



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Antonio Fernandez Prada Junior

**Avaliação da qualidade de ignição para utilização de petróleos pesados e
asfálticos como combustíveis marítimos**

Rio de Janeiro
2007

Antonio Fernandez Prada Junior

Avaliação da qualidade de ignição para utilização de petróleos pesados e asfálticos como combustíveis marítimos

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo
Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto

Rio de Janeiro
2007

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

P896 Prada Junior, Antonio Fernandez.
Avaliação da qualidade de ignição para utilização de petróleo
pesados e asfálticos como combustíveis marítimos. / Antonio
Fernandez Prada Junior. – 2007.
102 f

Orientador: Marco Antonio Gaya de Figueiredo.
Orientador: Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto de Química.

1. Óleo combustível – Teses. 2. Petróleo - Derivados - Teses 3.
Petróleo como combustível – Teses. I. Figueiredo, Marco Antonio
Gaya de. II. Pinto, Ricardo Rodrigues da Cunha. III. Universidade
do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 665.637

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
tese.

Assinatura

Data

Antonio Fernandez Prada Junior

Avaliação da qualidade de ignição para utilização de petróleos pesados e asfálticos como combustíveis marítimos

Aprovado em 29 de agosto de 2007

Banca Examinadora

Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo (Orientador)
Instituto de Química da UERJ

Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto (Orientador)
Petrobrás

Dr. Celso Ricardo Denser Pamboukian
Petrobrás

Prof. Dr. Marco Antonio Farah
Instituto de Química - UERJ

Prof. DR. Luis Fernando Figueira da Silva
PUC - RJ

Rio de Janeiro
2007

Esta Dissertação é dedicada à minha mãe e ao meu pai. A eles devo minha formação como pessoa, os princípios de integridade de caráter, de honestidade e de responsabilidade nos meus atos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, sempre presente.

Aos meus pais, Antonio e Maria do Carmo, e minha irmã Melissa, pelo apoio constante em todos os momentos.

À minha noiva Ana Claudia, fonte de inspiração e pela compreensão e incentivo durante todo o período do mestrado.

Às amigas Regina, Assunção e Vera, pela amizade, carinho e zelo inestimáveis.

Aos amigos da Gerência de Combustíveis do CENPES, em especial ao Felipe, Mirres, Rangel e Rogério, pelo auxílio técnico sem o qual não seria possível este trabalho.

Ao Juarez, Taborda, Ângelo, Rafael, Pampuch, Lílian, e demais colegas da PETROBRAS, por todo o suporte técnico.

Aos amigos Alander, Alchorne, André, Celso, Clara, Cláudio, Edimilson, Fábio, Fernanda, Helineia, Kátia, Luciano, Marcelo, Mauro, Roberta, Roberto, Silmara, Tiago e Vera, pelo precioso incentivo e fundamental troca de idéias.

Aos colegas de Mestrado Ana Luiza, Angélica, Beth, Bruna, Danielle, Faustino, Juarez, Omena e Zilacleide, pelos grandes e inesquecíveis momentos em sala de aula.

Este trabalho não teria sido possível sem a especial colaboração destes.

EPÍGRAFE

*"O homem sábio se preserva hoje para o
amanhã e não arrisca tudo em um dia"*
Miguel de Cervantes (1557-1616)

RESUMO

PRADA JUNIOR, Antonio Fernandez *Avaliação da qualidade de ignição para utilização de petróleo pesado e asfáltico como combustíveis marítimos*. 2007. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2007.

As correntes pesadas do refino de petróleo podem ser utilizadas para a produção de óleos combustíveis para uso industrial ou marítimo, sendo esse último conhecido como óleo *bunker*. Para tal, é necessária a diluição dessas correntes pesadas com frações de refino mais leves para ajuste da viscosidade. Enquanto o uso industrial do óleo combustível vem sendo significativamente reduzido em função de restrições ambientais, o mercado de óleo *bunker* apresenta crescimento importante face a expansão do comércio marítimo mundial. No Brasil, há um aumento da produção de petróleos pesados, extrapesados e asfálticos, que exigem complexos esquemas de refino para a sua conversão em frações mais leves. Dessa forma, ocorre uma redução da quantidade de correntes disponíveis para a produção de *bunker*, além da variação da qualidade das correntes usadas na sua formulação.

Esta dissertação avalia a utilização de petróleos pesados e asfálticos na produção de *bunker*, sem a necessidade do processamento tradicional em refinarias de petróleo. A comparação da qualidade de ignição e de combustão da nova formulação deste produto com o combustível marítimo preparado a partir de correntes residuais é realizada por duas metodologias diferentes. Após a realização de um pré-tratamento, a mistura formulada a partir dos cortes dos petróleos apresenta melhor desempenho que os combustíveis formulados com as correntes residuais. Além disso, este trabalho compara o efeito de diferentes diluentes e a contribuição da corrente pesada utilizada na qualidade de ignição e de combustão do produto.

Palavras-chave: Combustível marítimo. Petróleo. Qualidade de ignição.

ABSTRACT

Heavy streams from crude oil refining can be used to prepare fuel oils for industrial or maritime purposes, the latter known as bunker fuel. In order to prepare them, it is necessary to set viscosity to its appropriate value by dilution with lighter fractions from petroleum refining. While industrial usage of fuel oils is decreasing significantly due to environmental restrictions, the bunker fuel market shows an important increasing face to the growing in world maritime trading. Production of heavy, extra heavy and asphaltic crude oils in Brazil is rising and more complex refining process are required to convert them into lighter petroleum products. Because of that, the amount and the quality of available streams to prepare bunker fuel are decreasing.

The present dissertation evaluates the feasibility of using heavy and asphaltic crude oils to prepare bunker fuel without traditional processing into petroleum refineries. The comparison of ignition and combustion quality considering the bunker fuel prepared from residual streams are made considering two different methodologies. After pre-treating the crude oils to prepare bunker fuels, that mixture shows a better ignition and combustion performance than those prepared with residual streams. Finally, this study compares the effect of different diluent streams and the heavy fraction contribution to product's ignition and combustion quality.

Keywords: Crude oil. Ignition quality. Marine fuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Exemplo de alcano típico – n-butano.....	5
Figura 2.2 – Exemplo de naftênico típico – ciclohexano.....	6
Figura 2.3 – Exemplo de aromático típico – benzeno.....	6
Figura 2.4 – Exemplo de molécula de asfalteno.....	7
Figura 2.5- Exemplo de composto sulfurado – etil mercaptana.....	9
Figura 2.6 – Esquema simplificado de uma torre de destilação atmosférica.....	11
Figura 2.7 – Torre de destilação a vácuo..	12
Figura 2.8 – Diagrama de blocos do processo de FCC.....	13
Figura 2.9 – Fracionadora principal do FCC.....	14
Figura 2.10 – Seleção de solventes para o processo de desasfaltação.....	16
Figura 2.11 – Esquema simplificado do processo de Desasfaltação.....	16
Figura 2.12 – Esquema simplificado da produção do óleo <i>bunker</i> a partir do RV.....	19
Figura 2.13 – Esquema simplificado da produção do óleo <i>bunker</i> a partir do RASF.....	19
Figura 2.14 – Esquema simplificado da produção do óleo <i>bunker</i> nos terminais.....	19
Figura 3.1 – Equipamento FIA.....	44
Figura 3.2 – Representação gráfica do atraso de ignição (AI) e do início da combustão principal (ICP) obtidas no <i>Fuel Ignition Analyzer</i>	46
Figura 3.3 - Representação gráfica da taxa de liberação de calor (ROHR) obtidas no <i>Fuel Ignition Analyzer</i>	46
Figura 3.4 - Representação gráfica do número de cetano FIA (FIA CN) obtido no <i>Fuel Ignition Analyzer</i>	46
Figura 4.1 – Foto do viscosímetro.....	54
Figura 4.2 – Foto do densímetro digital.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação dos petróleos segundo a densidade.....	9
Tabela 2.2 - Nomenclatura adotada para os combustíveis marítimos por algumas das companhias produtoras.....	21
Tabela 2.3 - Especificação dos combustíveis marítimos destilados segundo a norma ISO 8217.....	22
Tabela 2.4 - Especificação dos combustíveis marítimos residuais segundo a norma ISO 8217.....	23
Tabela 3.1 – Proposta de Classificação de amostras de combustíveis marítimos segundo o número de cetano FIA (FIA CN).....	47
Tabela 4.1 - Características dos petróleos em estudo (densidade, viscosidade, acidez total e teor de enxofre).....	48
Tabela 4.2 - Características das correntes pesadas em estudo (densidade e viscosidade)...	49
Tabela 4.3 - Características dos diluentes (densidade e viscosidade).....	49
Tabela 4.4 - Especificação dos MF 180 e MF 380 produzidos pela Petrobras (MEP).....	51
Tabela 4.5 - Composição volumétrica (%v/v) das misturas experimentais de óleo bunker.	52
Tabela 4.6 - Propriedades determinadas em laboratório para as misturas experimentais de óleo bunker.....	53
Tabela 5.1 - Propriedades das misturas experimentais de combustíveis marítimos.....	59
Tabela 5.2 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com o RV.....	60
Tabela 5.3 - Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas produzidas com o RV.....	60
Tabela 5.4 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com RASF....	63
Tabela 5.5 - Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas produzidas com RASF.....	63
Tabela 5.6 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com o corte do petróleo 1.....	65
Tabela 5.7 - Parâmetros de qualidade de ignição e combustão para as misturas com o corte do petróleo 1.....	65
Tabela 5.8 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com o corte do petróleo 2.....	67

Tabela 5.9 - Parâmetros de qualidade de ignição e combustão para as misturas com o corte do petróleo 2.....	67
Tabela 5.10 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com o corte do petróleo 3.....	69
Tabela 5.11 - Parâmetros de qualidade de ignição e combustão para as misturas com o corte do petróleo 3.....	69
Tabela 5.12 - Composição, viscosidade e densidade das misturas com RV e RASF.....	71
Tabela 5.13 - Parâmetros de qualidade de ignição e combustão para as misturas com RV e com RASF.....	71
Tabela 5.14 - Composição, viscosidade e densidade das misturas classificadas como MF 180.....	75
Tabela 5.15 - Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas classificadas como MF180.....	75
Tabela 5.16 - Composição, viscosidade e densidade das misturas classificadas como MF 380.....	78
Tabela 5.17 - Parâmetros de qualidade de ignição e combustão para as misturas de MF380.....	78

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1 Petróleo	17
1.1.1 <u>Classificação do petróleo em função do tipo de hidrocarboneto presente...</u>	17
1.1.2 <u>Classificação do petróleo em função da volatilidade</u>	20
1.1.3 <u>Classificação do petróleo em função da densidade</u>	21
1.1.4 <u>Classificação do petróleo em função do teor de enxofre</u>	22
1.2. Processos de refino	23
1.2.1 <u>Destilação</u>	24
1.2.2. <u>Craqueamento catalítico</u>	26
1.2.3. <u>Desasfaltação a propano</u>	28
1.3 Óleo combustível marítimo - <i>bunker</i>	30
1.3.1 <u>Formulação do <i>bunker</i></u>	31
1.3.2 <u>Classificação dos combustíveis marítimos</u>	33
1.3.3. <u>Especificação dos óleos combustíveis marítimos</u>	34
1.3.3.1 Massa Específica.....	37
1.3.3.2 Viscosidade.....	37
1.3.3.3 Ponto de fulgor.....	38
1.3.3.4 Qualidade de Ignição.....	38
1.3.3.5 Teor de Enxofre.....	39
1.3.3.6 Teor de água.....	39
1.3.3.7 Metais.....	40
1.3.3.8 Resíduo de carbono.....	41
1.3.3.9 Teor de óleo lubrificante usado.....	41

1.3.4. <u>Usos do óleo bunker</u>	42
1.3.4.1 Motor diesel.....	42
1.3.4.2 Limitação no uso do óleo bunker devido ao teor de enxofre.....	44
1.4 Qualidade de ignição do óleo bunker	45
2 METODOLOGIA PARA MEDIÇÃO E ESTIMATIVA DA QUALIDADE DE IGNIÇÃO E DE COMBUSTÃO	51
2.1 Calculated Carbon Aromaticity Index (CCAI)	54
2.2 Fuel Ignition Analyzer (FIA)	56
3. MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 Correntes pesadas e diluentes	61
3.2 Preparação das amostras de óleo bunker	62
3.3 Análise das propriedades das correntes e amostras	67
3.3.1 <u>Viscosidade cinemática (ASTM D445)</u>	67
3.3.2 <u>Densidade/Massa específica (ASTM D4052)</u>	68
3.3.3 <u>Qualidade de ignição e de combustão</u>	69
4. RESULTADOS	71
4.1 Avaliação da influência da corrente pesada na qualidade de ignição da mistura	73
4.1.1 <u>Avaliação das amostras preparadas com resíduo de vácuo (RV)</u>	73
4.1.2 <u>Avaliação das amostras preparadas com resíduo asfáltico (RASf)</u>	76
4.1.3 <u>Avaliação das amostras preparadas com o corte do petróleo 1</u>	78
4.1.4 <u>Avaliação das amostras preparadas com o corte do petróleo 2</u>	80
4.1.5 <u>Avaliação das amostras preparadas com o corte do petróleo 3</u>	82
4.2 Efeito dos diluentes na qualidade de ignição da mistura	83
4.3 Avaliação da qualidade de ignição e de combustão das amostras classificadas como MF 180	86
4.4 Avaliação da qualidade de ignição e de combustão das amostras classificadas como MF 380	90

5. CONCLUSÕES.....	93
6. RECOMENDAÇÕES.....	95
REFERÊNCIAS	96

INTRODUÇÃO

Em sua maioria, os petróleos descobertos no Brasil, nos últimos 10 anos, apresentam elevada densidade, sendo classificados como petróleos pesados, extrapesados e alguns asfálticos. Uma característica positiva encontrada nos petróleos nacionais é o seu baixo teor de enxofre. Essa propriedade permite a obtenção, com baixo grau de refino, de produtos derivados também com baixos teores de enxofre, ou seja, geradores de pequenas emissões de poluentes para a atmosfera.

Os petróleos mais pesados tendem a apresentar menor rendimento, por destilação, em derivados leves e de maior interesse, como a gasolina e o óleo diesel, por exemplo. As frações mais pesadas, como o resíduo da destilação, podem ser utilizadas como óleos combustíveis para uso industrial ou combustíveis marítimos, derivado de baixo valor comercial, ou como carga para processos de conversão, de forma a aumentar o rendimento em derivados leves. Para sua utilização como óleos combustíveis industriais ou combustíveis marítimos, as correntes pesadas são misturadas com correntes mais leves, chamadas diluentes e que também são produzidas nas refinarias, como óleo diesel, querosene ou frações intermediárias do refino de petróleo.

O consumo dos óleos combustíveis para uso industrial vem apresentando uma queda significativa, principalmente, devido à sua substituição pelo gás natural. Com isso, mais uma situação se apresenta para ser resolvida: qual o destino que será dado ao excesso das correntes residuais dos processos de refino? Existem outras aplicações nas quais elas possam agregar valor?

Por outro lado, o mesmo comportamento de mercado não é observado para os combustíveis marítimos. Estes são usados nos motores destinados a dar propulsão aos navios de grande porte. O desenvolvimento de novas tecnologias e conceitos de motores possibilita que um mesmo combustível marítimo, chamado de *bunker*, seja usado tanto no motor que gera energia, como no motor que propulsiona o navio. Assim, ocorre um aumento do consumo de frações pesadas de petróleo destinadas à produção de combustíveis marítimos e uma preocupação com a qualidade que os combustíveis marítimos devem possuir para garantir a sua utilização adequada nos dois tipos de motores diesel de navios.

Entretanto, os avanços tecnológicos nos processos de refino, no sentido de extrair do petróleo os produtos de maior valor agregado, reduzirão a quantidade das correntes residuais obtidas. Como consequência, essas correntes tenderão a apresentar qualidade inferior às existentes atualmente. Fatores como o tipo e as propriedades das correntes disponíveis terão

um forte impacto para a formulação dos óleos combustíveis industriais e marítimos, podendo representar uma perda considerável na qualidade do produto, principalmente em sua viscosidade, densidade, ponto de fulgor e qualidade de ignição e de combustão.

Para o atendimento adequado ao mercado de combustíveis marítimos, torna-se então importante a identificação de novas correntes para a formulação desses combustíveis e uma avaliação correta da qualidade desses produtos. Uma possibilidade importante para a solução dos problemas levantados é o estudo do uso de petróleos pesados e asfálticos na produção de combustíveis marítimos, reduzindo os problemas decorrentes do seu processamento em unidades de refino tradicionais.

O objetivo desta dissertação de mestrado é avaliar a possibilidade de utilização dos petróleos pesados e asfálticos como combustíveis marítimos, em comparação com matérias primas tradicionais como os resíduos dos processos de destilação e de desasfaltação. Para isso, são avaliadas as principais propriedades físico-químicas de misturas produzidas pelas diferentes correntes pesadas, resíduos e petróleos, e diferentes diluentes. Informações sobre a qualidade de ignição e de combustão são obtidas por duas metodologias distintas. Além disso, avalia-se a influência do diluente utilizado sobre essas propriedades e as metodologias empregadas para a avaliação da qualidade de ignição e de combustão.

No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica com algumas informações teóricas sobre o petróleo e sua classificação, sobre os processos de refino mais importantes para a produção do *bunker*, bem como a obtenção, a utilização e as especificações desse produto.

O Capítulo 3 aborda as informações referentes às metodologias usadas para avaliação da qualidade de ignição dos combustíveis marítimos, enquanto que o Capítulo 4 apresenta os petróleos e correntes utilizadas, o equipamento empregado para a avaliação da qualidade de ignição e de combustão e a matriz de experimentos definida para o estudo.

No Capítulo 5, os resultados são apresentados e discutidos, para que as conclusões do trabalho sejam mostradas no Capítulo 6.

O Capítulo 7 aborda as sugestões de temas para trabalhos futuros, enquanto que no Capítulo 8, estão relacionadas as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento desta dissertação.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo da qualidade de ignição dos combustíveis marítimos preparados a partir de correntes residuais é um assunto relativamente novo, com muitos tópicos de discussão como, por exemplo, a melhor metodologia de avaliação desse parâmetro e a influência de propriedades como o teor de enxofre, entre outras.

O uso de petróleos pesados e asfálticos diretamente como combustível marítimo pode ser considerado como uma inovação. A revisão bibliográfica mostrou que não há relatos de estudos desse tipo na literatura. Considerando os dados disponíveis, é natural que, neste item da dissertação, estejam incluídas informações sobre os tipos de petróleo encontrados e suas características, os processos de refino normalmente utilizados para produção do *bunker* e sobre as características de maior significância para a qualidade do produto.

O Capítulo 2 aborda os seguintes tópicos:

- Petróleo
- Processos de refino envolvidos na produção do *bunker*
- *Bunker*
- Qualidade de ignição dos combustíveis marítimos

1.1 Petróleo

O petróleo é constituído predominantemente por uma mistura de compostos de carbono e hidrogênio, denominados hidrocarbonetos. Também podem ser observadas em sua composição pequenas quantidades de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, além de compostos metálicos. Os hidrocarbonetos estão presentes no petróleo representados por moléculas que contém desde um átomo de carbono até moléculas com 60 ou mais átomos de carbono (FARAH, 2006; JONES e PUJADÓ, 2006; SIMANZHENKOV e IDEM, 2003).

A composição de cada petróleo pode variar significativamente de acordo com sua origem. Mesmo petróleos que pertençam a uma mesma área geológica podem ter sua composição variada devido a diferentes estratificações que tenham ocorrido ao longo das eras geológicas durante sua formação. Os cuidados e requisitos específicos dos processos que estarão envolvidos no manuseio de um determinado petróleo e seu processamento estão diretamente relacionados à complexidade de sua composição (HAGA *et al.*, 2005).

A classificação dos petróleos é muito importante sob diversos aspectos. Com esta informação, além de estimar o perfil de derivados a ser obtido nos processos de refino, é possível inferir o valor de comercialização do petróleo a partir de sua volatilidade (petróleo leve ou pesado), da sua composição (características parafínicas ou aromáticas) e do seu teor de enxofre.

As formas mais usuais de classificação de um petróleo são dadas de acordo com (FARAH, 2006; SZKLO, 2005):

- os tipos de hidrocarbonetos presentes;
- a sua volatilidade;
- a sua densidade e
- o seu teor de enxofre.

1.1.1 Classificação do petróleo em função do tipo de hidrocarboneto presente

Os petróleos podem ser classificados em função da predominância do tipo de hidrocarbonetos em sua composição. Estes compostos de carbono e hidrogênio podem ser divididos em três classes principais, baseado na classificação dada por Speight, de acordo com

a forma com que se apresentam suas cadeias carbônicas (FARAH, 2006; JONES e PUJADÓ, 2006; SIMANZHENKOV e IDEM, 2003; SZKLO, 2005):

- parafínicos;
- naftênicos e
- aromáticos

Cada petróleo contém os três diferentes tipos de hidrocarbonetos, embora o percentual de distribuição deles varie significativamente. Essa variação é devida às diferentes formações geológicas das quais se originam e, portanto, raramente serão observados dois petróleos com as mesmas características (SIMANZHENKOV e IDEM, 2003).

Os hidrocarbonetos parafínicos são compostos de carbono saturados, de cadeia normal ou ramificada, também conhecidos como alcanos (Figura 2.1). São os constituintes majoritários dentre as frações mais leves do petróleo, compreendendo desde o metano (um único átomo de carbono) até compostos com 40 átomos de carbono (FARAH, 2006; JONES e PUJADÓ, 2006; SZKLO, 2005).

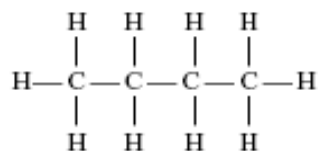


Figura 2.1 – Exemplo de alcano típico – n-butano (JONES e PUJADÓ, 2006).

Os hidrocarbonetos naftênicos (Figura 2.2) são compostos de átomos de carbono saturados que podem conter uma ou mais cadeias cíclicas. Normalmente são encontrados no petróleo na proporção de 20 a 40% em volume, apresentando como estruturas básicas o ciclopentano e o ciclohexano (FARAH, 2006; JONES e PUJADÓ, 2006; SZKLO, 2005).

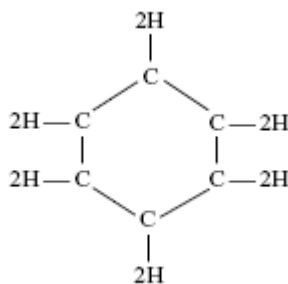


Figura 2.2 – Exemplo de naftênico típico – ciclohexano (JONES e PUJADÓ, 2006).

Os hidrocarbonetos aromáticos (Figura 2.3) são aqueles que contêm de um a cinco anéis benzênicos, com cadeias curtas em sua estrutura. Estes hidrocarbonetos se concentram nas frações mais pesadas do petróleo. Podem ser monoaromáticos ou poliaromáticos ligados de forma isolada, conjugada ou condensada.

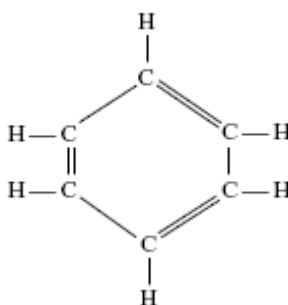


Figura 2.3 – Exemplo de aromático típico – benzeno (JONES e PUJADÓ, 2006).

As resinas e os asfaltenos (Figura 2.4) são compostos de estrutura complexa policíclica aromática ou naftênico-aromática de elevada massa molar, variando desde 500 kg/kmol até valores acima de 50.000 kg/kmol. Apresentam elevada relação carbono/hidrogênio e altos teores de nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais em suas moléculas.

