

# *Monografia de Graduação*

## **Novas Formulações de Lubrificantes á Partir de Óleos Básicos Regionais**

**Roberta de Melo Pegado**

**Natal, julho de 2004**

**Pegado, Roberta de Melo** - Novas Formulações de Lubrificantes á Partir de Óleos Básicos Regionais. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Processo de Separação, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas

Co-orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

---

**RESUMO:** Óleos lubrificantes têm importância fundamental no desenvolvimento de grandes indústrias metálicas. Estes óleos são largamente utilizados como resfriadores, lubrificantes para diminuir o atrito entre as superfícies e proteger contra a corrosão, e utilizados, ainda, como fluidos de cortes bioestáveis. Este trabalho propõe-se estudar diferentes formulações de óleos de corte a partir de óleos básicos regionais, observando as variações dos aditivos em sua composição, para seleção de um fluido de corte adequado às necessidades do mercado. Foram utilizados como aditivos na formulação do novo fluido de corte, emulsificantes, agentes de extrema pressão, antiespumante e biocida, onde se realizou um planejamento experimental com quatro variáveis e dois níveis. Obtendo-se como resultados 16 formulações com propriedades físico-química semelhantes aos fluidos comerciais utilizados como parâmetro de comparação com os resultados. Os fluidos apresentaram uma boa estabilidade chegando a apresentar um volume de água de 98 ml em uma amostra de 100 ml, estes também apresentaram um volume de espuma baixo entre 5 e 10 ml, as emulsões apresentaram um bom tempo de quebra também comparável ao obtido na literatura.

---

**Palavras Chaves:**

- Fluido de Corte; Óleos Básicos Naftênicos e Emulsões.

**BANCA EXAMINADORA:**

Presidente: Prof<sup>ª</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas

Membros:

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

## **ABSTRACT**

Lubricant oils have a fundamental importance in the development of great metallic industries. These oils are used wide as coolers, lubricants to reduce the attrition between the surfaces, to protect of the corrosion, and as biological stable cutting fluids. This work intends to study different formulations of cut oils starting from regional basic oils, observing the variations of the additive in your compositions, for the selection of an appropriate cut fluid to the necessities of the industries. They were used as additive in the formulation of the new cut fluid: emulsified, extreme pressure agents, antifoaming and biocide, where if it carried through an experimental design with four variables and two levels. The results present 16 formulations with similar physical-chemistry properties to the commercial fluids used as a comparison parameter. The fluids presented a good stability getting to present a volume of water of 98 ml in a sample of 100 ml, these also presented a low volume of foam, between 5 and 10 ml, the emulsions presented a good time of breaking, comparable to the obtained in the literature.

“Todos nós nascemos originais e morremos cópias”.

Carl J. Jung

Esta monografia é dedicada:

A Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de desfrutar da sua majestosa criação, a vida, e por ter realizado este trabalho.

Aos meus pais Manoel Pegado e Luzia Pegado e aos meus irmãos Ricardo Alexandre, Rogério e Renata, que estão sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida.

A minha cunhada Miraneves e aos meus sobrinhos Matheus Felipe e Milena Rayanne pela alegria que proporcionam a minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos Professores Tereza Neuma de Castro Dantas e Afonso Avelino Dantas Neto o meu agradecimento pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho, contribuindo para minha formação acadêmica.

Ao Professor Eduardo Lins de Barros Neto, coordenador do PRH – Anp – 14, pelo apoio no desenvolvimento não só deste trabalho, mas de toda minha formação acadêmica, pela sua amizade e conhecimentos compartilhados nestes cinco anos de nobre convivência.

A LUBINOR, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, por incentivar os estudos na área de Petróleo e Gás Natural.

A minha amiga Geraldine Angélica, pela companhia e ajuda nos momentos difíceis.

Aos companheiros de laboratório Davidson, Damilson, Lêda, Shirille, Jussara, Klismeryane, Alfredo e Diego pela atenção dispensada em ajudar-me nos momentos de dúvidas.

Aos amigos de graduação, em especial a aqueles que me ajudaram a atravessar as dificuldades encontradas durante o curso.

