COMPOSTOS DE ENXOFRE EM MISTURAS DIESEL E BIODIESEL

VASCONCELOS, Adriana Palmeiro^{1,2}; CORRÊA, Sérgio Machado¹

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rod. Pres. Dutra km 298, Resende, RJ, 27537-000

² Instituto Nacional de Tecnologia, Avenida Venezuela 82, Centro, RJ, 20081-312

e-mail: adriana@int.gov.br – sergiomc@uerj.br

Received 13 June 2008; received in revised form 19 June 2008; accepted 2 August 2008

RESUMO

É difundido na literatura especializada que o uso de misturas de biodiesel e diesel de petróleo reduz as emissões dos compostos de enxofre e outros poluentes. Estes compostos são responsáveis por inúmeras enfermidades respiratórias, além de provocar danos ao catalisador automotivo, contribuindo desta forma para a emissão de outros poluentes. Neste trabalho fez-se uma identificação dos compostos de enxofre, antes da queima no motor, presentes no diesel e em misturas de biodiesel/diesel de diferentes fontes. A metodologia empregada foi a cromatografia de fase gasosa sendo que, inicialmente, utilizou-se um detector de ionização de chama para ajuste das condições operacionais, pelo fato de ser um detector considerado universal e capaz de identificar tanto os majoritários hidrocarbonetos como os compostos de enxofre. Em seguida aplicaram-se os parâmetros operacionais obtidos a um cromatógrafo à gás acoplado a um detector seletivo para enxofre, o SCD (*sulphur chemiluminescence detector*) para a identificação apenas dos compostos de enxofre. Os resultados indicaram uma redução dos compostos de enxofre proporcional à adição do biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, enxofre, diesel, cromatografia.

ABSTRACT

The mixing of biodiesel and petroleum diesel is being widely used as an attempt to reduce the emissions of sulfur compounds. These compounds are responsible for pollution, causing several diseases, like some breath problems. Sulfur compounds cause car catalyst poisoning and deactivation of processing, contributing to undesirable emissions of other toxic compounds. The goal of this work was to identify sulfur compounds in diesel and in some biodiesel mixtures of different sources. Gas chromatography system coupled with FID (flame ionization detector) was the methodology initially employed, for adjustment of the operational conditions, since FID is a low selectivity detector capable of identifying sulfur compounds and the majority of hydrocarbons. After that, a selective detector for sulfur compounds was employed (SCD - sulfur chemiluminescence detector). The results showed that sulfur compounds decreased proportionally with the addition of biodiesel.

keywords: Biodiesel, sulphur, diesel, chromatography

Introdução

A demanda energética da sociedade moderna é suprida em larga escala por petróleo, carvão, gás natural, energia nuclear e hídrica. Com exceção da última, estas fontes são finitas e as taxas de uso estão em elevação, pois o crescimento econômico é acompanhado pelo aumento no uso de energia, em especial no setor de transporte.

Cada vez mais a sociedade vem buscando alternativas para substituir os combustíveis fósseis. Esta busca deu-se inicialmente pela crise do petróleo nos anos 70, onde o Brasil teve posição de destaque com a inserção do álcool na matriz energética brasileira. Na segunda metade dos anos 80, iniciou-se uma conscientização em larga escala pelos problemas associados à poluição, em especial pela poluição do ar nas grandes cidades. Estes problemas, em conjunto com os altos preços dos derivados do petróleo, fatores políticos e geográficos, levaram diversos países a otimizar seus meios de transporte de modo a economizar mais combustível e conseqüentemente emitir menos poluentes. Entretanto a redução das emissões veio acompanhada de um aumento expressivo da frota, o que no somatório geral leva a um inventário de emissão semelhante ao início dos anos 80.

A contribuição dos automóveis para a poluição do ar é muito elevada para as regiões metropolitanas, chegando a 77% para o Rio de Janeiro (FEEMA, 2004). Para a cidade de São Paulo este número está na casa dos 95% (CETESB, 2006) e para Porto Alegre estima-se um número superior a 98% (MELCHIORI et al., 1997). Um estudo detalhado de Faiz et al. (1995) mostra a contribuição da poluição veicular para as principais cidades do mundo, onde a poluição veicular é majoritária na Cidade do México, em Santiago e em Caracas.

Apesar da frota movida a diesel representar apenas 5,9% do quantitativo de veículos (DENATRAN, 2006), estes veículos trafegam distâncias maiores (167 km dia^{-1}) que os veículos leves (36.7 km dia^{-1}) segundo Martins et al. (2006), representando 44% do combustível consumido no Brasil (ANP, 2006).

O enxofre é um composto presente naturalmente no petróleo e seus derivados, principalmente nas frações pesadas e médias, como é o caso do diesel. Enquanto o número de compostos de enxofre na nafta é mais controlado, o número de compostos de enxofre na fração média do petróleo (9 a 20 carbonos) é elevado. Durante

a combustão diversos compostos de enxofre são emitidos para a atmosfera, como sulfetos, óxidos de enxofre, tiofenos, mercaptanas e outros (Du et al., 2004). A formação de compostos reduzidos de enxofre envolve mecanismos complexos de ruptura de ligações, oxidações, abstração de hidrogênio e outros.

A introdução do biodiesel pode levar a alterações nestes complexos fenômenos em função das alterações nas propriedades físicas da mistura diesel/biodiesel, como densidade, viscosidade, tensão superficial, ponto de fulgor e índice de cetanas.

Diante do exposto faz-se necessário um conhecimento das espécies de enxofre contidas no diesel metropolitano e nas misturas em diferentes proporções com biodiesel de diferentes origens.

Material e Métodos

O trabalho teve como base de desenvolvimento a metodologia ASTM D5623, que é usualmente empregada para a determinação de compostos de enxofre na fração leve do petróleo (naftas).