As resinas, quando comparadas com os asfaltenos, apresentam menor grau de associação molecular, menor massa molar e menor relação carbono-hidrogênio. Elas são moléculas instáveis sofrendo decomposição sob a ação do ar e da luz solar. Já os asfaltenos são responsáveis pela formação de depósitos em tanques e tubulações dentro da refinaria e são precursores das reações de formação de coque.

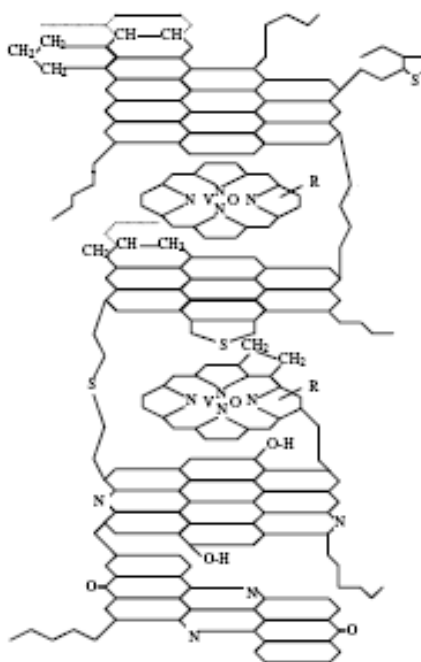


Figura 2.4 – Exemplo de molécula de asfalteno (RANA *et al.*, 2007).

Apesar da variedade quanto ao tipo de hidrocarboneto predominante em sua composição, diversos petróleos brasileiros da Bacia de Campos podem ser classificados como naftênicos. Tal característica confere propriedades muito importantes como, por exemplo, baixa probabilidade de incompatibilidade na mistura entre petróleos de diferentes origens, enquanto que a maior probabilidade é normalmente observada quando petróleos com diferentes características em termos de polaridade (aromáticos com parafínicos, por exemplo) são misturados. Quando essa situação ocorre, os asfaltenos, que estavam dispersos no sistema coloidal, floculam e precipitam. A precipitação dessas moléculas é responsável pelo entupimento das linhas de transferência do petróleo dentro de uma refinaria, depósitos em trocadores de calor, entre outros problemas.

1.1.2 Classificação do petróleo em função da volatilidade

O petróleo é constituído por componentes sólidos e gasosos que estão dispersos na fase líquida, formando uma emulsão coloidal. Por meio de aquecimento, ocorre a sua separação nas frações de hidrocarbonetos, em função da diferença dos pontos de ebulição (FARAH, 2006).

A destilação do petróleo permite, usando os Pontos de Ebulição Verdadeiros (PEV), estimar o rendimento dos derivados. Essa separação pode ocorrer em condições de pressão atmosférica, de acordo com o método ASTM D2892 (ASTM, 2005) ou sub-atmosférica, de acordo com o método ASTM D5236 (ASTM, 2003). O número de frações será determinado pelo grau de complexidade das informações desejado.

A composição dos cortes obtidos deve ser tal que atenda aos diferentes perfis de produção dos derivados. Os critérios para definição das temperaturas dos cortes consideram o planejamento, quais os derivados que se deseja produzir e qual a qualidade que devem apresentar.

A curva PEV é construída a partir dos dados de temperatura e volume recolhido de cada corte. Assim, a partir da estimativa das temperaturas desejadas para o corte podem ser obtidos os rendimentos teóricos esperados para cada derivado. Essa informação é muito útil no caso de comparar petróleos para que sejam selecionados qual ou quais são mais adequados para um dado esquema de refino.

Dessa forma, é possível avaliar o potencial produtivo dos petróleos, em diferentes hipóteses de demanda dos derivados, e selecionar qual será o mais adequado para ser processado no esquema de refino existente.

1.1.3 Classificação do petróleo em função da densidade

Outra forma de classificação adotada para diferenciar os tipos de petróleo é obtida em função da sua densidade, normalmente expressa em grau API. O grau API é uma escala de medida de densidade criada pelo *American Petroleum Institute* para comparar de forma rápida e direta diferentes petróleos. A expressão utilizada para obtenção dessa propriedade é dada pela Equação 1 (FARAH, 2006; JONES e PUJADÓ, 2006; SZKLO, 2005):

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (1)$$

onde:

d = densidade do produto a 15,6°C/15,6°C ou 60°F/60°F

A partir da Equação 1, é verificado que quanto menor a densidade, maior o grau API e mais leve é o petróleo. As faixas para classificação adotadas internacionalmente estão representadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação dos petróleos segundo a densidade (FARAH, 2006).

° API	CLASSIFICAÇÃO
API > 40	EXTRALEVE
40 > API > 33	LEVE
33 > API > 27	MÉDIO
27 > API > 19	PESADO
19 > API > 15	EXTRAPESADO
API < 15	ASFÁLTICO

Os petróleos nacionais são encontrados praticamente em todas as faixas citadas acima. Entretanto, a maioria das descobertas de campos petrolíferos no Brasil, nos últimos 10 anos, permite classificar os petróleos como pesados, extrapesados e alguns como asfálticos. Essa característica se traduz em grandes volumes de resíduos durante o processamento do petróleo, necessitando de um maior grau de complexidade de equipamentos e processos dentro da refinaria para transformá-los em produtos mais nobres.

1.1.4 Classificação do petróleo em função do teor de enxofre

Depois do carbono e do hidrogênio, o enxofre é o átomo mais abundante no petróleo. Os teores de enxofre nos petróleos podem chegar até 5% em massa. As formas mais comuns de ocorrência do enxofre no petróleo são: as mercaptans, os sulfetos, os polissulfetos, o ácido sulfídrico, os benzotiofenos e seus derivados (Figura 2.5).

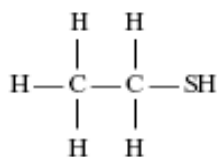


Figura 2.5 - Exemplo de composto sulfurado – etil mercaptana (JONES e PUJADÓ, 2006).

Uma das classificações mais importantes do petróleo é dada pelo seu teor de enxofre, podendo ser do tipo alto ou baixo. Ele é considerado de baixo teor de enxofre, ou BTE, quando o teor for menor que 1% em massa (FARAH, 2006; SZKLO, 2005).

Os compostos de enxofre, como o ácido sulfídrico (H_2S), são alguns dos responsáveis pela corrosividade do petróleo e seus derivados. Além disso, provocam o envenenamento dos catalisadores de processo e sua combustão produz gases poluentes à atmosfera, como o SO_2 e o SO_3 (FARAH, 2006).

Os petróleos nacionais, em sua maioria, podem ser classificados como pertencentes à classe de baixo teor de enxofre. Essa característica é muito importante e vantajosa não só para o petróleo, mas também para todos os derivados de petróleo, em especial o óleo *bunker*, principalmente quanto ao aspecto de emissões atmosféricas. Quanto menor o teor de enxofre, mais valorizado é o produto no mercado, seja ele um petróleo ou seu derivado, em função da menor necessidade de tratamento para atendimento às exigências ambientais.

1.2. Processos de refino

O perfil dos derivados que podem ser obtidos no processo de destilação, aliado às características das demais unidades das refinarias e de seus mercados-alvo, são os principais parâmetros que definirão o tipo de petróleo a ser adquirido.

Assim, por exemplo, os petróleos leves, que no processo de destilação originam uma maior quantidade de gás liquefeito de petróleo (GLP) e naftas, são muito utilizados em refinarias com vocações petroquímicas ou com esquema de refino mais simples. Já os petróleos que geram grandes volumes de óleo diesel são muito utilizados em refinarias cujo mercado-alvo desse derivado é elevado. Por outro lado, os petróleos pesados, que resultam em grandes quantidades de produtos pesados, como o óleo combustível, são destinados para refinarias mais complexas, que possuem grande capacidade de conversão. Isso possibilita sua transformação, quando desejada, em gasolina e óleo diesel.

Apesar das diferentes características dos petróleos, é possível obter, a partir dos processos de refino, todos os derivados de petróleo e também as correntes que irão compor o *bunker*. Os principais processos envolvidos na produção dos combustíveis marítimos são: a destilação atmosférica e a vácuo, o craqueamento catalítico e a desasfaltação a propano.

1.2.1 Destilação

Em uma refinaria de petróleo, a destilação é o primeiro processo para a produção de derivados. Ela consiste na separação física das frações do petróleo por meio de vaporizações e condensações sucessivas devido à diferença de volatilidade entre os derivados (ABADIE, 2003; ÍNDIO do BRASIL, 2003; JONES e PUJADÓ, 2006; SZKLO, 2005).

Pressão próxima a atmosférica e temperaturas superiores a 400°C conduzem a reações indesejáveis de craqueamento dos hidrocarbonetos presentes no petróleo. Por este motivo, normalmente são usadas duas torres em seqüência que operam em dois níveis de pressão diferentes (ÍNDIO do BRASIL, 2003; JONES e PUJADÓ, 2006; SZKLO, 2005).

A primeira etapa da destilação ocorre em um equipamento que opera à pressão próxima da atmosférica. Ao longo da torre de destilação atmosférica ocorrem diversas transferências de massa entre a fase líquida, que flui do topo para o fundo da torre, e a fase vapor, que flui em sentido contrário.

A Figura 2.6 apresenta o esquema simplificado de uma torre de destilação atmosférica, a partir da qual podem ser obtidas as seguintes frações do petróleo:

- mistura de nafta leve e GLP, obtida no topo;
- frações de nafta, de querosene e de gasóleo atmosférico leve e pesado (frações com faixa de destilação do óleo diesel), obtidas nas saídas laterais da torre; e
- resíduo atmosférico (RAT), nome dado ao produto de fundo da torre.

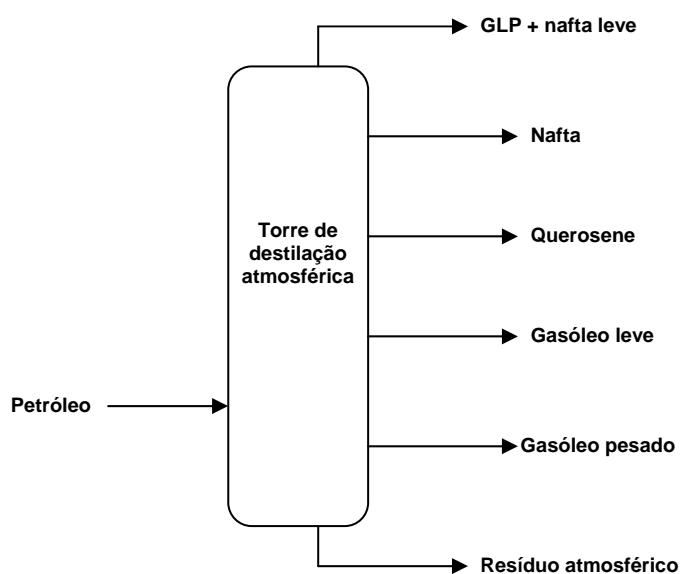


Figura 2.6 – Esquema simplificado de uma torre de destilação atmosférica.

Os produtos retirados, com exceção do RAT, são todos direcionados para tratamento, onde suas propriedades são ajustadas conforme previsto na legislação. Dentre as correntes produzidas na Unidade de Destilação Atmosférica que podem ser utilizadas como diluente do óleo *bunker*, são citadas as frações de querosene e de gasóleo atmosférico leve e pesado.

A destilação do resíduo atmosférico, sem que haja o craqueamento significativo das moléculas que o compõem, só é possível em pressões inferiores à atmosférica. Dessa forma, o RAT é a carga da torre de destilação a vácuo, onde a pressão é sub-atmosférica, o que possibilita a separação por destilação das frações pesadas em temperatura inferior ao ponto de ebulição normal dos componentes.

As correntes oriundas desse processo, cuja torre de destilação está representada na Figura 2.7, são:

- pelo topo da torre: vapor d'água e nafta não condensada;
- nas saídas laterais da torre: o gasóleo leve de vácuo (GOL) e o gasóleo pesado de vácuo (GOP), que se constituem em cargas do processo de craqueamento catalítico; e
- pelo fundo da torre: o resíduo de vácuo (RV), que pode ser utilizado como carga para os processos de desasfaltação a propano e coqueamento retardado ou para a produção do óleo combustível industrial e marítimo.

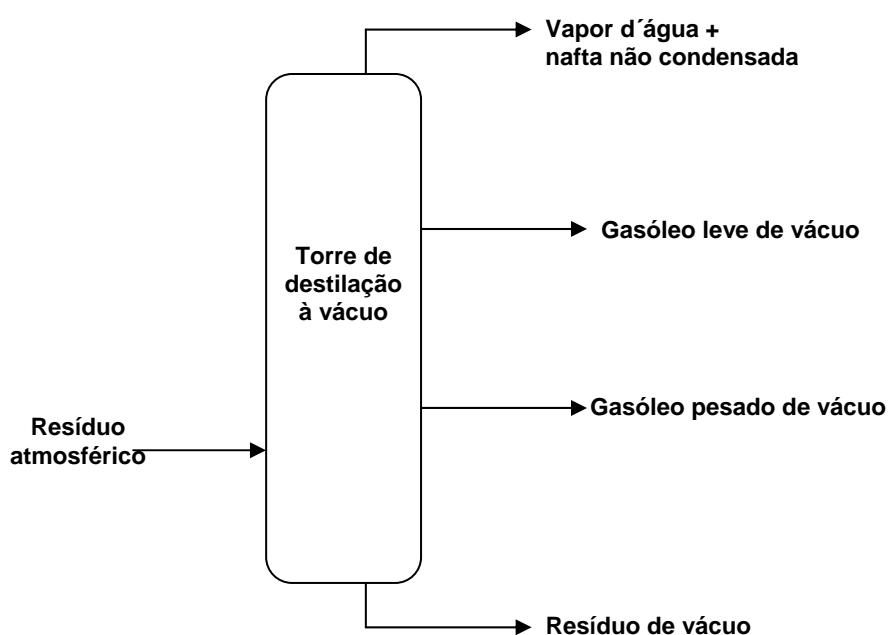


Figura 2.7 – Torre de destilação a vácuo.

Neste processo, é importante ressaltar a existência de correntes normalmente usadas na preparação do *bunker* nas refinarias de petróleo: o RV, principal componente da parte residual, e os gasóleos de vácuo que exercem a função de diluentes para acerto de viscosidade.

1.2.2. Craqueamento catalítico

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking - FCC*) é um dos processos que mais contribui com correntes de diluentes para a produção dos combustíveis marítimos. Seu princípio de operação está baseado na ruptura das moléculas da carga (resíduos e gasóleos), mediante a ação de um catalisador a base de alumino-silicatos, em alta temperatura.

A carga utilizada no FCC pode ser tanto o RAT quanto o gasóleo de vácuo, dependendo da disponibilidade de correntes e do arranjo da refinaria. Como produtos, são obtidos: gás combustível (composto principalmente por metano e etano), GLP, nafta, gasóleo e uma corrente mais pesada rica em compostos aromáticos. Os rendimentos nos produtos irão variar de acordo com a seletividade do catalisador e com as condições operacionais, mas os produtos majoritários são o GLP e a nafta (ABADIE, 2003).

As principais seções que compreendem o processo de FCC são (ABADIE, 2003): pré-aquecimento da carga, conversão (conjunto reator-regenerador), fracionamento dos produtos, recuperação de gases, recuperação de calor e tratamentos das correntes, conforme pode ser observado no diagrama de blocos simplificado da Figura 2.8.

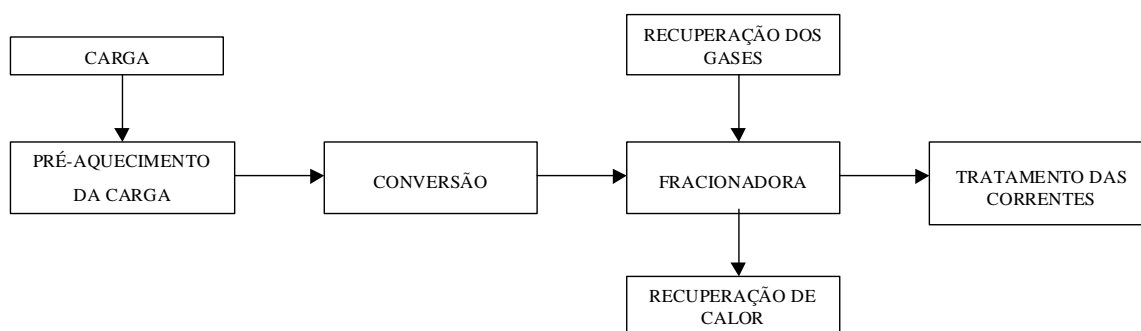


Figura 2.8 – Diagrama de blocos do processo de FCC.

O processo se inicia com o craqueamento catalítico da carga, a uma temperatura de aproximadamente 550°C, em fluxo ascendente juntamente com o catalisador em um reator tubular, também chamado de *riser*.

Ao final do reator catalítico tubular, os produtos do craqueamento são separados da massa de catalisador, seguindo para a fracionadora principal. O catalisador, recoberto por coque, passa por retificação com vapor d'água visando recuperar os hidrocarbonetos retidos em sua estrutura. O coque depositado é, então, queimado para que o catalisador possa ser reutilizado, e para gerar a energia necessária ao processo.

Na fracionadora principal, conforme pode ser observado na Figura 2.9, ocorre uma nova separação por destilação, obtendo como principais produtos:

- pelo topo: gás combustível (GC) e GLP, além da nafta craqueada;
- retiradas laterais de nafta pesada e de um gasóleo chamado de óleo leve de ciclo ou *light cycle oil* (LCO);
- pelo fundo: óleo pesado de craqueamento. Caso exista um sistema de separação de sólidos, o produto de fundo será o óleo decantado ou óleo clarificado.

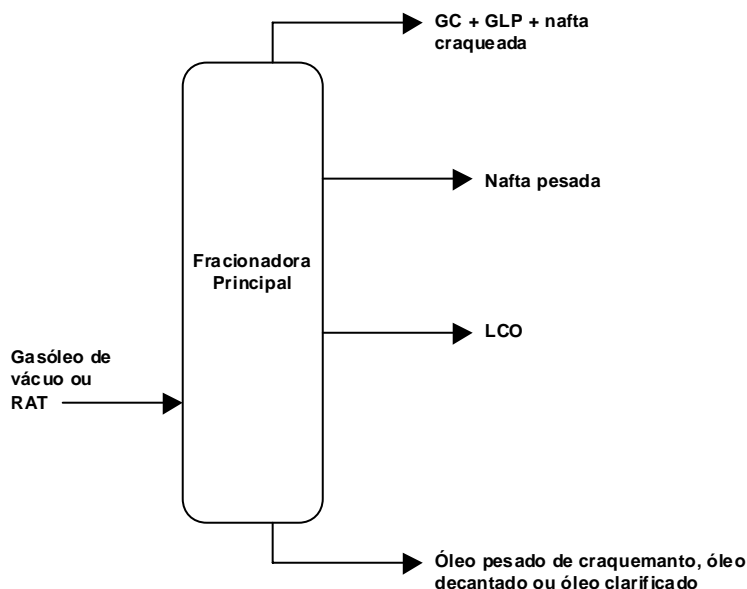


Figura 2.9 – Fracionadora principal do FCC.

Os gases do topo da fracionadora principal seguem para as absorvedoras, primária e secundária, que visam otimizar a recuperação de frações de nafta pesada que possam ter sido

arrastadas pelos gases. O destino dos gases, após tratamento, é a alimentação do sistema de gás combustível da refinaria.

As retiradas de nafta deverão ser tratadas para a remoção de contaminantes, de forma a atingir a qualidade necessária para sua utilização na produção de gasolina.

O LCO é um dos produtos do FCC que apresenta mais opções de uso, como por exemplo (ABADIE, 2003):

- ser adicionado ao óleo diesel após sofrer hidrotatamento;
- ser armazenado para servir como diluente para os combustíveis marítimos e para o óleo combustível; ou
- ser usado como óleo para o sistema de selagem de bombas.

O produto de fundo pode ser armazenado em tanque para queima na refinaria ou servir de diluente da carga da Unidade de Desasfaltação a Propano. Quando existem os sistemas de decantação, o óleo decantado ou o óleo clarificado podem ser aproveitados como matéria-prima para a produção de resíduo aromático (RARO) ou como corrente de diluição para os óleos combustíveis marítimos.

1.2.3. Desasfaltação a propano

A desasfaltação a propano é um processo de extração utilizado para remover asfaltenos de correntes para produção de óleos básicos lubrificantes, para produção de asfaltos comerciais ou ainda para preparar cargas para a Unidade de Craqueamento Catalítico (ABADIE, 2003).

A carga mais largamente utilizada é o resíduo de vácuo (RV), podendo também ser usado o gasóleo pesado de vácuo ou o resíduo atmosférico (RAT), dependendo da disponibilidade de correntes e da relação custo-benefício dentro da refinaria (ABADIE, 2003; RANA *et al.*, 2007; SIMANZHENKOV e IDEM, 2003).

Hidrocarbonetos parafínicos de baixa massa molar são capazes de solubilizar as cadeias parafínicas que estão presentes no resíduo de vácuo fazendo com que as resinas e os asfaltenos precipitem. Na Figura 2.10 é apresentado um diagrama comparando o poder de solvência dos hidrocarbonetos parafínicos leves e sua seletividade.

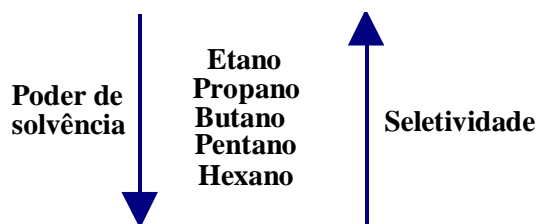


Figura 2.10 – Seleção de solventes para o processo de desasfaltação.

Dentre os solventes de baixa massa molar, o propano normalmente é o escolhido porque apresenta uma excelente solvência aliada a uma boa seletividade. A solubilidade dos compostos presentes na carga no propano diminui com o aumento da massa molar, do ponto de ebulição e da aromaticidade.

As três seções principais que constituem o processo de desasfaltação, cujo esquema simplificado está representado na Figura 2.11, são (ABADIE, 2003; UOP, 2003):

- extração;
- recuperação do extrato; e
- recuperação do refinado.

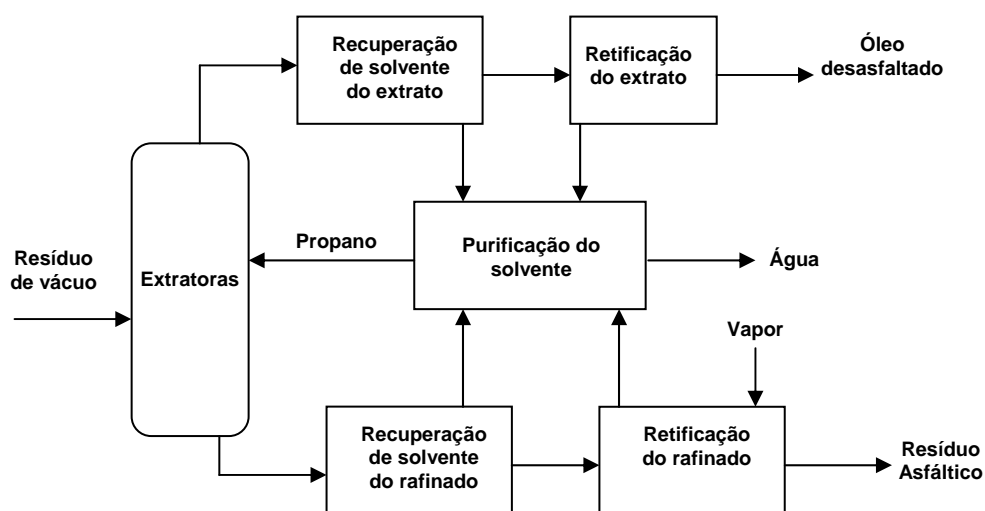


Figura 2.11 – Esquema simplificado do processo de Desasfaltação.

