forte e azedo e ainda diminui a eficiência de combustão nos motores (BUCKER, 2009).

Por isso, diante dessa conjuntura e do crescente consumo de diesel no Brasil torna-se essencial o controle de água livre nesse combustível bem como durante todas as etapas da produção e até mesmo no armazenamento e transporte.

O método oficial para determinação do teor de água em derivados de petróleo é por titulação volumétrica ASTM E 203 ou coulométrica ASTM D 6304, utilizando tituladores automáticos, que possuem custo de aquisição elevado devido sua automaticidade, precisão de resultados e software de utilização.

Para o ensaio de teor de água, pelo método Coulométrico a determinação do teor de que consiste na reação do reagente de Karl Fischer com água com seu ponto final detectado coulométricamente, tornando essa análise adequada para os baixos teores de água encontrados nestas amostras é a geração eletroquímica do Iodo (elemento chave da reação de Karl Fischer) através da passagem de corrente em um eletrodo gerador (GUIMARÃES, 2006)

Já para a determinação de água pelo método volumétrico a técnica se baseia na titulação com reagente de Karl Fischer, no qual o teor de umidade foi estimado tomando-se por base a quantidade de reagente (com seu respectivo fator de correção) necessária para titular a água presente na alíquota da amostra.

Com o aumento dos preço dos equipamentos para análises de laboratório e o desinvestimento no setor de pesquisa por parte do governo e das empresa privadas, os pesquisadores buscam cada vez mais por técnicas de menor custo que gerem resultados similares aos das técnicas de maior custo. Outro fator de grande influência é o custo de manutenção, calibração e de reagentes de certas técnicas, nesse trabalho associados a técnica de Karl Fischer, que muitas vezes fazem com que os pesquisadores deixem de utilizar os equipamentos.

Dentre as diferentes técnicas que constam na literatura e que podem ser utilizadas para determinar ou quantificar o teor de água o método de secagem em estufa é um dos que mais se destaca, uma vez que o custo para montar tal experimento é muito baixo, sua operação é muito simples e quase não custos com manutenção. Entretanto esse método utiliza temperaturas consideravelmente elevadas e demanda um maior tempo de ensaio para obtenção dos teores de água, porém os resultados obtidos são satisfatórios (SOUZA, 2002).

Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi realizar análises de teor de água em amostras de diesel S10 por secagem em estufa a pressão atmosférica e comparar os resultados com os obtidos pelo método de Karl Fischer volumétrico, visando sugerir uma metodologia alternativa de análise do teor de água em amostras de diesel.

Metodologia

A metodologia aplicada nesse trabalho consistiu na comparação entre os resultados obtidos da determinação de água presente em uma amostra de diesel S10, em duplicata, por métodos distintos: Karl Fischer e secagem em estufa.

As análises para determinação do teor de água em diesel S10 por método de Karl Fischer foi realizada utilizando-se equipamento da Metrohm, modelo 841KF, provido do software Tiamo 2.1.

Para essa análise por Karl Fischer volumétrico em amostra de diesel foi necessário um provedor de solubilidade, ou melhor, uma mistura de metanol, clorofórmio e tolueno nas respectivas proporções 1:1:2, essa mistura foi usada para preencher o vaso de amostra no qual foi inserido a amostra e também, promover a solubilização da amostra no meio reacional.

O reagente titulante utilizado para determinação da água no S10 foi o Combititrant 5, reagente de Karl Fischer volumétrico, sem piridina, da marca Merk.

O ensaio de determinação do teor de água na amostra de diesel S10 por Karl Fischer foi realizado conforme procedimento interno de operação do equipamento.

Já a segunda etapa do trabalho foi a determinação do teor de água da mesma amostra de diesel S10, porém através da metodologia de secagem em estufa, para isso foi utilizado uma estufa da marca Solab e modelo SL 100.

Para a análise do teor de água, foi aferido previamente 25g de areia grossa em um cadinho o qual foi levado para estufa por 1 hora a temperatura de 120°C, para evaporação da água presente na mesma, feito isso, levou-se o cadinho para o dessecador para esfriar e foi anotada a massa de areia novamente.

Em seguida, foi acrescentado 3g do diesel S10 na areia, levado novamente para estufa, por 3 horas, após o resfriado dentro do dessecador pesou-se novamente a massa da mistura. Assim ao subtrair o valor da areia seca ao valor da mistura e com a massa de óleo obtida relacionar com massa de óleo pesado inicialmente descobrir a porcentagem de água presente no diesel a partir da fórmula a seguir.

$$\%H_2O = \frac{(mT - mS).100}{mS}$$

Onde: mT= massa total do óleo e mS= massa do óleo após a secagem.