# Índice

1. INTRODUÇÃO.....	10
2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
2.1-TENSOATIVOS.....	13
2.1.1 – Definição e generalidades.....	13
2.1.2 – Classificação.....	13
2.1.2.1 – Tensoativos catiônicos.....	14
2.1.2.2 Tensoativos aniônicos.....	14
2.1.2.3 – Tensoativos anfóteros.....	14
2.1.2.4 – Tensoativos não-iônicos.....	15
2.2 - PROPRIEDADES DOS TENSOATIVOS.....	15
2.2.1 - Adsorção.....	15
2.2.2 - Formação de micelas.....	16
2.2.3 - Temperatura de Krafft.....	18
2.2 – EMULSÕES.....	20
2.2.1 - Tipos e Fases de uma Emulsão.....	20
2.2.1.1. Emulsão do tipo O/A e A/O.....	20
2.2.2 - Propriedades das Emulsões O/A e A/O.....	21
2.2.3 - Determinação do tipo de Emulsão.....	22
2.3 – LUBRIFICANTES.....	22
2.4 - FLUIDO DE CORTE.....	22
2.4.2 – Aditivos.....	24
2.4.3 - Razões para Usar Fluidos de Corte.....	25
2.4.4 - Principais Problemas Causados pelos Fluidos de Corte.....	25
2.4.5 - Classificação dos Fluidos de Corte.....	27
2.4.5.1 - Fluidos Emulsionáveis.....	27
2.4.5.2 - Fluidos Semi-Sintéticos (Microemulsões).....	28
2.4.5.3 - Soluções.....	28
2.4.5.4 - Fluidos Sintéticos.....	28
2.4.5.5 - Óleos.....	29
2.4.5.5.1 - Óleos minerais básicos empregados na fabricação de fluidos de corte podem ser:.....	29
2.4.5.5.1.1- Base Parafínica.....	30
2.4.5.5.1.2 - Base Naftênica.....	30
2.4.5.5.1.3 - Óleos Minerais de Base Aromática.....	30
2.4.6 - Características dos Fluidos de Corte.....	30
2.4.7 - Métodos de Aplicação dos Fluidos de Corte.....	31
3. ESTADO DA ARTE.....	23
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	32
4.1- FLUIDO DE CORTE.....	32
4.2- EMULSÕES.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
6. CONCLUSÕES.....	35
BIBLIOGRAFIA.....	35

## Lista de Figuras

<b>FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA MOLÉCULA TENSOATIVA. ....</b>	<b>13</b>
<b>FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS TIPOS DE TENSOATIVOS. ....</b>	<b>14</b>
<b>FIGURA 3: TENSÃO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO .....</b>	<b>16</b>
<b>FIGURA 4: REPULSÃO ENTRE GRUPO DE CABEÇA IÔNICAS. ....</b>	<b>16</b>
<b>FIGURA 5: TAMANHO RELATIVO DOS GRUPOS HIDROFÍLICOS E HIDROFÓBICOS .....</b>	<b>17</b>
<b>FIGURA 6: GRÁFICO REPRESENTATIVO DA CMC: CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO VERSUS PROPRIEDADES FÍSICAS .....</b>	<b>18</b>
<b>FIGURA 7: TIPOS DE MICELAS .....</b>	<b>18</b>
<b>FIGURA 8: CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVOS VERSUS TEMPERATURA.....</b>	<b>19</b>
<b>FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO DAS FASES DE UMA EMULSÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA EMULSÃO (A) O/A E (B) A/O.....</b>	<b>21</b>
<b>FIGURA 11: MATRIZ EXPERIMENTAL .....</b>	<b>32</b>
<b>FIGURA 12: ESQUEMA DO VISCOSÍMETRO DE BROOKFIELD MODELO DV-III .....</b>	<b>33</b>
<b>FIGURA 13: VISCOSIDADE DO DROMUS B, (A) 5% ÓLEO E (B) 30% ÓLEO.....</b>	<b>38</b>
<b>FIGURA 14: VISCOSIDADE DO FLUIDO 1, (A) 5% ÓLEO E (B) 30% ÓLEO.....</b>	<b>39</b>
<b>FIGURA 15: VISCOSIDADE DO FLUIDO 16, (A) 5% ÓLEO E (B) 30% ÓLEO.....</b>	<b>40</b>