No interior do extrator, a carga (RV) é alimentada na parte superior da torre e o propano próximo a base estabelecendo um regime de contracorrente, devido à diferença de densidades entre as duas fases líquidas.

A relação propano/óleo ou carga/solvente também é uma variável de grande importância para o processo. De um modo geral, pode-se dizer que um aumento na relação propano/óleo aumenta sempre a seletividade da extração, produzindo óleos de melhor qualidade. Quando o propano é usado como solvente, valores encontrados para essa relação, que tornam o processo economicamente interessante, situam-se na faixa de 6:1 a 10:1 em volume (ABADIE, 2003; UOP, 2003).

Pelo topo da torre, são obtidas a fase extrato composta de óleo desasfaltado (ODES) e propano. O extrato é enviado para uma seqüência de duas torres, de média e alta pressão, onde a separação ODES/propano é realizada.

Após essa primeira separação, o ODES é retificado com vapor d'água para eliminar o solvente remanescente, em baixa pressão, e enviado para armazenamento. Em seguida, o ODES é enviado para Unidade de Tratamento de Lubrificantes ou para Unidade de Craqueamento Catalítico.

Pelo fundo da torre, é recolhida a fase refinado, composta de resíduo asfáltico (RASf) com pequena quantidade de solvente. O RASf, após ser aquecido, é separado do propano e armazenado para ser utilizado como uma das correntes para a produção do óleo combustível marítimo em refinarias. Outra aplicação importante é sua comercialização como cimento asfáltico de petróleo (CAP).

1.3 Óleo combustível marítimo - *Bunker*

O combustível inicialmente usado na movimentação dos navios era o óleo diesel marítimo, um produto com faixa normal de ebulição entre 100°C e 385°C. No entanto, a partir da crise do petróleo na década de 70 e com o conseqüente aumento de preços dos derivados, os armadores se viram obrigados a encontrar uma alternativa de menor custo. Assim, como opção, foram desenvolvidos motores capazes de utilizar óleos combustíveis produzidos a partir de resíduos de processos de refino, de menor valor comercial que o óleo diesel (CEDERSTAV, 2003).

O óleo *bunker*, também conhecido como *marine fuel* ou óleo combustível marítimo, é uma mistura de correntes oriundas do refino do petróleo, constituída por uma parte residual combinada com diluentes para ajuste de viscosidade do produto. No passado, esse produto que era de difícil destinação dentro da refinaria, encontrou aplicação na indústria naval devido a sua alta capacidade energética (DENTON, 2004).

Vários foram os investimentos necessários para a adequação das estruturas existentes ao uso do novo produto como, por exemplo, a instalação de um sistema de aquecimento nos tanques de armazenamento de combustível nos navios. Esse sistema é importante para que seja reduzida a viscosidade do óleo *bunker*, permitindo seu manuseio de forma adequada.

A quantidade e a qualidade das correntes pesadas do refino do petróleo, que são as matrizes para formulação dos óleos combustíveis marítimos, vêm diminuindo ao longo do tempo. Esse fato é resultado dos avanços tecnológicos no refino do petróleo que aumentam o rendimento dos produtos leves e médios.

Ao mesmo tempo, os motores de navio que estão sendo desenvolvidos são cada vez mais sofisticados. Com isso, valores mais estreitos de tolerância no que tange à especificação do produto são requeridos e, conseqüentemente, muito maior será a susceptibilidade a danos, se houver a presença de determinados componentes, como por exemplo, sedimentos, sódio e vanádio (DENTON, 2004).

Por outro lado, garantir que o combustível atenda plenamente aos novos requisitos dos motores, torna-se uma atividade muito complexa, se considerarmos que os navios estão em constante movimento ao redor do mundo. Cerca de 95% dos produtos comercializados mundialmente é transportado por este modal, sendo que aproximadamente 20% da demanda total de óleo combustível é destinada para os óleos combustíveis marítimos (PAPPOS e SKJOLSVIK, 2002). Assim sendo, o abastecimento de um navio pode acontecer com diferentes fornecedores de combustível, nos diversos portos pelo qual trafega, e, em cada um desses portos, o produto pode apresentar diferentes especificações, em função de características regionais.

1.3.1 Formulação do bunker

O óleo *bunker* é produzido a partir da mistura de resíduos do processo de destilação a vácuo (RV) ou do processo de desasfaltação a propano (RASf) com correntes de diluentes. Como diluentes, podem ser destacadas uma corrente oriunda do processo de craqueamento

catalítico, o óleo leve de reciclo (LCO), duas do processo de destilação atmosférica, querosene e gásóleo atmosférico pesado e o óleo diesel produto. As Figuras 2.12 a 2.14 apresentam esquemas simplificados da produção de óleo *bunker*.

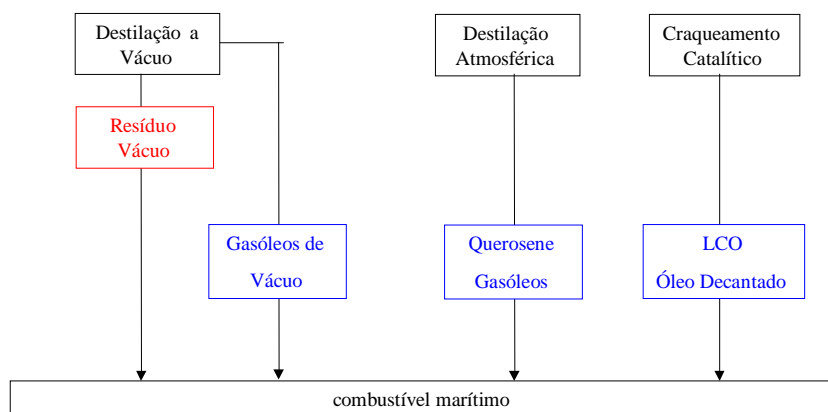


Figura 2.12 – Esquema simplificado da produção do óleo *bunker* a partir do RV.

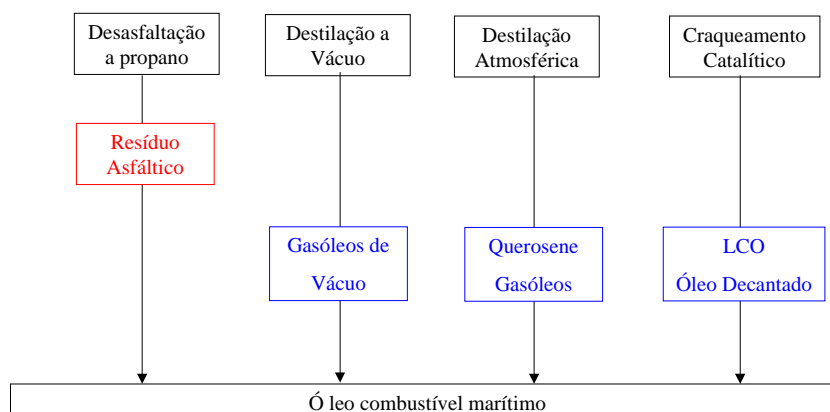


Figura 2.13 – Esquema simplificado da produção do óleo *bunker* a partir do RASF.

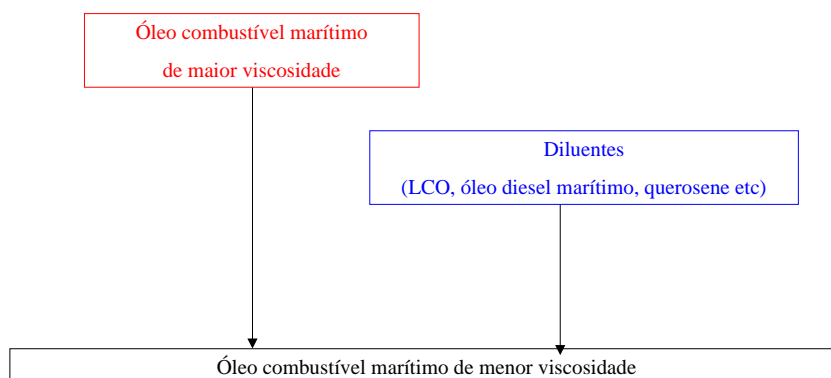


Figura 2.14 – Esquema simplificado da produção do óleo *bunker* nos terminais.

As correntes usadas na formulação do óleo *bunker* e suas quantidades variam de acordo com a refinaria em função dos tipos de petróleos processados, da quantidade de correntes disponíveis para a mistura, do balanço de massa e econômico da refinaria e da qualidade requerida para o produto. No caso dos terminais, o óleo combustível marítimo normalmente é recebido com uma viscosidade elevada, possibilitando a diluição para obter o produto desejado no momento da comercialização do produto. Essa alternativa permite uma maior flexibilidade quanto aos tanques para armazenamento de produto, uma vez que a diluição é efetuada no momento de sua transferência para o cliente.

A maior disponibilidade de petróleos pesados, extrapesados e asfálticos faz com que novas unidades de processo sejam implantadas nas refinarias para aumentar a produção de derivados leves e médios de petróleo. Essas novas unidades implicarão em um novo balanço técnico-econômico das correntes utilizadas para a produção dos derivados, entre eles, os combustíveis marítimos.

1.3.2 Classificação dos combustíveis marítimos

Por serem padronizados mundialmente, os óleos combustíveis marítimos são conhecidos pela nomenclatura em inglês. Eles abrangem desde aqueles que são produzidos usando derivados de petróleo na faixa dos gasóleos, como é o caso do óleo diesel marítimo (*marine diesel oil* - MDO) e do gasóleo marítimo (*marine gas oil* - MGO), até aqueles que são produzidos a partir das correntes residuais dos processos de refino. Esses últimos compõem a classe mais extensa dos óleos combustíveis marítimos, e são chamados *marine fuels*, MF (ISO, 2005).

No caso dos combustíveis residuais, a terminologia mais comum utiliza as abreviaturas de *marine fuel* (MF), *bunker fuel oil* (BFO) ou *intermediate fuel oil* (IFO) seguido do valor da viscosidade cinemática máxima, em mm²/s, à temperatura de 50°C. Outras nomenclaturas também encontradas são óleo *bunker C fuel* e *heavy fuel oil* (HFO).

Nesta dissertação de mestrado, será adotada a mesma denominação utilizada no Brasil para classificar os óleos combustíveis marítimos que serão objetos de estudo: *marine fuel* (MF). Na Tabela 2.2, são apresentadas as principais nomenclaturas utilizadas por algumas das maiores empresas de petróleo do mundo.

Tabela 2.2 – Nomenclatura adotada para os combustíveis marítimos por algumas das companhias produtoras

Petrobras	Chevron	ExxonMobil	Shell
Marine Fuel (MF)	Intermediate Bunker Fuel (IBF)	Bunker Fuel Oil (BFO) Intermediate Fuel (IF)	Marine Fuel Oil (MFO)
Marine Diesel Oil (MDO)	Marine Diesel Oil (MDO)	Marine Diesel Oil (MDO)	Marine Diesel Oil (MDO) Marine Diesel Fuel (MDF)
Marine Gas Oil (MGO)	Gas Oil (GO)	Marine Gas Oil (MGO)	Gas Oil (GO)

A *International Organization for Standardization (ISO)*, por meio da norma ISO 8217, procura padronizar os combustíveis marítimos internacionalmente, classificando e definindo especificações relativas aos diferentes tipos desses combustíveis. Ela os divide em duas categorias: os preparados a partir de correntes de produtos destilados e os obtidos a partir de correntes residuais. Para cada grupo, as diferenças, de um modo geral, se devem aos valores máximos de viscosidade, massa específica, resíduo de carbono, vanádio e teor de enxofre.

1.3.3. Especificação dos óleos combustíveis marítimos

Os produtos derivados do petróleo comercializados no Brasil seguem as especificações do órgão regulamentador, no caso a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). No caso do óleo *bunker*, é adotada a norma ISO 8217 – *Petroleum Products – Fuels (class F) – Specifications of Marine Fuels* - que define as características dos principais combustíveis marítimos que podem ser comercializados internacionalmente.

Nas Tabelas 2.3 e 2.4, podem ser observados os limites adotados para cada categoria de combustível marítimo segundo a ISO 8217.

Tabela 2.3 - Especificação dos combustíveis marítimos destilados segundo a norma ISO 8217.

Propriedade	Limite	DMX	DMA	DMB	DMC
Aspecto		Claro e límpido		a	-
Massa específica a 15°C, kg/m ³	Max.		890,0	900,0	920,0
Ponto de Fulgor, °C	Min.	43	60	60	60
Viscosidade Cinemática a 40°C, mm ² /s	Min.	1,40	1,50	-	-
	Max.	5,50	6,00	11,0	14,0
Ponto de Fluidez (superior), °C	Inverno	Max.	-	-6	0
	Verão	Max.	-	0	6
Ponto de Névoa, °C	Max.	-16	-	-	-
Enxofre, % m/m	Max.	1,00	1,50	2,00	2,00
Índice de Cetano	Mín.	45	40	35	-
Resíduo de Carbono 10% v/v finais da destilação, % m/m	Max.	0,30	0,30	-	-
Resíduo de Carbono, % m/m	Max.	-	-	0,30	2,50
Cinzas, % m/m	Máx.	0,01	0,01	0,01	0,05
Sedimento Total Existente, % m/m	Máx.	-	-	0,10	0,10
Água, % v/v	Máx.	-	-	0,3	0,3
Vanádio, mg/kg	Máx.	-	-	-	100
Alumínio mais silício, mg/kg	Máx.	-	-	-	25
Óleo Lubrificante Usado					Isento
Zinco, mg/kg	Máx.	-	-	-	15
Fósforo, mg/kg	Máx.	-	-	-	15
Cálcio, mg/kg	Máx.	-	-	-	30

Tabela 2.4 - Especificação dos combustíveis marítimos residuais segundo a norma ISO 8217.

Propriedade	Limite	RMA 30	RMB 30	RMD 80	RME 180	RMF 180	RMG 380	RMH 380	RMK 380	RMH 700	RMK 700
Massa específica a 15°C, kg/m ³	Max.	960,0	975,0	980,0	991,0	991,0	991,0	991,0	1010,0	991,0	1010,0
Viscosidade Cinemática 50°C, mm ² /s	Max.	30,0	30,0	80,0	180,0	180,0	380,0	380,0	380,0	700,0	700,0
Ponto de Fulgor, °C	Mín.	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Ponto de Fluidez (superior), °C											
[a] Inverno	Max.	0	24	30	30	30	30	30	30	30	30
Verão	Max.	6	24	30	30	30	30	30	30	30	30
Resíduo de Carbono, % m/m	Max.	10	10	14	15	20	18	22	22	22	22
Cinzas, % (m/m) [b]	Máx.	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Água, % (v/v)	Máx.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Enxofre, %m/m	Max.	3,50	3,50	4,00	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
Vanádio, mg/kg	Máx.	150	150	350	200	500	300	600	600	600	600
Sedimento Total Potencial, % (m/m)	Máx.	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Alumínio mais silício, mg/kg	Máx.	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Óleo Lubrificante Usado		Isento [c]									
Zinco, mg/kg	Máx.	15									
Fósforo, mg/kg	Máx.	15									
Cálcio, mg/kg	Máx.	30									

Legenda:

[a] Os usuários deverão assegurar que o ponto de fluidez do produto é adequado para seu propósito, especialmente se viaja pelos dois hemisférios.

[b] Nas áreas de controle de emissão de SO_x nomeadas pela International Maritime Organization o limite aplicado é 1,5% m/m. Podem existir variações locais para este limite.

[c] Considera-se contendo OLU o produto em que os teores de zinco, fósforo e cálcio são superiores ao limite indicado.

A seguir, são comentadas algumas das principais propriedades avaliadas nos combustíveis marítimos.

1.3.3.1 Massa Específica

É fundamental o conhecimento dessa propriedade, pois a entrega do produto pelo produtor ao consumidor ocorre por volume e o seu faturamento é feito por massa. A massa específica exprime a relação entre a massa e o volume de um determinado produto a uma determinada temperatura (FARAH, 2006; ISO, 2005; JONES e PUJADÓ, 2006; JUOPERI, 2004; SPREUTELS e VERMEIRE, 2001).

A partir da densidade, é possível obter, por correlações empíricas, o poder calorífico e a qualidade de ignição, entre outras características dos derivados de petróleo.

1.3.3.2 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade utilizada para a principal classificação dos óleos combustíveis marítimos. Na nomenclatura adotada, as iniciais MF (*marine fuel*) vem acompanhadas de um número que representa a máxima viscosidade cinemática do produto, em mm²/s, à temperatura de 50°C, por exemplo, MF 380 (FARAH, 2006; ISO, 2005).

A partir desta propriedade, é possível estimar as temperaturas requeridas para o armazenamento, o bombeamento, a transferência dos combustíveis e, principalmente, para a injeção no motor visando a sua queima mais completa possível.

A viscosidade varia de acordo com a temperatura. Segundo a norma ISO 8217, a temperatura de referência para combustíveis marítimos é 50°C. Sabendo-se que a viscosidade varia inversamente com a temperatura, os óleos combustíveis residuais, como é o caso do óleo *bunker*, invariavelmente devem ser aquecidos para reduzir a viscosidade àquela requerida para nebulização e posterior queima.

1.3.3.3 Ponto de fulgor

Por definição, o ponto de fulgor de um produto é a temperatura na qual os vapores de hidrocarbonetos desprendidos deste produto produzem uma chama que não seja capaz de se sustentar, quando uma fonte de ignição é aplicada sob condições específicas de teste (ISO, 2005).

O ponto de fulgor é uma propriedade que está intrinsecamente relacionada com as questões de segurança e manuseio adequado dos produtos derivados do petróleo. O valor mínimo especificado para o óleo *bunker*, para garantir a segurança de seu manuseio dentro de navios, é definido por legislação internacional em 60°C (ISO, 2005).

1.3.3.4 Qualidade de Ignição

A qualidade de ignição do óleo *bunker* é uma característica que não é especificada na norma ISO 8217, adotada internacionalmente para os combustíveis marítimos, embora o seu cálculo conste no Anexo B da norma (ISO, 2005).

A medição do desempenho em termos de ignição é complexa e deve considerar o tipo de motor no qual o combustível é usado, as condições de operação do motor e características intrínsecas do combustível. Uma determinada condição operacional e de qualidade do *bunker* que não se aplica a um tipo de motor, por exemplo, pode ser adequada para um motor com outra tecnologia (SPREUTELS e VERMEIRE, 2001).

Por estes motivos, a norma ISO 8217 não define limites gerais para a qualidade de ignição. Entretanto, na comercialização dos *marine fuels*, é usual o estabelecimento de limites recomendados para o *Calculated Carbon Aromaticity Index* (CCAI), uma correlação empírica função da viscosidade e massa específica, usada como referência da qualidade de ignição.

O CCAI fornece uma estimativa da quantidade de carbono aromático presente no combustível. Quanto maior o valor do CCAI, maior o teor de carbono aromático presente, o que faz com que o combustível apresente maior retardo ou atraso de ignição no motor. Assim, quanto maior o CCAI, pior será a qualidade de ignição do *bunker*.

A determinação da qualidade de ignição do *bunker* também pode ser realizada utilizando a técnica da combustão a volume constante. A partir dela é possível medir parâmetros de ignição e de combustão, como por exemplo, o atraso de ignição e o início da combustão principal.

1.3.3.5 Teor de Enxofre

É uma das propriedades mais importantes para os óleos combustíveis marítimos, pois está associada tanto com o valor de comercialização do produto, quanto com a questão das emissões.

Não só o petróleo, mas também o *bunker*, têm seu valor diferenciado em função do teor de enxofre. Quanto menor for esse teor, mais valorizado será o produto. O teor de enxofre presente no *bunker* é função principalmente do petróleo de origem, uma vez que não existem processos de tratamento de correntes pesadas. Enquanto os valores máximos especificados pela ISO podem variar entre 3,5 %m/m e 4,5 %m/m, dependendo do tipo de combustível marítimo, os valores tipicamente encontrados no Brasil estão em torno de 1,5 %m/m ou menores.

Desde maio de 2005, com a criação das áreas de controle de emissões no norte da Europa, também conhecidas como SECA's (*SOx Emission Control Areas*), o teor máximo de enxofre nessas regiões passou a ser limitado a 1,5 %m/m. Essa tendência também deverá ser adotada para uso de combustíveis em águas territoriais de outros países da União Européia (DIESEL FACTS, 200-).

Os usuários e fornecedores desse combustível têm feito muitos esforços no sentido de prover soluções para minimizar a emissão dos óxidos de enxofre. Entre as ações adotadas atualmente, podem ser citadas adaptações e aumento da severidade no processo de remoção de enxofre no petróleo ou, ainda, a implantação de equipamentos nos sistemas de combustão visando diminuir a emissão desses gases poluentes. (JUOPERI, 2004)

1.3.3.6 Teor de água

A água é o mais comum contaminante de um combustível marítimo. O teor de água encontrado em combustíveis marítimos, tipicamente entre 0,1 %v/v e 0,2 %v/v, é normalmente inferior ao limite especificado de 0,5 %v/v. Essa contaminação pode ter várias fontes, que incluem a condensação de umidade do ar nos tanques, o vazamento de vapor nas serpentinas de aquecimento e a água presente nos diluentes (ISO, 2005; JONES e PUJADÓ, 2006).

Dentre os potenciais problemas causados pela presença de água, podem ser citados:

- redução do poder calorífico do combustível;
- possibilidade de formação de borra microbiológica;
- corrosão em tanques e dutos;
- erosão nos injetores por cavitação das bombas de carga;
- nebulização deficiente;
- retardo da propagação da chama; e
- contaminação com o sódio presente na água marinha.

1.3.3.7 Metais

Os problemas acarretados pela presença de metais nos óleos combustíveis marítimos estão relacionados principalmente com os teores de sódio (Na), de vanádio (V) e de finos de catalisadores, provenientes dos processos de refino, constituídos principalmente de silício (Si) e de alumínio (Al).

A quantidade de finos de catalisador presentes no *bunker*, segundo a norma ISO 8217, é determinada pela soma dos teores de Al e Si presentes. A redução de tais contaminantes deve ser conseguida por meio de um tratamento adequado do produto, de modo que seja reduzida a sua natureza abrasiva em equipamentos tais quais bombas, pistões, injetores e cilindros, entre outros.

É importante destacar que somente a estocagem do combustível por um longo período não garante a remoção adequada destes finos de catalisador, sendo necessário optar pelo uso de centrífugas.

O vanádio é um metal presente em todos os petróleos, na forma de compostos organometálicos. Os teores encontrados no óleo *bunker* dependem principalmente da origem do petróleo. Valores típicos para este metal, em óleos residuais, estão em torno de 150 mg/kg.

Os teores de sódio são geralmente baixos, tipicamente inferiores a 50 mg/kg, nos combustíveis marítimos. Valores maiores que os típicos podem estar relacionados com contaminação por água do mar.

Um controle especial deve ser feito sobre os teores de sódio e vanádio. Uma relação entre os teores de Na e V igual a 1:3 propicia a formação de um eutético de baixo ponto de fusão e muito corrosivo, que irá gerar corrosão por cinzas fundentes. O ponto de fusão deste

eutético está em torno de 535°C, podendo chegar a menos de 400°C na presença de solução de vanadato de sódio com outros óxidos metálicos (ISO, 2005).