Resultados e Discussão

A análise da amostra de diesel S10 foi realizada em duplicata para ambas as metodologias, os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 01.

Tabela 01-Resultados do teor de água em % por Karl Fischer e secagem em estufa

Teor de água em porcentagem (%)		
	Karl Fischer	Secagem estufa
1ª duplicata	0,56	0,89
2ª duplicata	0,59	0,76
Média	0,58	0,83
DP	0,02	0,09
DPR	3,69	11,14
*DP= desvio padrão *DPR= desvio padrão relativo		

Realizando-se a média entre os valores obtidos nas duas metodologias aplicadas para a quantificação do teor de água na amostra de diesel, foi possível calcular um valor médio entre as medidas, obtendo um valor de 0,58% para a determinação por Karl Fischer e de 0,83% quando determinado por secagem em estufa a pressão atmosférica.

Os dados obtidos das médias das medidas correlacionados com o desvio padrão foi possível calcular o desvio padrão relativo (DPR) de 3,69% e 11,14% para titulação de Karl Fischer e para secagem em estufa a pressão atmosférica, respectivamente. Esses resultados de DPR são relevantes pois expressa a dispersão de uma distribuição de probabilidade ou de uma distribuição de frequências de resultados.

Segundo o Documento de Orientação sobre Validação da Coordenação Geral de Acreditação o DOQ-CGCRE-8_2011 do Inmetro o critério de aceitação é de DPR de até 5,0%, logo os resultados obtidos pelo Karl Fischer encontra-se em conformidade, entretanto a determinação do teor de água por secagem em estufa encontra-se fora desse critério.

Esses fatos estão atrelados ao grau de automaticidade do equipamento de Karl Fischer que determina o teor de água por eletrodos calibrados de alta precisão, e ainda, existe uma menor manipulação da amostra pelo analista nesta análise, diminuindo assim o erro sistemático. Enquanto no processo de secagem por estufa a pressão atmosférica existe mais variáveis que possam conferir menos precisão a análise, uma vez que o controle do ambiente e dos processos não é tão preciso e eficiente.

Entretanto, para aplicações que requeem uma menor precisão ou no caso de o laboratório não tenha como fomentar a compra e a manutenção de um equipamento de Karl Fischer, o método de secagem por estufa para determinação de água se otimizado, pode vir a ser uma alternativa para a realização desse tipo de ensaio.

Conclusões

Com base nos dados obtidos nesse trabalho, o DPR obtido para o método de Karl Fischer é cerca de 3,5 vezes menor que o do método por secagem em estufa. Com isso foi possível concluir que a precisão da análise de Karl Fischer justifica o custo da mesma, entretanto, a depender da acuracidade desejada para a determinação do teor de água e dos valores monetários disponíveis para a compra de equipamentos o método de secagem por estufa pode vir a ser uma alternativa viável economicamente desde que seja otimizado seu processo.

Agradecimentos

A Central Analítica do NUPPRAR, a FUNPEC e a UFRN pelo suporte financeiro e pela infraestrutura concedida que possibilitou a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural, 2015. Rio de Janeiro, 2015. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

Brasil. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução nº65, de 9 de Dezembro de 2011. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 12 dez. 2011.

BUCKER, F. Biodeterioração de misturas de diesel e biodiesel e seu controle com biocidas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências básicas da Saúde. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola e do Meio Ambiente. UFRS. Porto Alegre-RS. 2009.

GUIMARÃES, E. F.; SILVA, R. A. L.; CRUZ, M. H.C.; CAIXEIRO, J. M.R.; SOUZA, V. ENSAIOS METROLÓGICOS NA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE NO ÁLCOOL COMBUSTÍVEL. ENQUALAB-2006 – Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia Rede Metrológica do Estado de São Paulo - REMESP 30 de maio a 01 de junho de 2006, São Paulo, Brasil

SOUZA, G. B. DE; NOGUEIRA, A. R. D. A.; RASSINI, J. B. Determinação de matéria seca e umidade em solos e plantas com forno de microondas doméstico. Embrapa Pecuária Sudeste, 2002.

SOUZA, T. B. Revisão da equação de cálculo de índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia- PIPE, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.