## **Lista de Tabelas**

<b>TABELA 1. SOLUBILIDADE TÍPICA ESTENDIDA PARA OS DIVERSOS TIPOS DE TENSOATIVOS.....</b>	<b>15</b>
<b>TABELA 2: VALORES DE VISCOSIDADE, DENSIDADE E ÍNDICE DE ACIDEZ.....</b>	<b>36</b>
<b>TABELA 3: VOLUME DE ESPUMA.....</b>	<b>37</b>
<b>TABELA 4: VOLUME DE ÁGUA .....</b>	<b>37</b>
<b>TABELA 5: PH DAS EMULSÕES.....</b>	<b>38</b>

---

---

## Capítulo I

## INTRODUÇÃO

---

---

## 1. Introdução

Óleos lubrificantes têm importância fundamental no desenvolvimento de grandes indústrias metálicas.

Os óleos lubrificantes são largamente utilizados como resfriadores, como lubrificantes para diminuir o atrito entre as superfícies e proteger contra a corrosão, e utilizados, ainda, como fluidos de cortes bioestáveis, os quais apresentam grandes vantagens em relação ao equilíbrio ambiental e à saúde dos operadores que manipulam os equipamentos.

Em se tratando de sistemas de manufatura, qualquer tentativa de aumentar a produtividade e/ou reduzir custos deve ser considerada. Na usinagem, seja em velocidade de corte convencional ou em alta velocidade, o uso de fluido de corte é uma opção, e quando ele é escolhido e aplicado apropriadamente, traz benefícios. A escolha apropriada de um fluido de corte deve recair naquele que possui formulação química e propriedades corretas, para atacar as adversidades de um processo de corte específico. Deve ser aplicado usando um método que permita que ele chegue o mais próximo possível da aresta de corte, dentro da interface cavaco-ferramenta, para que ele possa exercer suas funções adequadamente.

O sucesso dos fluidos de corte nos dias atuais é também devido a avanços conseguidos nos processos de sua fabricação, mas muito mais pelo desenvolvimento de novos aditivos. Com isso os fluidos de corte atuais apresentam melhores propriedades refrigerantes, melhores propriedades lubrificantes, menos perigo ao operador e duram consideravelmente mais, com menos problemas de armazenagem do que os fluidos de corte de gerações passadas.

Os fluidos de corte são usados para corte ou usinagem de metais e/ou outros materiais. O primeiro fluido utilizado como fluido de corte foi a água, porém atualmente as formulações de fluidos de corte são bastante complexas, variando de acordo com a operação a ser desenvolvida e dos metais que serão utilizados. Na sua formulação faz-se necessário também à utilização de substâncias que não agridam a saúde das pessoas que os manipulam bem como o meio ambiente onde o mesmo é descartado.

Os fluidos de corte possuem diversas funções, das quais podem-se citar as seguintes: refrigeração, lubrificação, redução do esforço e do desgaste, remoção de cavacos, proteção contra corrosão, melhoramento do acabamento das peças e lubrificação de guias e barramentos.

Os fluidos de corte possuem a capacidade de absorver calor, boa lubrificação evitando assim o desgaste da peça, protegem as ferramentas em uso da ferrugem e corrosão, tem estabilidade no armazenamento após o uso, é ainda resistente a oxidação, não possuem odor desagradável.

Podem-se classificar os fluidos de corte em: aquosos, emulsões, óleos de corte puro, fluidos semi-sintéticos e fluidos sintéticos. O objetivo principal deste estudo foi produzir novas formulações de lubrificantes a partir de óleos básicos da região, otimizando o desenvolvimento de novas formulações, estudar a eficiência de novos aditivos produzidos na região em formulações de óleos lubrificantes, estudar o uso de aditivos biodegradáveis na obtenção de lubrificantes, obter fluidos de corte de baixo custo.

Observando as variações dos aditivos em sua composição, para seleção de um fluido de corte adequado as necessidades do mercado.

---

---

## **Capítulo II**

### **ASPECTOS TEÓRICOS**

---

---

## 2- Fundamentação teórica

### 2.1-Tensoativos

#### 2.1.1 – Definição e generalidades

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura química contém grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja, uma cabeça polar ou hidrofílica ligada a uma cauda apolar ou hidrofóbica.