A formação de cinzas fundentes, devido a relações entre os metais superiores à citada, pode agravar os problemas de erosão de bicos, entre outros. Algumas das medidas adotadas para minimizar os efeitos adversos citados são a limitação do teor de vanádio na produção do óleo *bunker*, uma vez que não é possível sua remoção, e a utilização de aditivos, principalmente nos motores menos modernos, os quais são mais sensíveis à presença destes metais.

1.3.3.8 Resíduo de carbono

É uma medida da quantidade de material carbonáceo que permanece no óleo combustível ou no óleo *bunker* após a vaporização dos componentes voláteis, na ausência de ar. Essa propriedade fornece uma aproximação da tendência de formação de depósitos em queimadores e vaporizadores, onde existe uma atmosfera deficiente de ar.

Um elevado valor para o resíduo de carbono está relacionado não somente com problemas de combustão, mas também com a questão das emissões. Além da formação de depósitos, a presença de depósitos na região de combustão pode propiciar a emissão de material particulado pela queima incompleta do combustível (ISO, 2005; SIMANZHENKOV e IDEM, 2003; SPREUTELS e VERMEIRE, 2001).

1.3.3.9 Teor de óleo lubrificante usado

Os combustíveis marítimos residuais são produtos de coloração escura. Por este motivo, podem ser encontradas contaminações de todos os tipos, com registros inclusive da adição de óleos lubrificantes usados (OLU).

Embora não existam evidências e comprovações de efeitos nocivos decorridos dessa adição, a regulamentação dessa prática pode permitir a adição de outras correntes. Os solventes industriais, por exemplo, podem causar sérios danos aos motores, tais como ataque aos sistemas de elastômeros de injeção de combustíveis. (ISO, 2005)

Como medida de prevenção, foi adotada pela comunidade de usuários do óleo *bunker*, por meio da norma ISO 8217, uma restrição pela qual se tenta impedir a contaminação com

óleos lubrificantes usados. A solução proposta foi limitar o teor de cálcio, fósforo e zinco, constituintes típicos desse produto. Atualmente, os valores máximos dados pela norma ISO 8217, para estes elementos, são 30 mg/kg, 15 mg/kg e 15 mg/kg para o cálcio, fósforo e zinco, respectivamente (ISO, 2005).

Apesar dessa restrição, a presença de OLU somente pode ser evidenciada no caso dos teores dos três metais estarem acima dos limites propostos. Entretanto, nem mesmo com a presença de óleos lubrificantes usados, pode-se considerar o combustível inadequado para o uso, devendo ser investigada a causa da adição desse contaminante. (ISO, 2005)

1.3.4. Usos do óleo bunker

Cerca de 95% dos produtos comercializados mundialmente é transportado por navios. A significância desse valor é tal que, aproximadamente 20% da demanda total de óleo combustível é destinada aos combustíveis marítimos (PAPPOS e SKJOLSVIK, 2002).

Sua aplicação nos navios inicialmente foi restrita ao uso como combustível dos motores principais, que são responsáveis pela movimentação do navio nas longas viagens. Nos motores auxiliares, que fornecem a energia para o navio, sempre foi usado um combustível mais leve, como por exemplo, o óleo diesel marítimo (MDO). Para tanto, é necessário que o navio possua dois tanques de combustível: um para o óleo *bunker* e outro para o MDO (NEWSLINK, 2004).

Os fabricantes de motores vêm investindo em tecnologia de modo que o mesmo combustível, no caso o óleo *bunker*, possa atender aos dois tipos de motores e, com isso, somente um tanque de armazenamento seria necessário no navio.

Os navios são movimentados por motores de combustão interna do tipo ciclo diesel. O funcionamento desses motores será discutido no item a seguir.

1.3.4.1 Motor diesel

O motor diesel foi inventado por Rudolf Diesel no final do século XIX, em Munique, Alemanha. A elevada eficiência térmica do motor, quando comparado com o motor movido à gasolina, direcionou sua aplicação para as instalações industriais e movimentação de veículos pesados como os caminhões e os navios.

Os motores de combustão interna operam transformando o calor resultante da reação de combustão em energia mecânica. Essa operação ocorre de forma cíclica e a combustão ocorre dentro de um cilindro. A pressão gerada pela queima do combustível movimenta um pistão e a energia mecânica resultante é usada para movimentar o veículo.

Os motores do Ciclo Diesel mais comuns operam em quatro fases distintas (FARAH, 2006):

- admissão;
- compressão;
- combustão: nebulização e expansão;
- descarga.

O processo de combustão se inicia com a fase de admissão, onde o pistão se desloca do ponto morto superior (PMS) em direção ao ponto morto inferior (PMI), permitindo a entrada de ar através da válvula de admissão.

A etapa seguinte, compressão, ocorre pelo movimento ascendente do pistão do PMI ao PMS. No início do deslocamento, a válvula de admissão se fecha e o ar presente no interior da câmara de combustão é comprimido. O ar, quando sujeito a esta compressão, sofre um aumento de temperatura que será diretamente proporcional à taxa de compressão. Um pouco antes de o pistão atingir o PMS, o ar comprimido atinge uma pressão que pode variar entre 6,38 MPa e 12,75 MPa (30 kgf/cm² e 65 kgf/cm²), enquanto que a temperatura atinge um valor entre 600°C e 800°C.

Na etapa da combustão, o combustível, fortemente comprimido, é nebulizado por meio do injetor para o interior da câmara. Ao entrar em contato com o comburente, a altas pressões e temperatura, incendeia-se espontaneamente resultando na movimentação do pistão novamente em direção ao PMI.

O quarto e último tempo do ciclo, a descarga, é iniciado um pouco antes de o pistão atingir o PMI. Nessa etapa, a válvula de descarga se abre, permitindo a saída de uma parte dos gases de combustão, que se encontram em alta pressão. À medida que o pistão se desloca para o PMS, ocorre a expulsão dos gases remanescentes.

Os motores diesel para navios podem ser classificados nas seguintes categorias (DENTON, 2004):

- Categoria 1: motores similares aos usados nos equipamentos encontrados em construções e fazendas com um deslocamento de combustível por cilindro menor que 5 litros;
- Categoria 2: motores similares aos encontrados em locomotivas com um deslocamento de combustível por cilindro entre 5 litros e 30 litros;
- Categoria 3: motores muito grandes usados para propulsão em navios de grande porte, como, por exemplo, os transatlânticos. O deslocamento de combustível por cilindro é superior a 30 litros. Também existem motores desse tipo que podem ser usados para gerar eletricidade em plantas para geração de energia.

Resumidamente, os motores das categorias 1 e 2 são usados como motores de propulsão em embarcações de pequeno porte, direcionando-as e movimentando-as. Outra aplicação desses motores é o uso como motor auxiliar em embarcações de grande porte, fornecendo a energia necessária para os equipamentos de navegação e outros serviços. Por outro lado, os motores que pertencem à categoria 3, que são os motores principais de navios de grande porte, são responsáveis pela movimentação ao longo dos oceanos.

1.3.4.2 Limitação no uso do óleo bunker devido ao teor de enxofre

Em alguns lugares, já existem restrições ao uso do *bunker* de alto teor de enxofre como, por exemplo, no norte europeu. O teor máximo admitido nas áreas de controle das emissões de óxidos de enxofre (SECAs) é igual a 1,5 %m/m (DIESEL FACTS, 200-). Assim, atender a este critério implica em optar por uma das seguintes opções na produção:

- Mistura de produto com alto teor de enxofre com outro que apresente baixo teor de enxofre e esteja disponível no mercado;
- Processar petróleos de baixo teor de enxofre, o que nem sempre é possível e depende da disponibilidade de tais petróleos; e
- Investir em processo de dessulfurização do resíduo, o que envolve elevados investimentos e o tempo de adequação é longo.

Um ponto que impacta a opção de misturar óleos *bunker* com diferentes teores de enxofre, visando adequar essa propriedade, é o risco de que o novo produto gerado seja

instável. Assim, embora o produto atenda a especificação quanto ao teor de enxofre, poderá causar uma instabilidade nos asfaltenos dispersos em solução de modo que eles precipitem e ocasionem problemas de entupimento de bico injetor ou mesmo conduzam à formação de borras nos tanques de armazenamento do produto.

É importante lembrar que a estabilidade do produto é um dos parâmetros para o seu manuseio dentro dos navios. A instabilidade que pode ocorrer se deve à adição de correntes predominantemente parafínicas em um produto de características aromáticas. Os asfaltenos, conjunto de moléculas aromáticas de elevada massa molar, têm maior afinidade por correntes de caráter químico semelhante para que possam se manter em suspensão.

No caso do Brasil, o reflexo da restrição ambiental quanto ao teor de enxofre é menor. Nossos petróleos são tipicamente de baixo teor de enxofre e tal característica é refletida nos *marine fuels*.

1.4 Qualidade de ignição do óleo *bunker*

O estudo com maior profundidade dos fatores que influenciam a qualidade de ignição do óleo *bunker* é um fato recente. A ausência de indicadores adequados para medir a qualidade de ignição do óleo *bunker* estimulou muitos estudos visando melhor entender os fatores envolvidos nesse fenômeno.

As primeiras tentativas realizadas foram no sentido de aplicar para o óleo *bunker* os mesmos parâmetros adotados para a combustão do óleo diesel, como, por exemplo, o número de cetano, o índice de cetano e o índice diesel (ZEELLENBERG *et al.*, 1983). No entanto, alguns inconvenientes impossibilitaram sua aplicação, como por exemplo:

- as diferenças entre os motores, como por exemplo, o diâmetro do orifício do bico injetor característico de motores menores que os marítimos. As modificações necessárias para adaptar o motor para teste com o óleo *bunker* seriam de elevado custo e complexidade;
- a dificuldade de determinação do ponto médio de ebulição para os combustíveis residuais, como requisito para aplicar o índice de cetano. A fração residual desses combustíveis não pode ser destilada pelos métodos convencionais e mesmo que fosse

possível, a correlação foi determinada baseada em um conjunto de dados aplicáveis a frações mais leves que o óleo *bunker*;

- a determinação do ponto de anilina, que é um método cujo resultado apresenta dificuldade de visualização devido à coloração escura dos combustíveis marítimos residuais. O método alternativo desenvolvido para esta propriedade possui baixa precisão e confiabilidade, para aplicação no cálculo do índice diesel.

Segundo JUOPERI (2004), uma pobre qualidade de ignição causa um longo atraso de ignição, fazendo com que o aumento de pressão ocorra fora do ponto ótimo, levando a depósitos no topo do pistão, nas válvulas e sistema de exaustão. Para um combustível marítimo, esse problema é mais perceptível quando são realizadas partidas a frio com o motor e operações a baixa carga.

Atualmente, com o avanço na tecnologia de fabricação dos motores, existe a tendência do uso de *marine fuels* (MF) não só nos motores principais, mas também nos auxiliares. O motor auxiliar é responsável por gerar energia para dentro da embarcação e utiliza, normalmente, óleo diesel marítimo. Já o motor principal é responsável pela sua movimentação. Com o uso de somente um combustível para os dois motores, os auxiliares estarão mais propensos a danos, principalmente, se forem de tecnologia mais antiga (CEDERSTAV, 2003; NEWSLINK, 2004).

O estudo da combustão permitiu verificar que a aromaticidade do combustível é um fator importante para a qualidade de ignição do óleo *bunker* (ZEELLENBERG *et al.*, 1983) e para o desempenho em motores diesel (VALENCIA e ARMAS, 2005). Entretanto, a avaliação dessa característica fora de laboratórios não é tarefa simples, pois necessita de equipamentos com alto grau de complexidade e estrutura nem sempre disponível no local de análise.

No começo da década de 80, após investigações na busca de um método simples e rápido para determinar a aromaticidade dos combustíveis marítimos, foi desenvolvida a correlação empírica conhecida como *Calculated Carbon Aromaticity Index* (CCAI). Foram usadas como base propriedades físico-químicas cujas análises são requeridas na especificação do produto: massa específica à temperatura de 15°C e viscosidade cinemática à temperatura de 50°C.

O CCAI é o método mais adotado para avaliação da qualidade de ignição dos combustíveis marítimos, devido à sua facilidade de determinação, e tornou-se amplamente difundido pela cadeia do óleo *bunker*. Na prática, é considerado como parâmetro informal

para sua comercialização. Existem valores recomendados para diferentes tipos de motores, sendo o usual adotar-se a faixa entre 800 e 860 (AABO, 2003; HÜLSMANN *et al.*, 1991; LEWIS *et al.*, 1998; RAO *et al.*, 2005; SHIODE *et al.*, 1998; TECHNICAL BULLETIN, 2002; VALENCIA E ARMAS, 2005; ZEELENBERG *et al.*, 1983). Um valor superior a 860 indica a presença de uma grande quantidade de compostos aromáticos, o que leva o combustível a apresentar um elevado retardo de ignição. Por outro lado, se for menor que 800, pode significar a adição de grande quantidade de diluente de má qualidade que pode contribuir negativamente para a qualidade de ignição e de combustão do óleo *bunker*.

CEDERSTAV (2003) comenta que o CCAI pode ser considerado como uma boa indicação da qualidade de ignição do óleo *bunker*. Muitos autores concordam que este parâmetro não se trata de uma medida absoluta da qualidade de ignição do combustível (HASHIMOTO e SASAKI, 2004; JUOPERI, 2004; VALENCIA e ARMAS, 2005). Por ser função apenas da viscosidade cinemática e massa específica do produto, este parâmetro não é capaz de detectar que produtos inadequados podem apresentar bom desempenho com o uso de aditivos melhoradores da combustão (*cetane improvers*). Assim sendo, um óleo *bunker* com um valor de CCAI acima do limite superior recomendado, pode apresentar um bom desempenho em termos de ignição no motor.

Outro ponto importante a considerar é o fato de que a correlação para cálculo do CCAI foi desenvolvida para formulações de combustíveis marítimos com correntes existentes em uma determinada época. Várias novas correntes estão disponíveis para a produção dos MFs e, no entanto, o CCAI não foi validado para o uso com elas.

Apesar da adoção do CCAI, o estudo do desempenho em motores de navio continuou sendo o método mais adequado para avaliar a qualidade de ignição dos óleos *bunker* por meio da determinação do atraso de ignição. Alguns autores citam que nos motores marítimos de baixa velocidade, as variáveis de maior influência são o tipo de motor usado e suas condições operacionais, enquanto que os de média velocidade são mais sensíveis ao combustível (CEDERSTAV, 2003; NEWSLINK, 2004; SHIMIZU, 2000; VALENCIA e ARMAS, 2005).

VALENCIA e ARMAS (2005) descrevem a existência de uma boa correlação entre o atraso de ignição dado pelo motor e o CCAI. No entanto, o seu trabalho não apresenta os resultados, dados do motor ou de composição para uma melhor avaliação dessa conclusão.

HASHIMOTO e SASAKI (2004) e VALENCIA e ARMAS (2005) tentaram avaliar novos parâmetros que contribuíssem para diferenciar a qualidade de ignição entre amostras de combustíveis marítimos. Os que obtiveram melhor correlação foram a relação mássica carbono/hidrogênio (C/H), a relação entre as composições mássicas de carbono parafínico e

de carbono aromático (%Cp/Ca) e o teor mássico de carbono aromático (%Ca). De um modo geral, maiores valores para estes parâmetros, exceto para a relação %Cp/Ca, resultam em uma pior qualidade de ignição.

Contudo, em uma comparação entre três amostras, duas com boa qualidade de ignição e uma com má qualidade, foi verificado que não existe uma tendência para o conjunto de resultados (C/H, %Cp/Ca, %Ca) que justifique a classificação de uma determinada amostra em uma categoria específica (HASHIMOTO e SASAKI, 2004).

Estudos adicionais sobre a qualidade de combustão e de ignição visaram desenvolver um equipamento que fosse capaz de reproduzir, em pequena escala, o motor de um navio. A partir do desenvolvimento de um teste em uma “bomba calorimétrica”, teve origem o conceito da câmara de combustão a volume constante (CCVC). O trabalho inicialmente desenvolvido pelo *Southwest Research Institute* (SwRI) resultou no desenvolvimento do *Ignition Quality Tester* (IQT) e posteriormente, do *Fuel Ignition Analyzer* (FIA). Enquanto que o IQT, desenvolvido pela empresa canadense *Advanced Engine Technology*, é aplicável a amostras de óleo diesel, o FIA, desenvolvido pela empresa norueguesa *Fueltech A.S.*, é usado para os *marine fuels* (CUNHA PINTO, 2001; <http://www.fueltech.no>).

O uso do *Fuel Ignition Analyzer* permitiu a realização de novos estudos com os combustíveis marítimos, com respostas mais rápidas na obtenção do atraso de ignição e com menor consumo de amostra que o teste em motor.

SHIMIZU *et al.* (2000) testaram três técnicas para avaliar a qualidade de ignição e de combustão do óleo *bunker* e garantir a qualidade do produto. Foram estudadas três técnicas diferentes: Análise Térmica Diferencial associada a Termogravimetria (*Thermalgravimetry-Differential Thermal Analysis* - TG-DTA), Analisador da Combustão da Gota (*Droplet Combustion Analyzer* - DCA) e *Fuel Ignition Analyzer* (FIA). A composição e quantidade das amostras utilizadas no estudo não foram disponibilizadas.

Segundo os autores, a análise dos resultados do TG-DTA em conjunto com o DCA fornece elementos importantes para analisar o comportamento de ignição e de combustão do óleo *bunker*. Os parâmetros medidos pelas metodologias (temperaturas de início da combustão e de queima completa do combustível, entre outras) combinados com a visualização das etapas da combustão, permitem diferenciar a qualidade entre os combustíveis.

Para o FIA, SHIMIZU *et al.* (2000) propuseram uma correlação entre os valores de número de cetano e os de atraso de ignição para um grupo de misturas entre o hexadecano (número de cetano convencional igual a 100) e heptametilnonano (número de cetano igual a

15), considerando dois níveis de pressão: 2,0 MPa e 4,5 MPa, respectivamente. Segundo os autores, os melhores resultados são obtidos na região em que o número de cetano é menor que 50.

HASHIMOTO e SASAKI (2004) testaram seis tipos diferentes de MFs, na faixa do óleo diesel marítimo (MDO), com índice e número de cetano conhecidos para verificar a confiabilidade do ensaio com o FIA. As condições fixadas para a câmara foram 2 MPa de pressão e 450°C de temperatura, típicas para análise de MDO, simulando as condições próximas às encontradas em motores reais.

Embora os autores tenham feito restrições quanto ao equipamento por não apresentar partes móveis, como por exemplo, os pistões, opinaram que este se mostrou adequado a proposta de diferenciar a qualidade de ignição de amostras de óleo *bunker*. Em seguida, realizaram testes com 21 amostras de MDO. Além dos ensaios de combustão pelo FIA, também foram analisadas as propriedades especificadas destes combustíveis e outras que podem ser relacionadas com o fenômeno da combustão como, por exemplo, relação carbono/hidrogênio, percentual de carbono naftênico, parafínico e aromático etc.

TAKASAKI *et al.* (2001) estudaram as características de ignição do óleo *bunker* utilizando o FIA e a visualização em alta velocidade do processo de combustão em um motor experimental adaptado e em uma câmara de combustão. Foram testados dois combustíveis, sendo que um deles causou um desgaste anormal nas paredes do cilindro de um motor de navio. Ambas as amostras eram de combustíveis marítimos comerciais e com características físico-químicas parecidas. Investigações mais profundas para determinar diferença entre os *marine fuels* foram realizadas e, por meio da cromatografia gasosa, foi possível verificar a presença de uma maior quantidade de compostos aromáticos no combustível com suspeita de má qualidade de ignição.

O ensaio com o FIA mostrou uma diferença apreciável entre os atrasos de ignição dos dois combustíveis. As mesmas duas amostras testadas no motor adaptado para visualizar a combustão dentro do cilindro em alta velocidade apresentaram a mesma tendência observada no FIA. A técnica de visualização da combustão em alta velocidade consiste em acompanhar as características da chama, tais como a sua formação, o seu comprimento, o seu comportamento durante a combustão, se há queima completa ou emissão de fuligem, entre outros aspectos. O óleo *bunker* com maior atraso de ignição ainda queimava e formava fumaças com fuligem no estágio final da combustão, enquanto que o outro MF queimava completamente. Estas observações são evidências de má qualidade de combustão e ignição (TAKASAKI *et al.*, 2001).

Outro fator importante no estudo de TAKASAKI *et al.* (2001) é a discussão sobre o papel das correntes de diluição na combustão. Segundo o autor, o papel principal dessas correntes é auxiliar na sua queima da forma mais próxima possível da ideal, e não apenas reduzir a viscosidade da porção residual do combustível. Nesse sentido, a visualização da chama foi decisiva para a conclusão obtida.

PRADA JR. *et al.* (2005) avaliaram amostras de óleos combustíveis marítimos com o mesmo valor de CCAI e que apresentaram desempenho distinto em termos de qualidade de ignição medida pela metodologia de combustão a volume constante. Embora amostras classificadas em categorias diferentes, como por exemplo, MF 180 e MF 380, possam ter o mesmo valor de CCAI, dependendo da corrente de diluição utilizada para se preparar o produto menos viscoso, sua qualidade de ignição pode ser afetada negativamente. Assim, nem sempre a opção pelo uso de um produto de menor viscosidade está associada a uma melhor qualidade.

PRADA JR. *et al.* (2005) concluíram que a correlação entre o CCAI e o atraso de ignição (AI) medido pelo FIA possui limitações, embora seja aplicável para algumas situações. Quando são comparadas amostras de óleo bunker que possuem a mesma parte residual, é facilmente observável a diferença entre a qualidade de ignição das diferentes amostras como função do diluente adicionado. Por outro lado, a comparação entre amostras preparadas com diferentes resíduos apresenta uma fraca correlação entre o AI e o CCAI.

2. METODOLOGIAS PARA MEDIÇÃO E ESTIMATIVA DA QUALIDADE DE IGNIÇÃO E DE COMBUSTÃO

A qualidade de ignição é um dado importante para produtores e usuários de combustíveis marítimos. Entretanto, este não é um parâmetro incluído nas normas internacionais de especificação da qualidade deste produto. Isso porque as técnicas disponíveis para sua medição não estão totalmente dominadas ou não são totalmente representativas dos fenômenos que ocorrem dentro da câmara de combustão.

A utilização de um produto que não queime adequadamente pode acarretar sérios prejuízos aos equipamentos. Dentre os principais problemas decorrentes desse desvio de qualidade podem ser citados: os danos ao motor, depósitos nos cilindros, nas válvulas e sistemas de exaustão.

O desempenho de um motor que opera segundo o ciclo diesel depende da qualidade de ignição do combustível utilizado. Uma queima ideal é caracterizada por três pontos principais (RAO *et al.*, 2005):

- a ignição deve ocorrer próxima ao ponto morto superior do cilindro;
- a combustão deve ser rápida; e
- os gases de combustão liberados na descarga devem ser isentos de combustível.

O processo de ignição em motores a diesel está sujeito a um atraso cuja extensão, depende de fatores tais como: o projeto do motor, a temperatura do ar que entra na câmara, as condições operacionais, a eficiência da mistura ar-combustível e a qualidade de ignição do combustível (ZEELLENBERG *et al.*, 1983).

Para um combustível, quanto maior o atraso ou retardo de ignição, maior será a quantidade de combustível sem queimar que se acumulará na câmara de combustão, podendo provocar diversos problemas. Uma grande quantidade de combustível na câmara sem queimar no tempo correto irá acarretar mau funcionamento do motor, uma vez que será gerada mais energia do que a necessária no processo. Esse excesso de energia força o pistão a descer com velocidade superior à especificada, resultando em esforços anormais sobre o pistão, podendo causar danos mecânicos (falhas por fadiga, contato metal-metal dos componentes, entre outros) e redução da eficiência do motor.