A técnica empregada foi a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) e utilizou-se inicialmente um cromatógrafo Agilent modelo 6890 equipado com detector de ionização por chama (DIC) e uma coluna HP-1 (30m x 0,32 mm x 4,0 μm). O uso inicial da CGAR empregando-se o DIC fez-se necessário por ser um detector universal e possibilitou o ajuste das condições operacionais de modo a obter uma boa separação dos componentes do diesel, tantos os predominantes hidrocarbonetos, como os compostos de enxofre. Uma vez ajustado o método procede-se a utilização do uso do detector de quimiluminescência de enxofre (SCD 355 da Sievers).

As condições ajustadas para a CGAR foi uma injeção de 1 μL com divisão de amostra de 1:10 a 275°C e pressão de 20 psi de Hélio 5.0, DIC a 300°C e uma programação de temperatura do forno iniciando a 40°C, mantida por 3 min., seguido de rampa de aquecimento de 15°C min^{-1} até 280°C, então mantida por 20 min.

Resultados e Discussões

Foram injetadas inicialmente amostras de diesel puro e os resultados tanto para o DIC e SCD estão apresentados na forma de cromatogramas na Figura 1.

Numa segunda etapa procedeu-se a inje-

ção do biodiesel puro de diferentes espécies (algodão, palma, girassol, soja) e na Figura 2 estão exibidos cromatogramas de uma amostra de biodiesel puro de girassol no DIC e SCD.

Em seguida foram feitas misturas de biodiesel no diesel nas proporções de 2, 5, 10, 20, 25 e 50% m/m.

Numa terceira etapa foram injetadas amostras de diesel e biodiesel B2, B5, B10 e B20, sendo apresentados na Figura 3 apenas os cromatogramas sobrepostos para o biodiesel de girassol como exemplo.

Para melhor visualização da redução da concentração de cada composto sulfurado, a Figura 4 mostra um pico ampliado, onde de cima para baixo estão sobrepostas as injeções do diesel puro até B50.

Finalmente a identificação de cada grupo de compostos de enxofre no cromatograma foi realizada como mostra a Figura 5 e a identificação individual dos picos está aguardando a chegada de padrões.

As principais espécies identificadas estão na Tabela 1, assim como as reduções percentuais de cada espécie nas misturas com biodiesel, sendo apenas apresentados como exemplificação os resultados do biodiesel de girassol.

Conclusões

Os resultados indicaram que a partir das misturas B20 a redução da concentração de compostos sulfurados nas misturas de biodiesel/diesel fica mais evidente.

Estudos estão sendo conduzidos para verificar a influência da mistura do biodiesel nas emissões em testes com motores. Por apresentar propriedades físicas diferentes do diesel, como densidade, viscosidade, tensão superficial, entre outras, certamente o processo de atomização é alterado e as emissões de compostos de

enxofre serão alteradas.

Outros compostos de enxofre estão sendo identificados, como as mercaptanas e sulfetos.

Referências Bibliográficas

1. ANP (National Petroleum Agency), 2006. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Vendas_de_Combustiveis_m3.xls> Acesso em: maio 2008.
2. DENATRAN, 2006. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/estatisticas.htm>> Acesso em: maio 2008.
3. CETESB, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2005. São Paulo, Brasil, 2006.
4. Du, H., Ring, Z., Briker, Y., Arboleda, P., 2004. Prediction of gas chromatography retention times and indices of sulfur compounds in light cycle oil. *Catalysis Today* 98, 217-225.
5. FAIZ, A.; GAUTAM, S.; BURKI, E. Air pollution from motor vehicles: issues and option for Latin American countries. *The Science of the Total Environment* 169, 303-310, 1995.
6. FEEMA, Inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
7. MELCHIORS, D. L.; DALÁVIA, D.; VILANOVA, L. C. Estimativa de emissões por fontes móveis para a região metropolitana de Porto Alegre. PETROBRAS, REFAP, Canoas, RS, Novembro de 1997.
8. ASTM D-5623-94 (REAPPROVED 1999). Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection. American Society for Testing and Materials.

Tabela 1. Identificação dos compostos presentes nas misturas diesel com biodiesel de girassol e suas respectivas reduções % em relação ao diesel puro antes da queima no motor.

Composto	t _R	B2	B5	B10	B20	B25	B50
BENZOTIOFENO (BT)	15,64	-68,66	100,00	9,23	100,00	-23,97	100,00
C1-BTs	16,35	8,08	-0,77	-7,97	4,05	1,13	33,67
C2-BTs	16,51	-9,99	-21,25	-13,02	1,32	4,72	34,10
C3-BTs +	15,64	-43,10	-39,23	-28,87	-3,50	3,94	30,83
DIBENZOTIOFENO (DBT)	18,51	-49,27	-27,18	18,79	35,45	36,51	61,32
C1-DBTs	19,29	-54,32	-33,63	-15,45	5,99	10,97	37,10
C2-DBTs	19,44	-41,77	-23,22	-8,04	10,80	14,90	42,55
C3-DBTs +	19,65	-150,93	-100,28	-55,58	-19,00	-9,62	20,67

Figura 1. Cromatogramas de amostra de diesel metropolitano puro no DIC e SCD.

Figura 2. Cromatogramas de amostra de biodiesel de girassol puro no DIC e SCD.

Figura 3. Cromatogramas da misturas de B2, B5, B10, B20, B25 e B50 de biodiesel de girassol no SCD.

Figura 4. Pico 10 ampliado das misturas de B2, B5, B10, B20, B25 e B50 de biodiesel de girassol no SCD.

Figura 5. Identificação dos grupos de compostos de enxofre presentes no diesel.