A presença, na mesma molécula, de duas regiões com afinidades diferentes caracteriza o termo anfílico (Mittal,1979). Suas propriedades, dentre as quais, destacam-se: a formação de bolhas e espumas na superfície de um líquido e a adsorção nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, promovendo a redução significativa da tensão superficial ou interfacial.

O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis, enquanto o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar (DeNunzio, 1990; Rosen, 1983).

A representação esquemática de um tensoativo pode ser visualizada na Figura 1.

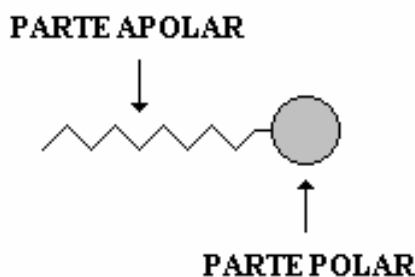


Figura 1. Representação esquemática de uma molécula tensoativa.

#### 2.1.2 – Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica, em: tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e tensoativos não-iônicos. A Figura 2 expressa de forma esquemática esta classificação.

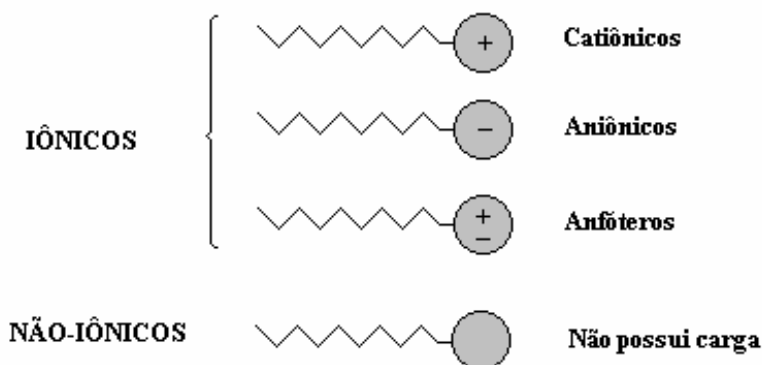


Figura 2. Representação esquemática dos tipos de tensoativos.

### 2.1.2.1 – Tensoativos catiônicos

Estes tensoativos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupamentos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. São normalmente utilizados para tratamentos de água, formulação de desinfetantes e cosméticos, devido sua efetiva ação microbiológica.

### 2.1.2.2 Tensoativos aniônicos

São aqueles que possuem um ou vários grupos ionizáveis em solução aquosa, produzindo íons carregados negativamente na superfície ativa.

Os mais difundidos deste grupo são os sabões, aminas, compostos sulfonados e os sulfonatados.

### 2.1.2.3 – Tensoativos anfóteros

Estes tensoativos possuem os grupos catiônicos e aniônicos que permitem apresentar boa solubilidade através de um amplo limite de pH, como mostra a Tabela 1.

Uma grande quantidade de aplicações dos tensoativos anfóteros é obtida com a interação com outros tipos de tensoativos, de modo que juntos apresentam propriedades importantes, como: compatibilidade e sinergismo.

Tabela 1. Solubilidade típica estendida para os diversos tipos de tensoativos.

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>Aniônico</b>														
<b>Não-iônico</b>														
<b>Catiônico</b>														
<b>Anfótero</b>														

#### 2.1.2.4 – Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ioniza. Eles apresentam características bem particulares, pois são compatíveis quimicamente com a grande maioria dos demais tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pela variação de pH. De modo que representam a classe dos tensoativos mais baratos e possuem um vasto potencial de aplicação, incluindo: cosméticos, detergentes, farmacêuticos, flotação de minérios e em diversos métodos de extração.

A maior razão para o uso desta classe de tensoativos refere-se a possibilidade de controle do Balanço Hidrófilo-Lipófilo (BHL) e conseqüentemente a propriedade interfacial de sistemas tensoativos/óleo.

## 2.2 - Propriedades dos tensoativos

### 2.2.1 - Adsorção

Devido os tensoativos possuírem grupos solúveis e insolúveis em água, eles tendem a adsorver à interface, tal como ar-água ou óleo-água. Esta adsorção leva a uma diminuição na tensão superficial (ou interfacial) até que a interface seja efetivamente saturada com moléculas de tensoativos (Lomax, 1996), como é mostrado na Figura 3.