De acordo com a ISO 8217, os meios mais utilizados para caracterizar a qualidade de ignição dos combustíveis marítimos são o número de cetano (NC), o índice de cetano (IC), CCAI (*Calculated Carbon Aromaticity Index*) e o FIA (*Fuel Ignition Analyzer*).

O número de cetano, também usado para medir a qualidade de ignição do óleo diesel automotivo, é obtido através de um ensaio padronizado em um motor mono-cilíndrico, também conhecido como *CFR (Cooperative Fuel Research)*. Sua determinação é dada pela comparação do seu atraso de ignição com um combustível padrão.

O combustível usado como padrão no motor atualmente é uma mistura de n-hexadecano ou cetano (NC = 100, por definição) com o heptametilnonano (NC = 15). A adoção do heptametilnonano como limite inferior da escala, em substituição ao α -metilnaftaleno (NC = 0, por definição) usado originalmente, se deve a sua maior estabilidade química. Desse modo, um combustível com número de cetano igual a 45, tem a mesma qualidade de ignição que uma mistura dos padrões acima contendo 35,3% em volume de cetano e 64,7% em volume de heptametilnonano.

Alternativamente, existe o índice de cetano, que pode ser determinado por correlações empíricas que envolvem a massa específica e alguns pontos obtidos a partir da curva de destilação do produto. No entanto, o índice de cetano apresenta algumas limitações como, por exemplo, o seu resultado não ser sensível a utilização de aditivos melhoradores de combustão.

Da mesma forma, os métodos tradicionalmente usados para avaliar a qualidade de ignição do óleo diesel e combustíveis marítimos destilados (o número de cetano e o índice de cetano) não são adequados para os combustíveis residuais como o óleo *bunker* pelas seguintes razões (ZEELLENBERG *et al.*, 1983):

- o motor padrão utilizado no ensaio é muito menor que aqueles que operam com os combustíveis marítimos. Dessa forma, várias modificações no manuseio e pré-tratamento deveriam ser realizadas aumentando consideravelmente o custo e complexidade da operação.
- o índice de cetano considera o ponto de ebulição médio e outras partes da curva de destilação de produtos cuja faixa de ebulição normal é 240°C a 380°C. Esta propriedade não se aplica aos combustíveis residuais, que por definição não conseguem mais ser destilados à pressão atmosférica; além disso, a correlação do índice de cetano foi desenvolvida pela *American Society for Testing and Materials (ASTM)* a partir de uma série de amostras de óleo diesel norte-americano. Assim, a correlação é válida para amostras semelhantes e a sua extrapolação não fornece

resultados válidos. Portanto, a utilização do índice de cetano para combustíveis marítimos, cuja faixa de destilação é diferente daquela do óleo diesel norte-americano, não é recomendada (CUNHA PINTO *et al.*, 2005).

Várias tentativas foram feitas para correlacionar a qualidade de ignição do óleo *bunker* com propriedades normalmente analisadas para atendimento a especificação como a massa específica, viscosidade cinemática, enxofre e resíduo de carbono Conradson (ZEELLENBERG *et al.*, 1983).

A partir desses estudos, foi verificado que a aromaticidade do combustível, expressa por meio do percentual de carbono aromático ou do percentual de átomos de hidrogênio ligado a anéis aromáticos, apresenta resultados satisfatórios quando relacionada com o atraso de ignição.

Essa influência do tipo de hidrocarbonetos presentes deve-se ao fato do processo de ignição espontânea que ocorre via uma seqüência de reações de radicais livres. Estes radicais são gerados a partir da interação dos hidrocarbonetos com o oxigênio a altas temperaturas. Enquanto que alguns compostos são mais suscetíveis à formação dos radicais livres, os compostos aromáticos são resistentes ao ataque. Essa característica é capaz de suprimir o efeito da reação de formação dos radicais livres, aumentando o atraso de ignição e aumentando o período de combustão (ZEELLENBERG *et al.*, 1983).

Outra forma de se entender o atraso de ignição é que são formadas estruturas ressonantes estabilizadas dos compostos aromáticos, reduzindo assim os níveis de atividade das moléculas e, por conseguinte, retardando a taxa de propagação da combustão (TECHNICAL BULLETIN, 2002).

No entanto, avaliar a aromaticidade de um óleo *bunker* em campo não é uma tarefa muito fácil por exigir técnicas sofisticadas e não portáteis. Por este motivo, foi desenvolvida uma correlação entre a aromaticidade do combustível e o atraso de ignição a partir de uma combinação de propriedades obtidas pela especificação do produto, conhecida como *Calculated Carbon Aromaticity Index* (CCAI).

Por outro lado, também foram conduzidos estudos para desenvolver um equipamento que tentasse reproduzir os fenômenos encontrados em uma câmara de combustão de um motor do navio. O *Southwest Research Institute* (SwRI), por meio do estudo da técnica da combustão a volume constante (CVCC), foi quem iniciou o desenvolvimento de equipamentos que se propõem a simular, em escala laboratorial, os fenômenos que regem a combustão em um motor real.

Baseados nesta técnica, três equipamentos foram desenvolvidos para avaliar a qualidade de ignição:

- o *Ignition Quality Tester* (IQT) e o *Fuel Ignition Tester* (FIT), para analisar o número de cetano em amostras de óleo diesel automotivo; e
- o *Fuel Ignition Analyzer* (FIA), para amostras de combustíveis marítimos.

O IQT foi inicialmente desenvolvido pelo SwRI e atualmente está licenciado para a *Advanced Engine Technology Ltd* (AET), do Canadá. Já o *Fuel Ignition Tester* (FIT) foi inicialmente desenvolvido pela *Fueltech A.S.*, da Noruega, e atualmente está licenciado para a *Waukesha*, dos Estados Unidos da América, empresa que fabrica os motores padrão para avaliação do número de cetano em amostras de óleo diesel automotivo.

As principais vantagens de ambos os equipamentos em relação ao motor CFR são a menor quantidade de amostra requerida para teste e o menor tempo de análise. Contudo, devido às diferenças nas condições de operação e especificações das peças dos equipamentos, não são adequados para analisar amostras de óleo *bunker*.

Para atender à demanda para os combustíveis marítimos residuais, a *Fueltech A.S.* iniciou o desenvolvimento do *Fuel Ignition Analyzer* (FIA). Baseado na mesma técnica, CCVC, a metodologia fornece resultados de atraso de ignição e número de cetano, além de outros parâmetros, conforme será visto mais adiante (<http://www.fueltech.no>).

Existem ainda outras metodologias para determinação da qualidade de ignição e combustão dos combustíveis marítimos, como por exemplo, o *Calculated Ignition Index* (CII) e motores experimentais de bancada. No entanto, esta dissertação somente avaliará o CCAI e a metodologia analítica de combustão a volume constante.

2.1. Calculated Carbon Aromaticity Index (CCAI)

A metodologia mais utilizada e aceita atualmente para avaliar a qualidade de ignição do óleo *bunker* é por meio da correlação empírica denominada *CCAI* (*Calculated Carbon Aromaticity Index*). Esse parâmetro foi concebido para representar a aromaticidade existente no combustível.

A sua determinação é extremamente simples e fácil, a partir de propriedades físico-químicas, que são medidas habitualmente para verificar o atendimento às especificações dos

combustíveis marítimos. O CCAI é função da viscosidade cinemática do produto em mm²/s, à temperatura de 50°C, e da sua massa específica, à temperatura de 15°C, conforme definido no anexo B da norma ISO 8217 e apresentado na Equação 2.

$$CCAI = \rho - 81 - 141 * \log[\log(\nu + 0,85)] \quad (2)$$

onde,

ρ = massa específica a 15°C, kg/m³

ν = viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s

Embora não seja um item presente na especificação de qualidade do óleo *bunker*, existem alguns limites estabelecidos, como prática recomendada, para o CCAI. Isso se deve ao fato de que a faixa de valores aceitável irá depender da aplicação, do tipo e das condições operacionais do motor em que o produto será utilizado. Dentre os agentes envolvidos nessas práticas estão os fornecedores do produto, os fabricantes de motores para navios e até mesmos os consumidores de óleo *bunker*.

Não existe um consenso na literatura sobre as faixas de valores nas quais se espera que o óleo *bunker* apresente uma boa qualidade de ignição. Valores normalmente considerados como prática recomendada para o CCAI encontram-se na faixa de 800 a 860 (AABO, 2003; HÜLSMANN *et al.*, 1991; LEWIS *et al.*, 1998; RAO *et al.*, 2005; SHIODE *et al.*, 1998; TECHNICAL BULLETIN, 2002; VALENCIA E ARMAS, 2005; ZEELENBERG *et al.*, 1983).

O CCAI permite que os combustíveis marítimos sejam comparados de acordo com a seguinte premissa: quanto maior o seu valor, pior a qualidade de ignição do combustível marítimo. Sua grande vantagem é usar propriedades que são necessariamente analisadas durante a produção do combustível, ou seja, a massa específica e a viscosidade cinemática.

Valores para o CCAI próximos ao limite superior recomendado (CCAI=860) implicam em uma baixa qualidade de ignição e afetam negativamente o desempenho do produto no motor. Os seus impactos podem não ser observados imediatamente em motores que operam em condições pouco severas, como, por exemplo, os de baixa velocidade. No entanto, os impactos certamente serão acusados em motores de média velocidade e podem ser tão severos

quanto, por exemplo, danos causados às válvulas de exaustão, devido a uma queima inadequada (TECHNICAL BULLETIN, 2002).

Por outro lado, valores muito baixos não garantem uma boa qualidade de ignição para o produto. Isso porque o produto pode apresentar elevada densidade e baixa viscosidade, devido à presença de grandes quantidades de correntes aromáticas, como por exemplo, o óleo leve de reciclo (LCO), adicionadas na sua preparação.

O CCAI é uma ferramenta útil na comparação entre combustíveis marítimos que tenham a mesma parte residual (PRADA JR. *et al.*, 2005). Entretanto, trata-se de uma relação entre a aromaticidade e o atraso de ignição que foi desenvolvida no passado, para um grupo particular de combustíveis marítimos. Além disso, não é representativo do processo de combustão real, fortemente influenciado por outras variáveis, que não são consideradas na equação em questão, tais como:

- o uso de aditivos; e
- por outras propriedades intrínsecas do combustível como, por exemplo, o teor de asfaltenos e o resíduo de carbono.

Devido principalmente aos motivos expostos acima, não é adequado aplicar limites genéricos para os valores de qualidade de ignição representados pelo CCAI. Um combustível que apresente um valor para o CCAI fora da faixa recomendada pode apresentar problemas de desempenho em um determinado tipo de motor e um bom desempenho em outros tipos.

2.2. Fuel Ignition Analyzer (FIA)

O fato do CCAI possuir algumas limitações na medição da qualidade de ignição dos combustíveis marítimos, incentivou a busca por outras metodologias que melhor representassem a combustão em um motor de navio. Após estudos baseados na técnica da Câmara de Combustão a Volume Constante (CCVC), foi desenvolvido um equipamento para medição de parâmetros de ignição e de combustão chamado *Fuel Ignition Analyzer* (FIA). A metodologia utilizada por este equipamento é capaz de determinar analiticamente parâmetros associados à combustão de diferentes de combustíveis marítimos (<http://www.fueltech.no>).

O conjunto de análise é constituído por um compartimento para amostra aquecido por meio de uma resistência, uma câmara de combustão isolada termicamente, um sistema de

injeção e por sensores de pressão e temperatura (Figura 3.1). Estes sensores são capazes de medir o tempo decorrido em cada etapa do processo de ignição e de combustão, pelas variações de pressão e temperatura dentro da câmara.



Figura 3.1 – Equipamento FIA (PRADA JR. *et al.*, 2005).

Embora o FIA possua um programa controlador que permita variar as condições de análise, os valores normalmente adotados para a pressão e temperatura são 4560 kPa (45 bar) e 500°C, respectivamente. Essa flexibilidade é importante porque permite realizar estudos de pesquisa tais como, o efeito dessas duas variáveis sobre a qualidade de ignição de diferentes combustíveis.

Antes do início do ensaio, é necessário conhecer, no mínimo, uma estimativa da viscosidade do produto a ser testado na temperatura de 50°C. O valor dessa propriedade é importante para que seja calculada a temperatura que a amostra deverá ser aquecida para atingir a viscosidade necessária para injeção (em torno de 15 mm²/s).

O método de análise padrão do equipamento consiste em uma série de 12 injeções da amostra. Contudo, esse número pode variar até 100 injeções por teste, caso necessário. Ao iniciar cada ensaio, são realizadas duas pré-injeções para garantir que a amostra testada anteriormente foi totalmente eliminada do sistema de injeção e para pré-condicionamento do equipamento.

O tempo de duração e o volume de amostra consumido em cada ensaio irão variar de acordo com o número de injeções da análise. As limitações encontradas nesse caso são a

capacidade do recipiente de amostra (100 mL) e o máximo de injeções permitido pelo programa controlador do equipamento (100 injeções). Para os valores padronizados pelo FIA, o ensaio é completado em cerca de 35 minutos.

O equipamento opera em condições constantes de volume, pressão e temperatura dentro da câmara de combustão. Do mesmo modo, para garantir a repetitividade dos resultados, a quantidade de amostra injetada também é constante. Os principais resultados obtidos nos testes (INTRODUCTION TO FIA 100/3, 200-), representados na Figuras 3.2 a 3.4, são:

- o atraso de ignição (AI), ou *ignition delay*, que por definição, é o tempo decorrido, em milissegundos, desde o início da injeção até que seja observada uma elevação na pressão inicial da câmara de 20,3 kPa (0,2 bar);
- o início da combustão principal (ICP), ou *start of main combustion*, que é o tempo decorrido, em milissegundos, até que seja observado um aumento na pressão de 304 kPa (3 bar), quando comparado com a pressão inicial da câmara;
- a taxa de liberação de calor, ou *rate of heat release* (ROHR), que é uma indicação da evolução do processo de combustão e do total de energia real liberada pela amostra. A partir dele é possível distinguir os combustíveis devido à diferença de composição química (AABO, 2003). Os dados para este parâmetro são obtidos a partir da curva de tempo x pressão da amostra;
- o número de cetano FIA, ou FIA *cetane number* (FIA CN), que é obtido pela conversão do valor do ICP em número de cetano, mediante uma interpolação em uma curva de calibração construída com produtos de número de cetano conhecidos por meio de uma fórmula embutida no programa controlador do equipamento. Pela Figura 3.4 pode ser observado que a curva representada pelo número de cetano FIA x ICP é assintótica nas extremidades. Próximo a esses pontos, a reprodutibilidade dos resultados é muito ruim e amostras com diferentes AI ou ICP apresentam o mesmo FIA CN.

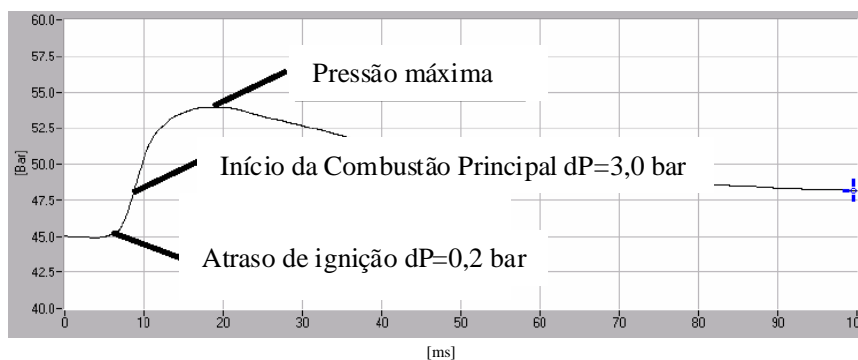


Figura 3.2– Representação gráfica do atraso de ignição (AI) e do início da combustão principal (ICP) obtidas no *Fuel Ignition Analyzer* (INTRODUCTION TO FIA 100/3, 200-).

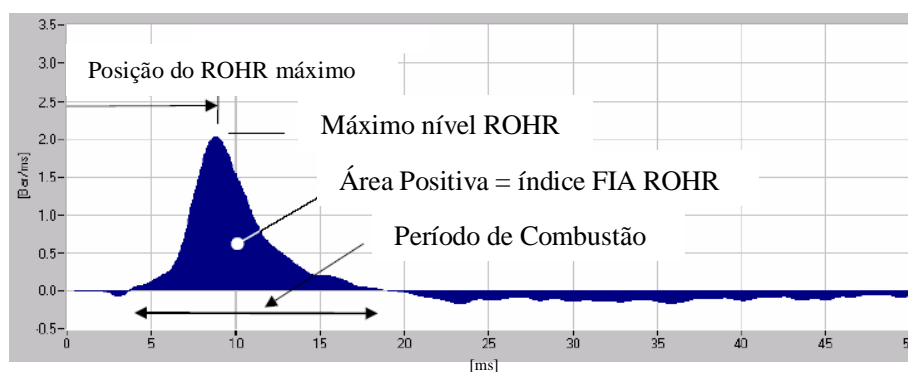


Figura 3.3 – Representação gráfica da taxa de liberação de calor (ROHR) obtidas no *Fuel Ignition Analyzer* (INTRODUCTION TO FIA 100/3, 200-).

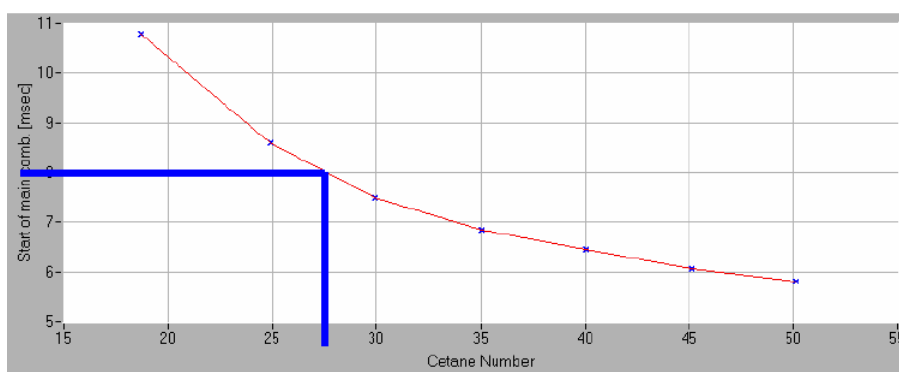


Figura 3.4 – Representação gráfica do número de cetano FIA (FIA CN) obtido no *Fuel Ignition Analyzer* (INTRODUCTION TO FIA 100/3, 200-).

Nesta dissertação, para cada teste foi adotada numa série de 18 injeções para assegurar a boa qualidade e confiabilidade dos resultados. Os principais parâmetros a serem avaliados

serão: o atraso de ignição (AI), o início da combustão principal (ICP) e o número de cetano FIA (FIA CN).

Testes realizados com o equipamento FIA, utilizando combustíveis marítimos com diferentes qualidades de ignição, possibilitaram uma proposta de classificação das amostras segundo o parâmetro FIA CN de acordo com a Tabela 3.1 (INTRODUCTION TO FIA 100/3, 200-).

Tabela 3.1 – Proposta de Classificação de amostras de combustíveis marítimos segundo o número de cetano FIA (FIA CN).

FIA CN	Qualidade de ignição
< 25	Muito ruim
25-28	Ruim
28-35	Aceitável
35-40	Boa
> 40	Muito boa

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Correntes pesadas e diluentes

As amostras de óleo *bunker* utilizadas neste trabalho são constituídas de misturas de correntes pesadas com diluentes. As correntes pesadas utilizadas são os resíduos de vácuo (RV) e asfáltico (RASf) e os cortes obtidos a partir de três petróleos pesados e asfálticos representativos daqueles produzidos no Brasil, fornecidos pelo Centro de Pesquisas da Petrobras.

As principais características dos petróleos utilizados são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Características dos petróleos em estudo (densidade, viscosidade, acidez total e teor de enxofre).

	Petróleo 1	Petróleo 2	Petróleo 3
Densidade, °API	19,6	20,2	11,8
Viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s	76,49	161,4	864,4
Acidez total, mg KOH/g	1,23	4,01	3,68
Teor de enxofre, mg/kg	0,67	1,05	0,81

Os primeiros requisitos de especificação para um combustível marítimo que deverão ser atendidos pela corrente pesada ou por suas misturas com as correntes de diluentes são o ponto de fulgor, a massa específica e a viscosidade.

Os petróleos, devido à presença de hidrocarbonetos leves, de baixo ponto normal de ebulição, em sua composição, apresentam valores para o ponto de fulgor menores ou iguais a 0 °C. Esses produtos não atendem diretamente às especificações para o óleo *bunker* que necessita de um valor mínimo de 60°C para essa propriedade, conforme apresentado no Capítulo 2.

Para atender a esse requisito com o petróleo, foi necessário remover os componentes mais leves presentes nos petróleos por meio de uma destilação fracionada. Neste estudo, foram removidos os compostos da faixa da nafta e mais leves dos petróleos. Como resultado dessa operação, foram obtidas 2 frações: uma fração rica em compostos leves e outra de um corte 248°C+ (248°C+ significa todas as frações de hidrocarbonetos com temperatura de ebulição normal superior a 248°C), que foi utilizada ao longo do trabalho para compor as misturas.

As principais características das correntes pesadas utilizadas podem ser observadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Características das correntes pesadas em estudo (densidade e viscosidade).

	RV	RASF	Corte do Petróleo 1 248°C+	Corte do Petróleo 2 248°C +	Corte do Petróleo 3 248°C +
°API	8,7	3,8	16,5	15,6	11,3
v₅₀	4,749E+4	1,245E+9	517,1	517,1	5595

Legenda: °API – densidade, °API v₅₀ - viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s

Os diluentes utilizados neste trabalho foram as correntes de refino de querosene e de gasóleo pesado atmosférico, provenientes processo de destilação atmosférica, e de óleo leve de reciclo (LCO), proveniente do processo de craqueamento catalítico, que são obtidas a partir do mesmo petróleo e usualmente utilizadas na produção de óleo *bunker*. As amostras foram fornecidas pela Centro de Pesquisas da Petrobras e suas principais características físico-químicas são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Características dos diluentes (densidade e viscosidade).

	Querosene (Q)	Óleo leve de reciclo (LCO)	Gasóleo pesado atmosférico (GOP)
Densidade, °API	38,3	15,1	28,7
v₅₀, mm²/s	1,450	2,422	19,02

Legenda: v₅₀ - viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s

3.2 Preparação das amostras de óleo *bunker*

Após caracterização do ponto de fulgor, massa específica e viscosidade das correntes pesadas e dos diluentes utilizados para a formulação do óleo *bunker*, foram determinadas as composições das misturas.

A definição das misturas a serem preparadas foi baseada na escolha dos produtos que apresentam comercialização mais significativa no mercado mundial de óleo *bunker*. Neste

caso, foram selecionados o MF 180 e MF 380, cujas especificações são apresentadas na Tabela 4.4.

Nesta dissertação MF 180 corresponde às nomenclaturas da ISO 8217 (ISO, 2005) RME 180 e RMF 180, enquanto que, MF 380 equivale às nomenclaturas RMG 380, RMH 380 e RMK 380. A diferença dada nas últimas letras de cada tipo de amostra significa que uma das seguintes propriedades sofreu alteração: massa específica, resíduo de carbono, teor de cinzas ou teor de vanádio.

Tabela 4.4 - Especificação dos MF 180 e MF 380 produzidos pela Petrobras (MEP).