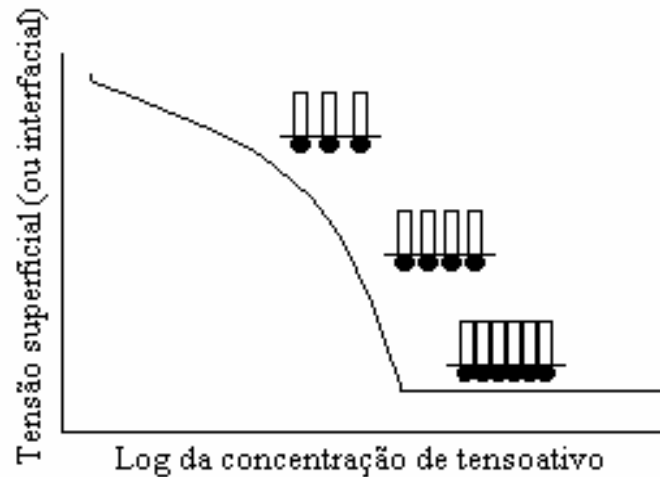


Figura 3: Tensão versus concentração de tensoativo

A adsorção das moléculas à interface será determinada pela propriedade de permanecer em proximidade. Tensoativos iônicos repelirão uns aos outros, inibindo uma maior aproximação, porém moléculas de tensoativos não-iônicos se adsorverão mais próximo que as moléculas de tensoativos iônicos devido não existir repulsão elétrica. Entretanto, o rearranjo de não-iônicos é limitado por hidratação ao redor dos grupos de cabeça.

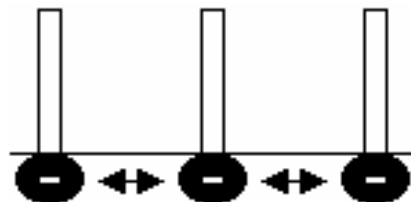


Figura 4: Repulsão entre grupo de cabeça iônicas.

### 2.2.2 - Formação de micelas

A solubilidade relativa em água e óleo dos grupos de cabeça hidrofílicos e da cadeia hidrofóbica podem ser representadas de acordo com o tamanho relativo desses grupos. Esses não são os tamanhos moleculares dos grupos, mas um tamanho relativo levando em conta a repulsão iônica e as pontes de hidrogênio com as moléculas de água. A Figura 5 representa os tamanhos relativos dos grupos hidrofílico e hidrofóbico.

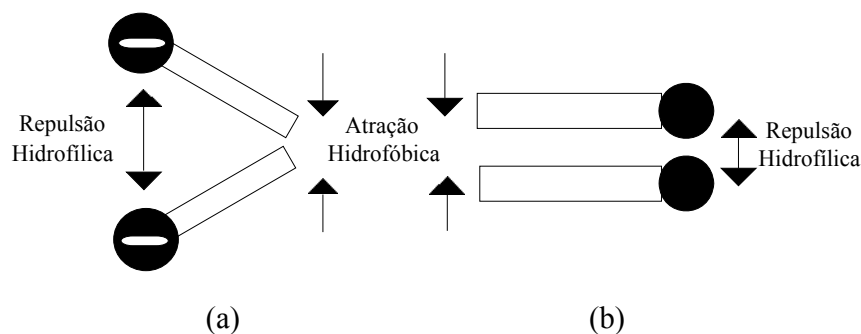


Figura 5: Tamanho relativo dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos

A repulsão hidrofílica pode ser elétrica no caso de grupos iônicos, estérica ou osmótica, no caso de grupos não-iônicos. Deste modo, se moléculas não-iônicas com grupos de cabeça extensos estão muito próximas, tal como cadeias de óxido de etileno, haverá uma tendência para as moléculas de água em baixas concentrações se moverem ao redor das cadeias ou uma tendência de hidratá-las.

Atrações hidrofóbicas são forças atrativas entre os grupos hidrofóbicos conduzidas pela entropia, devido a minimizar o efeito disruptivo do grupo hidrofóbico na ligação de hidrogênio na água. A última interferência com as moléculas de água da fase global se dá quando os hidrofóbicos se aproximam e formam efetivamente um meio hidrocarbônico líquido no centro da micela, sempre a partir da água, onde eles são separados pelos grupos de cabeça hidrofílicos. A uma pequena faixa, as forças de dispersão de London também são incluídas.