Propriedade	Limite	RME 180	RMF 180	RMG 380	RMH 380	RMK 380
Massa específica a 15°C, kg/m ³	Max.	991,0	991,0	991,0	991,0	1010,0
Viscosidade Cinemática 50°C, mm ² /s	Max.	180,0	180,0	380,0	380,0	380,0
Ponto de Fulgor, °C	Min.	60	60	60	60	60
Ponto de Fluidez (superior), °C	Max.	30	30	30	30	30
Resíduo de Carbono, % m/m [a]	Max.	15	20	18	22	22
Cinzas, % (m/m) [b]	Máx.	0,10	0,15	0,15	0,15	0,15
Água, % (v/v)	Máx.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Enxofre, % m/m	Max.	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
Vanádio, mg/kg	Máx.	200	500	300	600	600
Sedimento Total Potencial, % (m/m)	Máx.	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Alumínio mais silício, mg/kg	Máx.	80	80	80	80	80
Óleo Lubrificante Usado [b]		Isento				
Zinco, mg/kg	Máx.	15				
Fósforo, mg/kg	Máx.	15				
Cálcio, mg/kg	Máx.	30				
CCAI [c]	Máx.	850				

Legenda: [a] Valor obtido na amostra total. Como métodos alternativos serão permitidas a determinação pelo resíduo de carbono Conradson ou pelo Ramsbottom (por correlação). Em caso de desacordo entre os resultados prevalecerá o método do micro resíduo de carbono.

[b] O combustível não deverá conter Óleo Lubrificante Usado (OLU). Se um ou mais dos elementos: Zinco, Fósforo ou Cálcio atenderem à especificação de limite máximo, o combustível será considerado livre de OLU. A presença de OLU só será considerada se os três elementos excederem os limites especificados.

[c] Para cálculo do CCAI, utilizar a fórmula citada na Norma Internacional ISO 8217 ou na Norma Petrobras N-2651.

Fonte: Manual de Especificação de Produtos – Petrobras

A partir das propriedades das correntes a serem usadas na composição dos óleos *bunker* experimentais, foi possível calcular os teores de cada componente na mistura. Para tanto, foram limitadas a viscosidade máxima, a massa específica máxima e o ponto de fulgor mínimo das misturas aos valores especificados para os MF 180 e MF 380.

O ponto de fulgor de todas as correntes pesadas utilizadas atendem às especificações dos combustíveis marítimos residuais. Em relação aos diluentes, em função dos seus baixos teores nas misturas, o ponto de fulgor foi medido na mistura final.

O cálculo das viscosidades e densidades das misturas foi possível utilizando correlações de misturas. A partir dessas estimativas, determinaram-se os teores de cada corrente que seriam utilizados na preparação das misturas. Depois de preparadas as misturas, as propriedades foram medidas experimentalmente.

A estimativa das viscosidades foi realizada conforme metodologia apresentada no item 4.3. As composições das misturas selecionadas são apresentadas na Tabela 4.5, enquanto que as propriedades medidas para as misturas são apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.5 - Composição volumétrica (%v/v) das misturas experimentais de óleo *bunker*

Misturas	RV	RASF	Corte do Petróleo 1 248°C+	Corte do Petróleo 2 248°C+	Corte do Petróleo 3 248°C+	LCO	Q	GOP
M01	57,9					41,6	0,5	
M02	57,9					42,1		
M03	62,5					35,5		2,0
M04	57,1					40,9		2,0
M05	64,2					34,3	1,5	
M06		48,3				41,7	10,0	
M07		44,0				44,0		12,0
M08		56,0				29,2	14,8	
M09		48,5				35,0		16,5
M10		58,6					41,4	
M11		36,0						64,0
M12			86,7			12,8	0,5	
M13			86,6			13,4		
M14			95,2			2,8		2,0
M15			85,6			12,4		2,0
M16			96,3			3,2	0,5	
M17			96,2			3,8		
M18				86,7		12,8	0,5	
M19				86,6		13,4		
M20				95,2		2,8		2,0
M21				85,6		12,4		2,0
M22				96,3		3,2	0,5	
M23				96,2		3,8		
M24					70,9	28,6	0,5	

Tabela 4.5 - (cont.).

Misturas	RV	RASF	Corte do Petróleo 1 248°C+	Corte do Petróleo 2 248°C+	Corte do Petróleo 3 248°C+	LCO	Q	GOP
M25					70,8	29,2		
M26					77,9	20,1		2,0
M27					70,0	28,0		2,0
M28					78,8	20,7	0,5	
M29					78,7	21,3		
M30	45,5							54,5
M31	61,0						39,0	

Tabela 4.6 - Propriedades determinadas em laboratório para as misturas experimentais de óleo *bunker*.

Misturas	Densidade °API	Viscosidade cinemática 50°C (mm ² /s)	CCAI
M01	11,5	164,0	859,6
M02	11,4	180,2	859,0
M03	11,3	351,0	852,9
M04	11,6	162,5	859,0
M05	11,3	353,4	852,8
M06	10,5	174,2	866,3
M07	10,1	175,7	868,5
M08	9,8	353,0	862,8
M09	9,9	183,8	869,8
M10	14,4	492,6	828,3
M11	14,4	296,7	833,5
M12	16,4	161,1	827,2
M13	14,9	161,4	836,7
M14	15,0	573,7	822,8
M15	15,1	162,5	835,8
M16	14,9	303,6	829,9
M17	14,8	301,6	830,5
M18	17,3	153,3	822,2
M19	15,6	152,1	833,1
M20	15,7	358,1	822,7
M21	15,7	152,8	832,2
M22	15,7	355,6	823,2
M23	15,6	351,9	823,8
M24	12,7	131,8	854,4
M25	12,4	129,9	856,5
M26	12,4	303,8	846,6
M27	12,7	139,8	853,4
M28	12,2	296,2	848,3
M29	12,1	291,3	849,1
M30	16,3	575,2	814,2
M31	18,9	170,6	810,6

Legenda: CCAI – *calculated carbon aromaticity index*

A avaliação da qualidade de ignição e de combustão das misturas considerou os métodos atualmente aceitos para medir esses parâmetros que são o CCAI e a avaliação da combustão a volume constante. Dessa forma, também foi possível avaliar e comparar os resultados obtidos pelas diferentes metodologias.

3.3 Análise das propriedades das correntes e das amostras

3.3.1 Viscosidade cinemática (ASTM D445)

A viscosidade das correntes de diluentes, dos petróleos e das misturas experimentais de óleo *bunker* foi determinada de acordo com o método ASTM D445 (ASTM, 2006).

A amostra é aquecida para homogeneização e retirada uma alíquota representativa. Após ser filtrada, para eliminar sólidos em suspensão, é vertida para um tubo viscosimétrico e aguarda-se o tempo necessário para atingir a temperatura do banho viscosimétrico.



Figura 4.1 – Foto do viscosímetro (PAC-HERZOG, 2006).

A determinação da viscosidade é efetuada e registra-se o tempo que a amostra demora a percorrer as duas marcas no tubo viscosimétrico. O tempo, em segundos, é multiplicado pelo valor do fator do tubo viscosimétrico e obtém-se o valor da viscosidade do produto.

A metodologia usada para a estimativa de viscosidade de misturas é dado segundo o modelo Chevron (FARAH, 2006). Segundo esta metodologia, os fatores de mistura de viscosidade de cada componente são calculados de acordo com a Equação 3.

$$IV_i = \ln(v_i) / \ln(v_i * 1000) \quad (3)$$

onde,

IV_i = fator de mistura de viscosidade do componente i da mistura;

\ln = logaritmo neperiano;

v_i = viscosidade cinemática do componente i, mm^2/s

Em seguida, considerando a aditividade volumétrica para este fator, é obtido o fator de viscosidade da mistura dado pela Equação 4. A viscosidade da mistura é então calculada algebricamente por meio da Equação 5.

$$IV_m = \sum_i^n IV_i * y_i \quad (4)$$

$$v_m = \exp(IV_m * \ln 1000 / (1 - IV_m)) \quad (5)$$

onde,

IV_m = fator de viscosidade da mistura;

y_i = fração volumétrica do componente i na mistura;

v_m = viscosidade da mistura, mm^2/s

3.3.2 Densidade/Massa específica (ASTM D4052)

A amostra é aquecida para homogeneização e retirada de uma alíquota representativa. Depois de ser filtrada, para eliminar sólidos em suspensão, a amostra é introduzida dentro do tubo oscilatório em U do densímetro automático. Após ser atingido o equilíbrio térmico, a

frequência oscilatória da amostra no tubo é convertida por meio de uma função interna do equipamento no valor de densidade e o resultado é obtido.



Figura 4.2 – Foto do densímetro digital (ANTON-PAAR, 2006)

A metodologia usada para a estimativa de densidade de misturas (FARAH, 2006) considera a aditividade em base volumétrica entre os componentes, conforme pode ser observado na Equação 6.

$$\rho_m = \sum_i^n \rho_i * y_i \quad (6)$$

onde,

ρ_m = densidade ou massa específica da mistura, kg/m³;

ρ_i = densidade ou massa específica do componente da mistura, kg/m³;

y_i = fração volumétrica do componente i na mistura;

3.3.3 Qualidade de ignição e de combustão

A qualidade de ignição foi determinada usando o *Calculated Carbon Aromaticity Index* (CCAI) de acordo com a Equação 2. Para tentar estabelecer um critério de diferenciação

entre os resultados obtidos para este parâmetro, foi determinada a reprodutibilidade do CCAI a partir do limite superior para o ensaio de viscosidade e o limite superior da massa específica.

A combinação dos valores limites para a viscosidade e massa específica, considerando suas reprodutibilidades, foi avaliada e para esta dissertação, segundo PRADA JR. (2007), será adotada que uma variação no CCAI para o MF 180 inferior a 2,5 unidades, e inferior a 3,5 para o MF 380, não permite diferenciar as amostras quanto a este parâmetro.

Embora não existam limites normatizados para faixa de valores do CCAI, e, em alguns casos, seja citado somente o limite superior, nesta dissertação foi adotada a faixa entre 800 e 860 como limites para avaliação.

Também será utilizado, nesta dissertação, um analisador de combustão a volume constante, modelo *Fuel Ignition Analyzer* (FIA) 100/4, que fornece os dados de atraso de ignição (AI), início da combustão principal (ICP) e número de cetano FIA (FIA CN).

Um modelo mais recente (*Fuel Combustion Analyzer* - FCA) foi desenvolvido com nova tecnologia para controle das condições de teste da qualidade de ignição e combustão do óleo *bunker* (<http://www.fueltech.no>). Esse avanço permitiu além da normatização do ensaio, que fossem estabelecidos os dados de repetitividade e reprodutibilidade para os parâmetros atraso de ignição (AI), o *mean combustion delay* (MCD), que tem o mesmo significado físico do ICP, e o número de cetano estimado (ECN), que está relacionado ao FIA CN por meio da Equação 7 (IP 541).

$$ECN = -3,5713 + 1,2175 \times FIACN \quad (7)$$

Nesta dissertação, foram adotadas as seguintes condições operacionais para teste no equipamento de combustão a volume constante:

- pressão da câmara de combustão: 4560 kPa (45 bar);
- temperatura da câmara de combustão: 500°C;
- 18 injeções de amostra por teste e
- dados de reprodutibilidade do FCA.

4. RESULTADOS

Foram preparadas 31 amostras de óleo *bunker* a partir das correntes pesadas de resíduo de vácuo (RV), resíduo asfáltico (RASf) e cortes dos petróleos pesados e asfálticos. As misturas foram preparadas de forma a garantir que os valores de viscosidade, densidade e ponto de fulgor atendessem aos limites especificados para os combustíveis marítimos MF 180 e MF 380. Além disso, no planejamento da composição das misturas, foram adotadas as premissas abaixo:

- deve ser utilizada a menor quantidade possível de correntes de diluentes de maior valor (gasóleo pesado atmosférico e querosene);
- deve ser adicionada a corrente de óleo leve de reciclo (LCO) a todas as misturas; em algumas amostras, esta corrente não foi adicionada propositalmente para permitir a avaliação da sua influência na qualidade de ignição e de combustão do óleo *bunker*
- para cada corrente de resíduo ou corte do petróleo utilizada foram produzidas misturas com os mesmos teores de diluentes, sempre que possível, para permitir a verificação da influência do resíduo ou corte do petróleo na qualidade de ignição da mistura;
- as misturas deverão atender às faixas de viscosidade que compõem os combustíveis marítimos classificados como MF 180 ou MF 380. Além destas, foram preparadas três misturas tipo MF 700, para comparação.

Para compor as misturas foram utilizadas as seguintes correntes: RV, RASf, cortes dos petróleos 1, 2 e 3 (P1, P2, P3), óleo leve de reciclo (LCO), gasóleo pesado atmosférico (GOP) e querosene (Q). As correntes de diluição e os resíduos foram obtidos, no Centro de Pesquisas da Petrobras, a partir do mesmo petróleo processado. P1, P2 e P3 são os cortes dos petróleos pesados e asfálticos, após a remoção das frações leves até a faixa da nafta para ajuste do ponto de fulgor.

As propriedades das 31 misturas preparadas são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Propriedades das misturas experimentais de combustíveis marítimos.

Misturas	Densidade °API	Viscosidade cinemática 50°C (mm ² /s)	CCAI
M01	11,5	164,0	859,6
M02	11,4	180,2	859,0
M03	11,3	351,0	852,9
M04	11,6	162,5	859,0
M05	11,3	353,4	852,8
M06	10,5	174,2	866,3
M07	10,1	175,7	868,5
M08	9,8	353,0	862,8
M09	9,9	183,8	869,8
M10	14,4	492,6	828,3
M11	14,4	296,7	833,5
M12	16,4	161,1	827,2
M13	14,9	161,4	836,7
M14	15,0	573,7	822,8
M15	15,1	162,5	835,8
M16	14,9	303,6	829,9
M17	14,8	301,6	830,5
M18	17,3	153,3	822,2
M19	15,6	152,1	833,1
M20	15,7	358,1	822,7
M21	15,7	152,8	832,2
M22	15,7	355,6	823,2
M23	15,6	351,9	823,8
M24	12,7	131,8	854,4
M25	12,4	129,9	856,5
M26	12,4	303,8	846,6
M27	12,7	139,8	853,4
M28	12,2	296,2	848,3
M29	12,1	291,3	849,1
M30	16,3	575,2	814,2
M31	18,9	170,6	810,6

Legenda: CCAI – *calculated carbon aromaticity index*

4.1 Avaliação da influência da corrente pesada na qualidade de ignição da mistura

O objetivo desta comparação é analisar os aspectos relacionados à qualidade de ignição e de combustão para cada resíduo/corte do petróleo selecionado para estudo. As correntes pesadas usadas foram o resíduo de vácuo (RV), o resíduo asfáltico (RASf) e os cortes dos petróleos 1, 2 e 3 (P1, P2, P3), que foram obtidos a partir de petróleos pesados e asfálticos, após a remoção das frações leves até a faixa da nafta para ajuste do ponto de fulgor.

Os parâmetros de qualidade de ignição e de combustão foram avaliados usando o CCAI e a metodologia analítica de combustão a volume constante.

4.1.1 Avaliação das amostras preparadas com resíduo de vácuo (RV)

As misturas que utilizam o resíduo de vácuo (RV) como corrente pesada foram preparadas de acordo com as proporções indicadas na Tabela 5.2, que também apresenta suas viscosidades e densidades.

Tabela 5.2 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com o RV.

	M01	M02	M03	M04	M05	M30	M31
RV %v/v	57,9	57,9	62,5	57,1	64,2	45,5	61,0
LCO %v/v	41,6	42,1	35,5	40,9	34,3	0,0	0,0
Q %v/v	0,5	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	39,0
GOP %v/v	0,0	0,0	2,0	2,0	0,0	54,5	0,0
v₅₀	164,0	180,2	351,0	162,5	353,4	575,2	170,6
°API	11,5	11,4	11,3	11,6	11,3	16,3	18,9

Legenda: v₅₀: Viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s °API – densidade, °API

Para o resíduo de vácuo (RV), foram obtidos os resultados para a qualidade de ignição e de combustão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas produzidas com o RV.

	M01	M02	M03	M04	M05	M30	M31
CCAI	859,6	859,0	852,9	859,0	852,8	814,2	810,6
AI (ms)	15,65	16,20	15,30	16,15	15,80	7,30	9,30
ICP (ms)	20,20	20,90	19,45	20,70	20,35	8,80	12,15
FIA CN	<19,4	<19,4	<19,4	<19,4	<19,4	33,2	21,6

Legenda: CCAI: *calculated carbon aromaticity index* ICP: início da combustão principal
AI: atraso de ignição FIA CN: número de cetano obtido pelo FIA

Apenas as misturas 30 e 31 desse grupo, não apresentam em sua composição a corrente de LCO. A análise dos valores de CCAI para as misturas 1 a 5 demonstra que a qualidade de ignição das misturas é próxima ao limite superior recomendado (CCAI = 860).

A classificação das misturas em relação ao CCAI, em ordem crescente de qualidade de ignição e segundo o critério de reprodutibilidade apresentado no Capítulo 4, obedece à seguinte ordem:

$$\mathbf{M01 \cong M02 = M04 < M03 \cong M05 < M30 < M31}$$

Pode ser observado, a partir desta classificação, que existem três grupos de misturas com qualidades distintas. Os dois primeiros (M01, M02, M04 e M03 e M05) possuem valores muito próximos ao limite superior recomendado (CCAI=860) enquanto que, as misturas M30 e M31 denotam uma qualidade de ignição próxima ao limite inferior recomendado (CCAI=800), sendo a mistura 31 melhor que a 30. Tal observação indica que a corrente de LCO influencia de forma negativa a qualidade de ignição do produto.

Considerando os parâmetros início da combustão principal (ICP), como critério de qualidade de combustão, e o atraso de ignição (AI), como critério para a qualidade de ignição, os resultados não permitem uma diferenciação entre as misturas 1 a 5, todas com qualidade inferior se comparadas com as misturas 30 e 31. A nova ordem crescente de qualidade de ignição e de combustão é a seguinte:

$$\mathbf{M02 \cong M04 \cong M05 \cong M01 \cong M03 < M31 < M30}$$

Quanto à avaliação do parâmetro número de cetano FIA (FIA CN), não é possível distinguir entre as qualidades de ignição das misturas 1 a 5, pois todas possuem, para essa propriedade, valor inferior ao limite mínimo da curva de calibração do equipamento (FIA CN = 19,4). Quando medidos em motor de bancada, valores para o número de cetano inferiores a 20 apresentam uma reprodutibilidade ruim. Combustíveis com essa qualidade de ignição não entram em ignição nas condições operacionais utilizadas no motor diesel.

Em relação às amostras com valores de número de cetano FIA superiores ao limite de detecção, pode ser observado que a mistura 30 apresenta melhor qualidade de ignição que a

mistura 31. Esse resultado está em consonância com o observado pelos outros parâmetros determinados por metodologia analítica, como o AI e o ICP.

O melhor desempenho da mistura 30 em relação à mistura 31, nos critérios de qualidade de ignição e de combustão, pode ser atribuído ao diluente utilizado. Enquanto que a primeira mistura possui o gasóleo pesado atmosférico como corrente de diluição, mais adequada para combustão em motores a diesel, a última possui o querosene.

A diferença observada entre as seqüências obtidas pelo CCAI e pela metodologia analítica pode ser atribuída aos seguintes fatores principais:

- ao tipo e/ou característica da corrente usada para compor as misturas que apresentaram melhores qualidades de ignição e de combustão, como é o caso das misturas 30 e 31, que não possuem LCO em sua composição;
- existem combustíveis de diferentes viscosidades (MF 180 e MF 380) entre as misturas preparadas. Isso significa que, embora as misturas apresentem as mesmas correntes de diluentes em sua composição, as quantidades de cada diluente e do resíduo variam. Quanto maior for a quantidade de diluentes ou de resíduos com baixa qualidade de ignição na mistura, maior será a probabilidade de um baixo desempenho, em termos de qualidade de ignição e de combustão, quando testado em metodologia analítica ou em motor;
- enquanto que a metodologia analítica permite avaliar a contribuição de cada corrente que compõe a mistura, a correlação é função apenas das propriedades da mistura. Assim, embora as amostras possuam valores de CCAI semelhantes, as contribuições de cada corrente para a qualidade de ignição são diferentes, como indicado pela metodologia analítica.

A baixa qualidade de ignição e de combustão observada para as misturas 1 a 5 indica que as correntes que possuem LCO, não conseguem o efeito de diluição e melhoria da qualidade de ignição e de combustão que é observada com os diluentes querosene e gasóleo atmosférico pesado em sua composição. Este fato também é observado quando se utiliza esta corrente para a produção de óleo diesel. Os melhores resultados dentro do grupo foram obtidos pelas misturas 3 e 5 que possuem as menores quantidades de LCO adicionadas. A mistura 3, por exemplo, comparada com a mistura 4, ambas com LCO e GOP, indicam que, quanto maior a quantidade de LCO adicionada, pior a qualidade de ignição e de combustão.

4.1.2 Avaliação das amostras preparadas com resíduo asfáltico (RASf)

As misturas usando o resíduo asfáltico (RASf) como corrente pesada foram preparadas de acordo com as proporções indicadas na Tabela 5.4 que também apresenta suas viscosidades e densidades.

Tabela 5.4 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com RASf

	M06	M07	M08	M09	M10	M11
RASf %v/v	48,3	44,0	56,0	48,5	58,6	36,0
LCO %v/v	41,7	44,0	29,2	35,0	0,0	0,0
Q %v/v	10,0	0,0	14,8	0,0	41,4	0,0
GOB %v/v	0,0	12,0	0,0	16,5	0,0	64,0
v₅₀	174,2	175,7	353,0	183,8	492,6	296,7
°API	10,5	10,1	9,8	9,9	14,4	14,4

Legenda: v₅₀: Viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s °API – densidade, °API

Para o RASf, foram obtidos os resultados para a qualidade de ignição e de combustão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas produzidas com RASf.

	M06	M07	M08	M09	M10	M11
CCAI	866,3	868,5	862,8	869,8	828,3	833,5
AI (ms)	17,25	16,50	15,05	15,00	9,55	6,65
ICP (ms)	28,25	28,45	25,40	24,55	14,85	7,90
FIA CN	<19,4	<19,4	<19,4	<19,4	<19,4	42,0

Legenda: CCAI: *calculated carbon aromaticity index* ICP: início da combustão principal
AI: atraso de ignição FIA CN: número de cetano obtido pelo FIA

Apenas as misturas 10 e 11 não apresentam em sua composição a corrente de LCO. As misturas preparadas a partir do RASf permitem a classificação em ordem crescente de qualidade de ignição, com base nos resultados de CCAI, segundo a seqüência:

$$\mathbf{M09 \cong M07 \cong M06 \cong M08 < M11 \cong M10}$$

A análise pelo critério do CCAI permite avaliar que as amostras M06, M07, M08 e M09 poderão apresentar dificuldades de ignição. Isto se deve ao fato dos valores de CCAI encontrados estarem acima do valor máximo recomendado (CCAI = 860).

Considerando o parâmetro de qualidade de ignição (AI), as misturas com RASF apresentam uma ordenação diferente da encontrada para o CCAI:

$$\mathbf{M06 \cong M07 < M08 \cong M09 < M10 < M11}$$

É interessante observar que, para o ICP, a seqüência é quase a mesma que foi verificada para o AI, diferindo pela inversão da ordem entre M06 e M07 e pela equivalência estatística entre as misturas 6 e 8.

A avaliação quanto ao parâmetro número de cetano FIA (FIA CN) indica que não é possível distinguir entre as misturas 6 a 10, uma vez que todas possuem qualidade de ignição abaixo do valor mínimo detectado pela curva de calibração do equipamento. No entanto, pode ser observado que a mistura 11 deve possuir qualidade de ignição muito boa, pois apresenta valores baixos de AI e de ICP e um número de cetano FIA mais elevado (FIA CN = 42,0).

Dentre as misturas preparadas, aquelas que não possuem a corrente de LCO em sua composição, M10 e M11, são as que apresentam melhor qualidade de ignição e de combustão, em relação a todos os parâmetros avaliados. A avaliação segundo a metodologia analítica (AI, ICP e FIA CN) indicou resultados melhores para a amostra M11 do que para a M10, enquanto que para o CCAI, a ordem se inverte.

A comparação da composição dessas duas misturas permite avaliar que os melhores resultados são obtidos para M11 cuja corrente de diluição é o gasóleo pesado atmosférico (GOP), enquanto que, em M10, foi usado o querosene. Por este motivo, os valores de CCAI são melhores para M10 do que para M11, visto que a correlação é função da viscosidade e massa específica, propriedades que apresentam maior valor para o GOP que para o querosene.

Entre as amostras M06 a M09, as misturas M08 e M09 são as melhores em termos de qualidade de ignição e de combustão pela metodologia analítica. Segundo o CCAI, a amostra M08 é melhor que M09. Pelo critério do AI, ambas possuem resultados semelhantes, enquanto que pelo ICP, existe uma indicação M09 é melhor que M08. Uma análise mais detalhada mostra que, embora a mistura 9 possua maior quantidade de LCO que a mistura 8, a contribuição da corrente de GOP pode gerar um efeito compensador na qualidade de ignição e de combustão.

4.1.3 Avaliação das amostras preparadas com o corte do petróleo 1

Na Tabela 5.6 são apresentadas as proporções utilizadas no preparo das misturas a partir do corte do petróleo 1, além de suas viscosidades e densidades, enquanto que na Tabela 5.7 são observados os resultados para a qualidade de ignição e de combustão das mesmas.

Tabela 5.6 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com o corte do petróleo 1

	M12	M13	M14	M15	M16	M17
Corte do petróleo 1 %v/v	86,7	86,6	95,2	85,6	96,3	96,2
LCO %v/v	12,8	13,4	2,8	12,4	3,2	3,8
Q %v/v	0,5	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0
GOP %v/v	0,0	0,0	2,0	2,0	0,0	0,0
v₅₀	161,1	161,4	573,7	162,5	303,6	301,6
°API	16,4	14,9	15,0	15,1	14,9	14,8

Legenda: v₅₀: Viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s °API – densidade, °API

Tabela 5.7 - Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas com o corte do petróleo 1.

	M12	M13	M14	M15	M16	M17
CCAI	827,2	836,7	822,8	835,8	829,9	830,5
AI (ms)	10,05	10,35	8,85	9,90	8,45	9,45
ICP (ms)	12,30	12,75	10,90	12,25	10,35	11,40
FIA CN	21,2	20,4	25,2	21,3	26,8	23,7

Legenda: CCAI: *calculated carbon aromaticity index* ICP: início da combustão principal
AI: atraso de ignição FIA CN: número de cetano obtido pelo FIA

Todas as misturas preparadas com o corte do petróleo 1 possuem em sua composição a corrente de LCO. A avaliação dos resultados de acordo com o critério do CCAI demonstra que a qualidade de ignição das misturas 12 a 17 é boa, na faixa intermediária dos limites recomendados (CCAI entre 800 e 860).

A classificação das misturas em relação ao CCAI, em ordem crescente de qualidade, obedece à seguinte ordem:

$$\mathbf{M13 \cong M15 < M17 \cong M16 \cong M12 < M14}$$

Considerando como critérios de qualidade de combustão e de ignição, os valores determinados pela metodologia analítica para o início da combustão principal (ICP) e o atraso

de ignição (AI), respectivamente, a classificação sofre uma mudança significativa, conforme pode ser observado pela seqüência em ordem crescente de qualidade:

$$\mathbf{M13 \cong M12 \cong M15 \cong M17 \cong M14 \cong M16}$$

Como pode ser observado pela nova classificação, a mistura 12, que pelo critério do CCAI possui boa qualidade de ignição, apresenta baixa qualidade pela metodologia da combustão a volume constante. A análise da composição da amostra indica que o elevado teor de LCO deve ser o responsável por essa mudança de comportamento. Essa avaliação só é possível de ser feita a partir da metodologia analítica.

Outro fator que contribui para essa conclusão é a baixa qualidade de ignição da mistura 13, que possui o maior teor de LCO nesse grupo de 6 amostras. A avaliação da mistura 16, que possui em sua composição as mesmas correntes que a mistura 12, porém, com menor quantidade de diluentes, mostrou um bom desempenho na metodologia analítica.

Ao contrário do verificado com o RV e com o RASF, não se observa uma mudança na ordem de classificação entre os valores de AI e ICP. A explicação para esse fato deve estar na melhor qualidade de ignição e de combustão apresentada pelo corte do petróleo 1 em relação ao RV e ao RASF.

As misturas preparadas com o corte do petróleo 1 possibilitaram a comparação do número de cetano FIA. A classificação pela ordem crescente de qualidade (do menor para o maior valor) apresentou comportamento semelhante ao verificado para o AI e ICP:

$$\mathbf{M13 \cong M12 \cong M15 \cong M17 \cong M14 \cong M16}$$

As misturas M14, M16 e M17, que possuem as menores quantidades de LCO, foram as que apresentaram os melhores resultados segundo o FIA CN. Como, para as misturas preparadas, as quantidades de querosene e gasóleo pesado atmosférico são pequenas, a influência destes na qualidade de ignição não é tão significativa como a observada quando a parte pesada é o RV ou o RASF.

De acordo com os resultados obtidos tanto pelo CCAI quanto pela metodologia analítica, as misturas preparadas com o corte do petróleo 1 apresentam melhores qualidades de ignição e de combustão do que as preparadas a partir do RV e do RASF, com a presença de LCO.

4.1.4 Avaliação das amostras preparadas com o corte do petróleo 2

As proporções utilizadas para o preparo das misturas com o corte do petróleo 2, como corrente pesada, e suas viscosidades e densidades são apresentadas na Tabela 5.8, enquanto que na Tabela 5.9, podem ser observados os resultados para a qualidade de ignição e de combustão dessas misturas.

Tabela 5.8 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com o corte do petróleo 2

	M18	M19	M20	M21	M22	M23
Corte do petróleo 2 %v/v	86,7	86,6	95,2	85,6	96,3	96,2
LCO %v/v	12,8	13,4	2,8	12,4	3,2	3,8
Q %v/v	0,5	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0
GOP %v/v	0,0	0,0	2,0	2,0	0,0	0,0
v₅₀	153,3	152,1	358,1	152,8	355,6	351,9
°API	17,3	15,6	15,7	15,7	15,7	15,6

Legenda: v₅₀: Viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s °API – densidade, °API

Tabela 5.9 - Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas produzidas com o corte do petróleo 2.

	M18	M19	M20	M21	M22	M23
CCAI	822,2	833,1	822,7	832,2	823,2	823,8
AI (ms)	9,45	9,20	8,50	9,65	8,40	8,60
ICP (ms)	11,60	11,20	10,10	11,80	10,10	10,30
FIA CN	23,2	24,3	27,5	22,6	27,5	26,9

Legenda: CCAI: *calculated carbon aromaticity index* ICP: início da combustão principal
AI: atraso de ignição FIA CN: número de cetano obtido pelo FIA

Todas as misturas preparadas com o corte do petróleo 2 possuem a corrente de LCO em sua composição. De acordo com os resultados de CCAI, a qualidade de ignição das misturas 18 a 23 encontra-se dentro da faixa recomendada (800-860) e é dada, em ordem crescente de qualidade:

$$\mathbf{M19 \cong M21 < M23 \cong M22 \cong M20 \cong M18}$$

Os parâmetros de qualidade de ignição e de combustão avaliados pela metodologia analítica – atraso de ignição (AI), início da combustão principal (ICP) e número de cetano FIA (FIA CN) - apresentam a mesma tendência de resultados quando se classifica da mais pobre para a melhor qualidade:

M21 \cong M18 \cong M19 \cong M23 \cong M20 \cong M22

Para os parâmetros ICP e FIA CN, as misturas 20 e 22 apresentam os mesmos valores numéricos. De um modo geral, comparando as misturas com LCO em sua composição, aquelas obtidas a partir do corte do petróleo 2 apresentam melhores resultados para o FIA CN que o corte do petróleo 1, RV, RASF. Isso indica que o corte do petróleo 2 possui uma qualidade de ignição e de combustão superior às correntes pesadas avaliadas até o momento.

Como pode ser observado, a seqüência verificada com os parâmetros de ignição determinados pela metodologia analítica difere da obtida para o CCAI. Essa diferença pode ser atribuída, entre outros fatores:

- ao fato de que o CCAI apenas avalia a viscosidade e massa específica da mistura, sem considerar a contribuição da qualidade das correntes usadas;
- à avaliação conjunta de combustíveis com viscosidades nas faixas de MF 180 e de MF 380, onde diluentes com diferentes quantidades e contribuições para a qualidade final do produto estão envolvidos;

Essas diferenças são outro fator importante a ser considerado. Maiores quantidades de diluentes que contribuam para um baixo desempenho, em termos de ignição ou de combustão, afetam significativamente a qualidade da mistura preparada. Os valores obtidos para as duas metodologias indicam que as misturas classificadas como MF 380 tendem a apresentar melhor qualidade de ignição e de combustão que os MF 180. Isso se deve ao fato de que uma menor quantidade de diluentes, principalmente aqueles com maior teor de aromáticos, contribuir para uma pobre qualidade de ignição e de combustão das misturas.

A mistura 18 apresentou uma boa qualidade de ignição pelo critério do CCAI, quando comparado com a mistura 22 que possui as mesmas correntes, porém em menores quantidades. Por outro lado, pela metodologia de combustão a volume constante, a qualidade é considerada baixa. A análise da composição da amostra indica que o elevado teor de LCO é o responsável por essa mudança de comportamento. Assim, é possível verificar que a metodologia analítica é capaz de avaliar a contribuição das correntes usadas nas misturas para a qualidade de ignição, enquanto que o CCAI somente avalia as propriedades da mistura.

4.1.5 Avaliação das amostras preparadas com o corte do petróleo 3

As misturas usando o corte do petróleo 3 como corrente pesada foram preparadas de acordo com as proporções indicadas na Tabela 5.10 que também apresenta suas viscosidades e densidades. Na Tabela 5.11, são apresentados os resultados para a qualidade de ignição e de combustão das misturas com o corte do petróleo 3.

Tabela 5.10 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com o corte do petróleo 3

	M24	M25	M26	M27	M28	M29
Corte do petróleo 3 %v/v	070,9	070,8	077,9	070,0	078,8	078,7
LCO %v/v	028,6	029,2	020,1	028,0	020,7	021,3
Q %v/v	000,5	000,0	000,0	000,0	000,5	000,0
GOP %v/v	000,0	000,0	002,0	002,0	000,0	000,0
v₅₀	131,8	129,9	303,8	139,8	296,2	291,3
°API	012,7	012,4	012,4	012,7	012,2	012,1

Legenda: v₅₀: Viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s

°API – densidade, °API

Tabela 5.11- Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas produzidas com o corte do petróleo 3.

	M24	M25	M26	M27	M28	M29
CCAI	854,4	856,5	846,6	853,4	848,3	849,1
AI (ms)	13,15	12,75	12,00	12,85	12,65	12,35
ICP (ms)	18,20	17,10	15,60	17,25	16,85	16,65
FIA CN	<19,4	<19,4	<19,4	<19,4	<19,4	<19,4

Legenda: CCAI: *calculated carbon aromaticity index*

ICP: início da combustão principal

AI: atraso de ignição

FIA CN: número de cetano obtido pelo FIA

Todas as misturas com o corte do petróleo 3 possuem uma maior quantidade da corrente de LCO que a observada nos outros cortes do petróleo, devido à sua maior viscosidade. A avaliação dos resultados de CCAI indica que a qualidade de ignição das misturas 24 a 29 é baixa, uma vez que os resultados são próximos ao valor máximo recomendado (CCAI = 860). Em termos de ordem de grandeza, os valores encontrados são comparáveis aos das amostras em que o resíduo de vácuo (RV) é misturado, com cerca de 40% de LCO, o que contribui para uma baixa qualidade de ignição da mistura. A classificação das misturas em relação ao CCAI, em ordem crescente de qualidade, é dada por:

$$\mathbf{M25 \cong M24 \cong M27 < M29 \cong M28 \cong M26}$$

Uma nova ordem crescente de qualidade de ignição e de combustão pode ser observada para os valores do início da combustão principal (ICP) e do atraso de ignição (AI), embora para estes parâmetros não existam diferenças em termos de reprodutibilidade:

$$M24 \cong M27 \cong M25 \cong M28 \cong M29 \cong M26$$

Quanto ao número de cetano FIA (FIA CN), os valores obtidos não permitem uma diferenciação de qualidade por serem inferiores à faixa de calibração do equipamento.

A diferença observada entre as seqüências obtidas para o CCAI e os parâmetros obtidos pela metodologia analítica podem ser explicadas pelos seguintes fatores principais:

- o CCAI avalia apenas a viscosidade e massa específica da mistura, sem considerar a contribuição da qualidade das correntes usadas;
- estão sendo avaliadas misturas com viscosidades na faixa do MF 180 e do MF 380, onde diluentes com diferentes quantidades e contribuições para a qualidade final do produto estão envolvidos;

Analisando-se os parâmetros de qualidade de ignição e de combustão determinados para este grupo de misturas, a M26 apresenta os melhores resultados. Isso se deve ao fato da menor quantidade de LCO adicionada e à presença de gásóleo pesado atmosférico como corrente de diluição. A amostra M27, que possui as mesmas correntes que a M26, apresentou qualidade inferior devido à maior quantidade de LCO necessária para classificar a mistura como MF 180. A mesma análise pode ser aplicada para os pares de misturas 24 e 28, 25 e 29.

4.2 Efeito dos diluentes na qualidade de ignição da mistura

O objetivo dessa análise foi verificar a influência do diluente na qualidade de ignição e de combustão das misturas. Para isso, as correntes utilizadas no preparo das misturas para esta avaliação foram o resíduo de vácuo (RV) e o asfáltico (RASf), freqüentemente utilizados como matriz para a produção de óleo *bunker*, e o óleo leve de reciclo (LCO), querosene e gásóleo pesado atmosférico, usualmente empregados como diluentes.

Os parâmetros de qualidade de combustão e de ignição das misturas preparadas para o estudo foram obtidos a partir dos métodos atualmente disponíveis (CCAI e metodologia de

combustão a volume constante). A Tabela 5.12 apresenta os dados das misturas preparadas para esta avaliação, enquanto que na Tabela 5.13 podem ser observados os valores obtidos pela metodologia analítica e pelo CCAI.

Tabela 5.12 - Composição, viscosidade e densidade das misturas produzidas com RV e RASF.

	M02	M30	M31	M10	M11
RV %v/v	57,9	45,5	61,0	0,0	0,0
RASF %v/v	0,0	0,0	0,0	58,6	36,0
LCO %v/v	42,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Q %v/v	0,0	0,0	39,0	41,4	0,0
GOP %v/v	0,0	54,5	0,0	0,0	64,0
v₅₀	180,2	575,2	170,6	492,6	296,7
°API	11,4	16,3	18,9	14,4	14,4

Legenda: v₅₀: Viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s °API – densidade, °API

Tabela 5.13- Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas produzidas com RV e RASF.

	M02	M30	M31	M10	M11
CCAI	859,0	814,2	810,6	828,3	833,5
AI (ms)	16,20	7,30	9,30	9,55	6,65
ICP (ms)	20,90	8,80	12,15	14,85	7,90
FIA CN	<19,4	33,2	21,6	<19,4	42,0

Legenda: CCAI: *calculated carbon aromaticity index* ICP: início da combustão principal
AI: atraso de ignição FIA CN: número de cetano obtido pelo FIA

As misturas M02, M30 e M31 foram preparadas a partir do RV, enquanto que M10 e M11 foram preparadas a partir do RASF. O objetivo de analisar os dois grupos de amostras foi verificar se o comportamento em termos de qualidade de ignição e de combustão:

- apresentava a mesma tendência, independentemente da corrente pesada utilizada ou,
- poderia ser atribuído a possíveis interações químicas entre os componentes pesados e os diluentes das misturas.

As misturas de RASF com LCO não foram possíveis de ser avaliadas pela metodologia analítica ora porque a viscosidade da mistura preparada era elevada, ora porque a qualidade de ignição era muito baixa.

A classificação segundo a qualidade de ignição das misturas utilizadas nesta avaliação, do maior para o menor valor de CCAI, é dada pela seguinte seqüência:

M02 < M10 \cong M11 < M30 < M31

Quando as misturas são separadas em grupos, de acordo com a corrente pesada utilizada, as misturas que utilizam RV (M02, M30 e M31) apresentam a seguinte classificação da qualidade de ignição, dada pelo CCAI:

M02 < M30 < M31

A diferença observada entre os valores de CCAI das misturas 30 e 31 indica uma qualidade ligeiramente superior para a amostra 31. Contribui para essa maior qualidade de acordo com o CCAI o fato de que M31 possui querosene como diluente. Assim, a viscosidade e a massa específica da mistura sofrem uma redução considerável, em maior proporção que o observado com o gasóleo pesado atmosférico.

As misturas que utilizam RV podem ser organizadas em ordem crescente de atraso de ignição (AI), início da combustão principal (ICP) e número de cetano FIA (FIA CN), obtidas pela metodologia de combustão a volume constante, como pode ser verificado a seguir:

M02 < M31 < M30

Com respeito às misturas que utilizam RASF como corrente pesada, os resultados determinados pelo CCAI divergem dos obtidos pela metodologia analítica (AI, ICP, FIA CN). Enquanto que pela correlação empírica M10 é melhor que M11, pela técnica de combustão a volumem constante M11 é melhor que M10.

A análise dos 2 grupos permite concluir que o mesmo comportamento é observado para cada grupo de mistura. Misturas que possuem somente o LCO como diluente em sua composição apresentam as mais pobres qualidades de ignição. Tal afirmação pode ser confirmada pela análise dos valores obtidos para o CCAI e para a metodologia analítica que apresentaram a mesma tendência. As amostras M11 e M30, que não possuem LCO, apresentam, em relação aos parâmetros de análise dados pela metodologia analítica, melhor qualidade de ignição e de combustão.

Esse comportamento das misturas, independente da corrente pesada utilizada, já era esperado. Os combustíveis utilizados em motores do ciclo diesel devem entrar em ignição espontaneamente, quando nebulizados, em função da temperatura e da pressão do sistema.

Assim, a contribuição dos diluentes, compostos mais leves presentes, tem importância significativa na qualidade de ignição das misturas.

A presença de elevados teores de compostos aromáticos no combustível, como ocorre com a corrente de LCO, dificulta a sua combustão em motores a diesel, aumentando o atraso de ignição do combustível. Elevados valores para este parâmetro implicam que a combustão ocorrerá fora do ponto desejado e, portanto, mais pobre será a sua qualidade de ignição.

Nos experimentos realizados, observa-se que a corrente de LCO, de elevado teor aromático, contribui fortemente para uma má qualidade de ignição e de combustão quando misturada às correntes pesadas para compor uma classe de combustíveis marítimos. Sua influência será tanto maior quanto maior for seu teor na mistura.

Quando é avaliado somente o efeito da corrente pesada nas misturas que não possuem LCO em sua composição, é possível comprovar que a qualidade de ignição do RASF é inferior a do RV, pela mesma razão que a análise feita para o diluente, ou seja, devido à maior quantidade de compostos aromáticos (LCO). Os dados obtidos pela metodologia analítica e pelo CCAI apresentam as mesmas tendências quando se comparam as amostras M10 e M31, onde os teores de diluentes são aproximadamente os mesmos.

4.3 Avaliação da qualidade de ignição e de combustão das amostras classificadas como MF 180

O objetivo dessa análise foi comparar a qualidade de ignição e de combustão das misturas que encontram-se na faixa relativa aos combustíveis marítimos classificados como MF 180. Esses combustíveis devem apresentar um valor máximo para a viscosidade cinemática, à temperatura de 50°C, de 180 mm²/s. No preparo desse conjunto de amostras, é necessária uma maior quantidade de diluente para ajuste da viscosidade da corrente pesada. Isso faz com que a qualidade de ignição e de combustão do produto seja mais dependente da qualidade da corrente de diluente utilizada.

Das 31 amostras preparadas para o estudo, 16 amostras foram classificadas como MF 180. A Tabela 5.14 apresenta os dados das misturas na faixa do MF 180 usadas nesta avaliação, enquanto que a Tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos pela metodologia analítica e pelo CCAI.

Tabela 5.14 - Composição, viscosidade e densidade das misturas classificadas como MF 180

%v/v	M01	M02	M04	M06	M07	M09	M12	M13	M15	M18	M19	M21	M24	M25	M27	M31
RV	57,9	57,9	57,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	61,0
RASF	0,0	0,0	0,0	48,3	44,0	48,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
P1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	86,7	86,6	85,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
P2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	86,7	86,6	85,6	0,0	0,0	0,0	0,0
P3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	70,9	70,8	70,0	0,0
LCO	41,6	42,1	40,9	41,7	44,0	35,0	12,8	13,4	12,4	12,8	13,4	12,4	28,6	29,2	28,0	0,0
Q	0,5	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	39,0
GOP	0,0	0,0	2,0	0,0	12,0	16,5	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	2,0	0,0
v₅₀	164,0	180,2	162,5	174,2	175,7	183,8	161,1	161,4	162,5	153,3	152,1	152,8	131,8	129,9	139,8	170,6
°API	11,5	11,4	11,6	10,5	10,1	9,9	16,4	14,9	15,1	17,3	15,6	15,7	12,7	12,4	12,7	18,9

Legenda: RV – resíduo de vácuo
RASF – resíduo asfáltico
P1, P2, P3 – cortes dos petróleos 1, 2, 3
LCO – óleo leve de reciclo
Q – querosene
GOP – gasóleo pesado atmosférico
v₅₀ - viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s
°API – densidade, °API

Tabela 5.15 - Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas classificadas como MF 180.

	M01	M02	M04	M06	M07	M09	M12	M13	M15	M18	M19	M21	M24	M25	M27	M31
CCAI	859,6	859,0	859,0	866,3	868,5	869,8	827,2	836,7	835,8	822,2	833,1	832,2	854,4	856,5	853,4	810,6
AI (ms)	15,65	16,20	16,15	17,25	16,50	15,00	10,05	10,35	9,90	9,45	9,20	9,65	13,15	12,75	12,85	9,30
ICP (ms)	20,20	20,90	20,70	28,25	28,45	24,55	12,30	12,75	12,25	11,60	11,20	11,80	18,20	17,10	17,25	12,15
FIA CN	<19,4	<19,4	<19,4	<19,4	<19,4	<19,4	21,2	20,4	21,3	23,2	24,3	22,6	<19,4	<19,4	<19,4	21,6

Legenda: CCAI: *calculated carbon aromaticity index*
AI: atraso de ignição
ICP: início da combustão principal
FIA CN: número de cetano obtido pelo FIA

A classificação das misturas em ordem decrescente do CCAI, ou seja, crescente de qualidade de ignição, respeita a seguinte seqüência:

$$\mathbf{M09 \cong M07 \cong M06 < M01 \cong M02 = M04 \cong M25 \cong M24 \cong M27 < M13 \cong M15 \cong M19 \cong M21 \cong M12 \cong M18 < M31}$$

A análise pela metodologia de combustão a volume constante, de forma análoga ao verificado pela avaliação por corrente pesada, apresenta valores diferentes dos observados para o CCAI. Considerando os valores encontrados para o início da combustão principal (ICP), a nova classificação é dada pela seqüência que varia da mais pobre para a melhor qualidade de combustão:

$$\mathbf{M07 \cong M06 \cong M09 \cong M02 \cong M04 \cong M01 \cong M24 \cong M27 \cong M25 < M13 \cong M12 \cong M15 \cong M31 \cong M21 \cong M18 \cong M19}$$

No que tange ao critério de qualidade de ignição, representado pelo atraso de ignição (AI), uma mudança é observada em relação ao ICP, conforme pode ser observado na ordem crescente de qualidade de ignição:

$$\mathbf{M06 \cong M07 \cong M02 \cong M04 \cong M01 \cong M09 < M24 \cong M27 \cong M25 < M13 \cong M12 \cong M15 \cong M21 \cong M18 \cong M31 \cong M19}$$

Quanto à avaliação do número de cetano FIA (FIA CN), não é possível distinguir entre as misturas M01, M02, M04, M06, M07, M09, M24, M25, M27, pois todas possuem qualidade de ignição inferior ao valor mínimo detectado pela curva de calibração do equipamento. Isso se deve provavelmente à grande quantidade de LCO utilizada no ajuste da viscosidade dessas misturas e que apresenta características de baixa qualidade de ignição e de combustão. Por outro lado, as misturas que apresentaram valores mensuráveis podem ser classificadas na seguinte ordem crescente de qualidade:

$$\mathbf{M13 \cong M12 \cong M15 \cong M31 \cong M21 \cong M18 \cong M19}$$

A partir da análise das correntes pesadas utilizadas foi observado que:

- existe uma tendência de que os resultados obtidos com as amostras preparadas com RV possuam melhor qualidade de ignição que as com RASF;
- as amostras preparadas com os cortes dos petróleos 1 e 2, possuem menores quantidades de diluentes em sua composição, principalmente LCO, e seus parâmetros de qualidade de ignição e de combustão são melhores que os obtidos com RV e RASF. Para o corte do petróleo 2, são observadas as melhores qualidades de ignição e de combustão, tanto na metodologia analítica quanto pelo CCAI, entre todas as correntes pesadas estudadas;
- a qualidade de ignição e de combustão das misturas com o corte do petróleo 3 apresentam os valores mais altos de CCAI entre todos os cortes do petróleo, devido a sua elevada viscosidade, encontrando-se na mesma ordem de grandeza do RV e melhores do que os obtidos com o RASF.
- a qualidade da mistura de RV com querosene (M31) apresenta resultados de qualidade de ignição e de combustão da mesma ordem de grandeza que as observadas para os cortes dos petróleos 1 e 2. A análise do CCAI sugere elevada qualidade de ignição para a M31.

A comparação entre os resultados obtidos a partir do CCAI e pela metodologia analítica, em especial o AI e o ICP, indicam que esta última metodologia é mais sensível às variações na composição e às correntes usadas como diluentes do que o CCAI. Conforme discutido em estudos anteriores por PRADA JR. *et al.* (2005), quando as frações pesadas usadas na composição dos combustíveis marítimos apresentam diferentes origens, o CCAI se torna um parâmetro com pouca precisão para avaliação da qualidade de ignição.

Os dados obtidos por meio desta comparação indicam que a utilização dos cortes dos petróleos permitem obter qualidade de ignição e de combustão superior à obtida com o RV e o RASF, mesmo quando a corrente de diluição apresenta baixa qualidade como é o caso do LCO. Isso se deve provavelmente a presença de componentes mais leves nesses cortes, como por exemplo, o querosene e o gásóleo atmosférico. O uso do RV diluído com grande quantidade de querosene não produz uma qualidade superior à obtida quando são usados os cortes do petróleo. Também foi possível verificar que cortes dos petróleos com a mesma densidade em grau API podem fornecer resultados diferentes de qualidade de ignição e de combustão, como os observados para os cortes dos petróleos 1 e 2.

4.4 Avaliação da qualidade de ignição e de combustão das amostras classificadas como MF 380

O objetivo dessa análise foi comparar a qualidade de ignição e de combustão das misturas que encontram-se na faixa relativa aos combustíveis marítimos classificadas como MF 380. Esses combustíveis devem apresentar um valor máximo para a viscosidade cinemática, à temperatura de 50°C, igual a 380 mm²/s.

Das 31 amostras preparadas para o estudo, 12 estão classificadas como MF 380. A Tabela 5.16 apresenta os dados das misturas classificadas como MF 380 usadas nesta avaliação, enquanto que a Tabela 5.17 apresenta os resultados obtidos pela metodologia analítica e pelo CCAI.

Tabela 5.16 - Composição, viscosidade e densidade das misturas classificadas como MF 380

%v/v	M03	M05	M08	M11	M16	M17	M20	M22	M23	M26	M28	M29
RV	62,5	64,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RASF	0,0	0,0	56,0	36,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
P1	0,0	0,0	0,0	0,0	96,3	96,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
P2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	95,2	96,3	96,2	0,0	0,0	0,0
P3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	77,9	78,8	78,7
LCO	35,5	34,3	29,2	0,0	3,2	3,8	2,8	3,2	3,8	20,1	20,7	21,3
Q	0,0	1,5	14,8	0,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0
GOP	2,0	0,0	0,0	64,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0
v₅₀	351,0	353,4	353,0	296,7	303,6	301,6	358,1	355,6	351,9	303,8	296,2	291,3
°API	11,3	11,3	9,8	14,4	14,9	14,8	15,7	15,7	15,6	12,4	12,2	12,1

Legenda: RV – resíduo de vácuo
RASF – resíduo asfáltico
P1, P2, P3 – cortes dos petróleos 1, 2, 3
LCO – óleo leve de reciclo
Q – querosene
GOP – gasóleo atmosférico pesado
v₅₀ - viscosidade cinemática a 50°C, mm²/s
°API – densidade, °API

Tabela 5.17 - Parâmetros de qualidade de ignição e de combustão para as misturas de MF 380

	M03	M05	M08	M11	M16	M17	M20	M22	M23	M26	M28	M29
CCAI	852,9	852,8	862,8	833,5	829,9	830,5	822,7	823,2	823,8	846,6	848,3	849,1
AI (ms)	15,30	15,80	15,05	6,65	8,45	9,45	8,50	8,40	8,60	12,00	12,65	12,35
ICP (ms)	19,45	20,35	25,40	7,90	10,35	11,40	10,10	10,10	10,30	15,60	16,85	16,65
FIA CN	<19,4	<19,4	<19,4	42,0	26,8	23,7	27,5	27,5	26,9	<19,4	<19,4	<19,4

Legenda: CCAI: *calculated carbon aromaticity index*
AI: atraso de ignição
ICP: início da combustão principal
FIA CN: número de cetano obtido pelo FIA

Organizando-se as misturas em ordem decrescente do CCAI, ou seja, ordem crescente de qualidade de ignição, obtém-se a seguinte seqüência:

$$\mathbf{M08 < M03 \cong M05 \cong M29 \cong M28 \cong M26 < M11 \cong M17 \cong M16 < M23 \cong M22 \cong M20}$$

Os resultados dos ensaios com a metodologia de combustão a volume constante para as misturas preparadas mostraram, da mesma forma que observado para o MF 180, uma diferença significativa quando comparados com o CCAI. Considerando o início da combustão principal (ICP) como critério de qualidade de combustão, obtém-se uma nova classificação pela seqüência em ordem decrescente do ICP, ou seja, da mais pobre para a melhor qualidade de combustão:

$$\mathbf{M08 < M05 \cong M03 \cong M28 \cong M29 \cong M26 < M17 \cong M16 \cong M23 \cong M20 = M22 < M11}$$

Já quanto ao parâmetro atraso de ignição (AI), uma pequena mudança ocorre em relação ao ICP, conforme pode ser observado na ordem da mais pobre para a melhor qualidade de ignição:

$$\mathbf{M05 \cong M03 \cong M08 < M28 \cong M29 \cong M26 < M17 \cong M23 \cong M20 \cong M16 \cong M22 < M11}$$

Quanto à avaliação do número de cetano FIA (FIA CN), não é possível distinguir entre as misturas M03, M05, M08, M26, M29 e M28. Todas essas misturas apresentam um valor para o FIA CN inferior ao valor mínimo detectado pela curva de calibração do equipamento. No entanto, dentre as misturas que apresentaram valores que permitem sua classificação, a ordem crescente de qualidade é dada por:

$$\mathbf{M17 \cong M16 \cong M23 \cong M22 = M20 < M11}$$

Novamente, os critérios de qualidade determinados pela metodologia analítica e pelo CCAI apresentaram classificações diferentes, principalmente, para as misturas 11, 16 e 20. Enquanto que a mistura 16 apresenta melhoria de qualidade quando se considera a metodologia analítica, as demais possuem melhor qualidade segundo o CCAI.

A análise da composição das misturas permite inferir que a contribuição positiva devido à presença da corrente de gasóleo pesado atmosférico é melhor evidenciada pela metodologia de combustão a volume constante do que pelo CCAI quando se comparam as mesmas correntes pesadas. Outro comentário importante, que reforça observações das avaliações anteriores, a corrente de LCO contribui negativamente para a qualidade de ignição e combustão da mistura, de acordo com a metodologia analítica, conforme pode ser verificado na comparação entre os resultados das misturas 8 e 11, por exemplo.

Pequenas diferenças foram observadas entre as seqüências de qualidade de ignição e de combustão dadas pelo AI e ICP. Por exemplo, a mistura 8 apresentou melhor qualidade segundo o AI do que pelo ICP. Tal fato pode ser justificado pela presença de uma maior quantidade de querosene na sua composição, responsável pela melhor queima imediata da mistura, enquanto que M03 e M05 possuem maior teor de LCO e menor teor dos diluentes que contribuem positivamente para a qualidade de ignição e de combustão. Porém, essa melhora de qualidade não se reflete no ICP, parâmetro que também é influenciado pela contribuição da parte pesada da mistura.

Pelo critério do número de cetano FIA (FIA CN), a mistura 11 é a que possui a melhor qualidade. A corrente de gasóleo pesado atmosférico, presente em sua composição, contribui positivamente para o desempenho em termos de número de cetano, por se tratar do produto mais apropriado para motores que operam segundo o ciclo diesel. Devido à sua quantidade na mistura 11, o efeito positivo do diluente (gasóleo pesado atmosférico) na qualidade de ignição e de combustão é mais significativo que o efeito negativo da corrente pesada (RASf). Dessa forma, novamente pode ser observada a importância da corrente de diluição a ser usada na composição do óleo *bunker*.

Os resultados obtidos para as misturas preparadas a partir dos cortes dos petróleos indicam uma melhor qualidade de ignição e de combustão que o RV. Isso pode ser explicado pela menor quantidade de diluente necessária para o preparo das amostras, quando comparado com os resíduos de vácuo e asfáltico. Dessa forma, a contribuição dos diluentes é significativamente menor, principalmente daqueles que apresentam baixa qualidade de ignição e de combustão, como por exemplo, o LCO.

5. CONCLUSÕES

A proposta de utilizar petróleos diretamente para a produção do óleo *bunker* não é factível. A presença de hidrocarbonetos leves, mesmo nos petróleos pesados e asfálticos, confere valores para o ponto de fulgor, geralmente inferiores ou muito próximos a zero. O valor desta propriedade para o óleo *bunker* deve ser superior a 60°C, segundo a norma ISO 8217 (ISO, 2005). De modo a atender a este requisito, as frações de hidrocarbonetos leves presentes no petróleo devem ser removidas.

A comparação das qualidades de ignição e de combustão obtidas a partir das misturas dos cortes dos petróleos com as verificadas a partir das correntes pesadas tradicionais denota um elevado ganho de desempenho. Em geral, os cortes dos petróleos apresentam melhor qualidade de ignição e de combustão do que as correntes de resíduos e, além disso, necessitam de uma menor quantidade de diluente para ajuste da viscosidade do produto.

Naturalmente, para que este ganho seja reproduzido em escala industrial, deverão ser utilizadas e escolhidas correntes que contribuam positivamente para a qualidade do produto em termos de combustão e de ignição. Nesse sentido, é importante que as correntes apresentem baixo teor de compostos aromáticos. Por outro lado, essas mesmas correntes não devem possuir quantidade suficiente de compostos parafínicos para desestabilizar os asfaltenos presentes e dispersos, principalmente, nas correntes pesadas formadoras do óleo *bunker*, ocasionando problemas de estabilidade no combustível.

Os resultados obtidos também permitem uma avaliação do efeito do tipo de diluente utilizado normalmente. Para uma mesma corrente pesada, quanto menor a quantidade de diluente aromático (por exemplo, LCO) for adicionada, melhor será a qualidade de ignição e de combustão da mistura. Essa afirmação é válida para todos os resíduos que foram avaliados nas duas metodologias.

O resíduo asfáltico (RASf) não apresentou melhoria significativa na qualidade de ignição e de combustão com a utilização de diluentes mais nobres. A explicação deste fato reside na composição do RASf conter um teor mais elevado de compostos aromáticos que as outras correntes pesadas testadas.

A utilização de petróleos pesados e asfálticos, após eliminação das frações leves de GLP e nafta, para ajuste do ponto de fulgor, demonstrou ser uma boa alternativa ao processamento de petróleos no que tange à qualidade de ignição e de combustão. O uso de tais petróleos para a obtenção de combustíveis exige o processamento em refinarias de alta complexidade, associada ao eventual requerimento de equipamentos construídos em materiais

nobres devido à alta acidez existente em alguns desses petróleos. A alternativa proposta representa uma valorização dos petróleos pesados e asfálticos, pois permite a sua utilização imediata na produção de um combustível de demanda crescente no mundo, com custo reduzido em relação ao processamento tradicional.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com uma tendência que já vem sendo observada na literatura: o CCAI é uma correlação que não representa adequadamente a qualidade de ignição dos combustíveis marítimos. Algumas situações contribuem para mostrar a pouca precisão deste parâmetro, tais como:

- o CCAI não representa a contribuição direta da quantidade e da qualidade do diluente na qualidade de ignição e de combustão do produto;
- o CCAI é uma correlação desenvolvida para uma série de correntes obtidas a partir de petróleos produzidos no passado e não revalidada.

Entretanto, o CCAI é uma correlação bastante útil para classificar, dentro de um grupo de misturas com as mesmas correntes pesadas, quais amostras tenderão a apresentar melhor ou pior qualidade de ignição.

A metodologia da câmara de combustão a volume constante (CCVC), que simula as condições encontradas em um cilindro do motor de um navio, vem se tornando uma ferramenta muito útil na classificação dos combustíveis marítimos com respeito à qualidade de ignição e de combustão. Essa metodologia analítica apresenta diversas vantagens quando comparada ao CCAI e aos testes em motores do navio. No primeiro caso, permite verificar a contribuição da qualidade da corrente usada, assim como da utilização de aditivos melhoradores de combustão. Já quando se compara com testes em motores reais de um navio, as vantagens apresentadas pela metodologia analítica são a menor quantidade de amostra necessária para teste e o menor tempo requerido para a análise.

Entretanto, uma desvantagem observada no equipamento de combustão a volume constante é obter a temperatura na qual a amostra deverá ser aquecida até atingir a viscosidade de aproximadamente 15 mm²/s a partir somente do valor dessa propriedade à temperatura de 50°C. Tal fato pode gerar imprecisões como, por exemplo, presumir que qualquer amostra avaliada irá apresentar uma mesma inclinação de reta em um gráfico viscosidade x temperatura.

6. RECOMENDAÇÕES

O estudo realizado nessa dissertação propicia novas frentes de pesquisa para trabalhos futuros. Um estudo mais profundo das metodologias utilizadas na previsão da qualidade de ignição e de combustão pode ser realizado a partir da comparação dos valores obtidos com resultados de testes em motores reais ou experimentais.

Em relação ao uso do petróleo, deve ser dada maior atenção à estabilização necessária para remoção dos leves, por exemplo, GLP e nafta, para ajuste do ponto de fulgor. Também é importante avaliar a viabilidade econômica dessa nova proposta para sua efetiva aplicação.

Outra vertente importante a ser estudada é a utilização de novas correntes dos processos de refino para a produção do óleo *bunker*. Por exemplo, com a construção de novas unidades de Coqueamento Retardado, processo térmico pelo qual é obtido o coque de petróleo, haverá uma alteração no elenco de correntes residuais e não residuais disponíveis. Essa modificação será tanto em termos de qualidade como de quantidade disponível para a formulação dos combustíveis marítimos.

Um fator importante a ser considerado são as emissões gasosas e de material particulado. Torna-se necessário propor meios não somente de mensurar, mas também de mitigar, por exemplo, as emissões de SO_x e NO_x.

REFERÊNCIAS

AABO, K. **CIMAC Heavy Fuel Oil Working Group, and Experience from Operation on Today's Fuels and Low-sulphur Fuels** In: 24TH INTERNATIONAL BUNKER CONFERENCE, Rotterdam, maio 2003.

ABADIE, E. **Apostila de processos de refinação**. Rio de Janeiro: Programa Trainees Petrobras 2002, mar. 2003. Apostila. (Digitado).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D445**: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2892**: Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column). West Conshohocken, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4052**: Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. West Conshohocken, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5236**: Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method). West Conshohocken, 2003.

ANTON PAAR. Disponível em:<<http://www.anton-paar.com>>. Acesso em: ago. 2007.

CEDERSTAV, C. A. Contaminated Fuel Oil – in spite of ISO 8217. **The Swedish Club Letter**, n.2, p. 4 - 5 , nov. 2003.

CUNHA PINTO, R.R. **Determinação do número de cetano de óleos diesel nacionais pelo Ignition Quality Tester (IQT)** Petrobras, 2001.

CUNHA PINTO *et al.* **Qualidade de ignição de óleo diesel: comparação dos métodos de determinação** In: XII Simpósio Internacional de Energia Automotiva, SIMEA 2005, São Paulo, 2005.

DENTON, J.E. **Used Oil in Bunker Fuel: A Review of Potencial Human Health Implications** Disponível em: <<http://www.oehha.ca.gov/risk/pdf/usedoilinbunkerfuel.pdf>> Acesso em: jan.2006.

DIESEL FACTS. **Operating on low sulphur fuel.** Disponível em: <http://www.dsnc.biz/diesel_facts.html>. Acesso em: jun.2006.

FARAH, M. A. **Apostila de caracterização do petróleo e seus produtos.** Rio de Janeiro: Programa de Formação Petrobras 2006, mar. 2006. Apostila. (Digitado).

HAGA, N., LAINE, P., LINDBERG, A. Petroleum industry fuels for piston engines. **Energy News.** v. 22, p. 10-11, nov. 2005.

HASHIMOTO, T., SASAKI, S. , Study of relationship between combustion characteristics and carbon bond structures in marine diesel fuel oil, **Journal of JIME**, v. 39, n. 1, 2004.

<http://www.fueltech.no> [Acesso em: maio 2005].

<http://www.ab.petrobras.biz/produto/produtomep.html> - MEP - Manual de Especificação de Produtos da PETROBRAS. Acesso em: jun. 2007.

HÜLSMANN, B., et al. **Influence of High Density Fuels on the Combustion and Emission Behaviour of Marine Diesel Engines.** In: CIMAC Congress , Florence, 1991.

ÍNDIO do BRASIL, N. **Apostila de destilação de petróleo.** Rio de Janeiro: Programa Trainees Petrobras 2002, mar. 2003. Apostila. (Digitado).

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 8217:** Petroleum products – Fuels (class F) – specifications of marine fuels, Genebra, 2005.

INSTITUTE OF PETROLEUM. IP 541/06: **Determination of ignition and combustion characteristics of residual fuels – constant volume combustion chamber method.**

Introduction to FIA – 100/3. Disponível em:

<http://www.socp.org/projects/completedproj/BunkerFuelOil/Introduction_to_FIA.PDF>.

Acesso em: ago.2007.

IVER SHIPS NEWSLINK. **Bunkers**. Sandefjord, p. 4-5, December 2004.

JONES, D. S. J., PUJADÓ, P. R. **Handbook of Petroleum Processing** Dordrecht Springer Science & Business Media, Londres, 2006.

JUOPERI, K. Heavy fuel oil – still the dominant fuel quality for diesel engines **The Ship Power Supply**, mar. 2004.

LEWIS, C.P.G., SCHENK, C., STASSEN, W. J. M. **Ignition quality of residual fuel oils**. In: CIMAC Congress, Copenhagen, 1998.

Operation on heavy residual fuels guidelines for fuels and lubes **MAN B&W**

Diesel A/S, Disponível em: <<http://www.mandiesel.com>> Acesso em: jan.2006.

PAC-HERZOG, Disponível em: <<http://www.paclp.com/product/Herzog/hvm472.htm>> Acesso em: ago.2007.

PAPPOS, N., SKJOLSVIK, K.O., **The European marine fuel market – present and future**, In: International Conference on Marine Science and Technology for Environmental Sustainability, Newcastle, nov. 2002.

PRADA JR., A. F., et al. **Qualidade de Ignição do Bunker - A Experiência do Laboratório de Combustíveis Industriais do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras**. In: Congresso de P&D, out 2005.

PRADA JR., A. F., Estudos internos sobre o CCAI, Petrobras, Rio de Janeiro, 2007

RANA, M.S., et al. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. **Fuel**, Elsevier, 86, p.1216-1231, jun. 2007.

RAO, Mr K.V.R.. et al. Fuel oil for marine engines – option for quality improvement. **Journal of the Petrotech Society**, p. 50-60, mar. 2005.

SHIODE, K., TAKEDA, A., FISKAA, G., **Ignition properties for marine fuels established on the fuel ignition analyser FIA 100/2** , In: CIMAC Congress, Copenhagen, 1998.

SHIODE, K., TAKEDA, A., FISKAA, G., **Ignition and combustion qualities are very important for engine performance and reliability**.In: CIMAC Congress, Hamburg, 2001.

SHIMIZU, K., UEHARA, J. , HAYASHI, T., Current studies on stability and combustibility of marine fuel oil. **Bulletin of the M.E.S.J.**, v. 28, n.1, 2000.

SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. *Crude Oil Chemistry* New York, Marcel Dekker, Inc., 2003.

SPREUTELS, P.J., VERMEIRE, M.B., Everything you need to know about marine fuels, **Fuel And Marine Marketing LLC**, Reino Unido, mar. 2001.

SZKLO, A. S. *Fundamentos do Refino de Petróleo*. Rio de Janeiro, Interciência, 2005.

TAKASAKI, K., et al. **Combustion characteristics of trouble-making bunker fuel oil**. In: CIMAC Congress , Hamburg , 2001.

TAKASAKI, K., et al. **How to detect trouble-making bunker fuel oil**. In: CIMAC Congress, Kyoto, paper no. 24, 2004.

Technical bulletin. v. 1, cap. 17, p. 1 - 4.,maio 2002.

UOP, **UOP/FWUSA Solvent deasphalting process**, 2003.

VALENCIA, F. A., ARMAS, I. P. Ignition quality of residual fuel oils. **Journal of Maritime Research**, Espanha, v. 2, n. 3, p. 77-96, 2005.

ZEELLENBERG, A.P., BARKER, H.L., FIJN VAN DRAAT, H.J.. **The ignition performance of fuel oils in marine diesel engines**. In: 15th CIMAC CONFERENCE, Paris, 1983.

WELSH, M., **Considerations for using low-sulphur fuel**, Wärtsilä, mar. 2002.