Se a repulsão hidrofílica é maior, comparada com a atração hidrofóbica (Figura 5a), as moléculas não se agregarão até que sejam forçadas por um aumento na concentração. Tal agregação pode ser vista como mais temporária e menos “estável”. Então a concentração micelar crítica é alta.

Se a repulsão hidrofílica é pequena comparada com a atração hidrofóbica (Figura 5b) as moléculas se agregarão facilmente a baixas concentrações. Isto significa que a concentração micelar crítica é baixa. Uma concentração adicional de tensoativo muito baixa propiciará a formação das micelas, portanto a concentração do monômero em solução é efetivamente a concentração micelar crítica (Lomax, 1996).

O termo concentração micelar crítica (CMC) denota a concentração na qual ocorre a formação de micelas, esta corresponde a uma brutal variação de numerosas propriedades físicas em relação à concentração do tensoativo, como mostra a Figura 6:

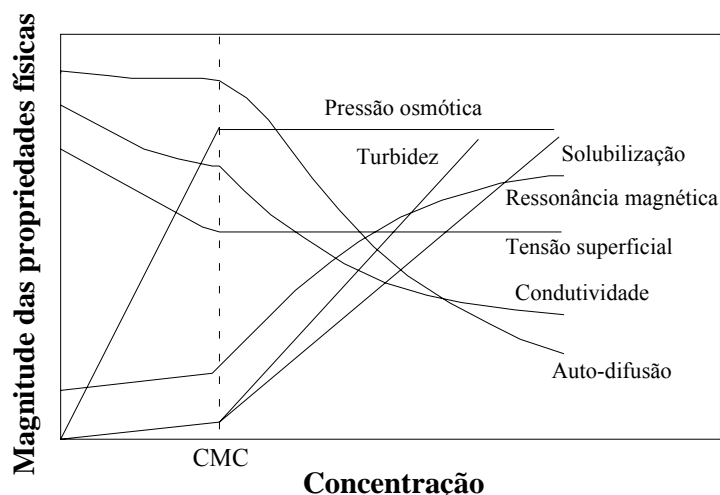


Figura 6: Gráfico representativo da CMC: concentração de tensoativo versus propriedades físicas

Existem dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas (Figura 7). As primeiras estão arranjadas de modo que os grupos polares se direcionam para o solvente (água) e a cadeia apolar fique isolada no agregado. Isto explica a capacidade das soluções micelares de solubilizar diversas substâncias insolúveis na água. As micelas inversas se formam quando os tensoativos são dissolvidos dentro de líquidos não polares, as partes hidrófilas constituem agora o interior das micelas e as partes lipófilas a parte exterior, em contato com o solvente (Barros Neto, 1999).

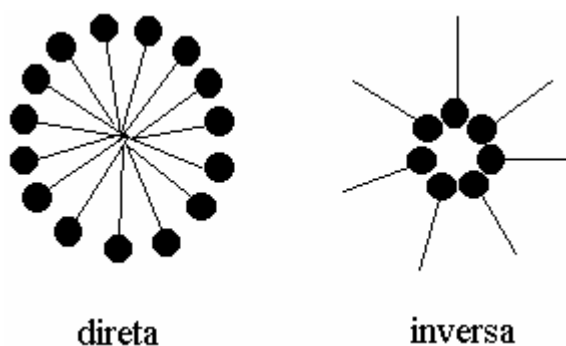


Figura 7: Tipos de micelas

### 2.2.3 - Temperatura de Krafft

Krafft (1895) mostrou que a solubilidade de um agente tensoativo iônico aumenta rapidamente sob condições definidas de temperatura e energia térmica necessárias para

destruição dos cristais e formação de micelas. Esta temperatura onde ocorre a solubilização do tensoativo é definida como temperatura de Krafft.

Abaixo da temperatura de Krafft e a baixa concentração de tensoativos, a solubilização é muito fácil, formando uma solução de monômeros; acima desta temperatura, a solubilização aumenta rapidamente, o cristal é destruído e o tensoativo dissolve-se e são formadas as micelas muito solúveis (Berthod, 1983). A Figura 8 mostra a solubilização de tensoativos em função da concentração e da temperatura.

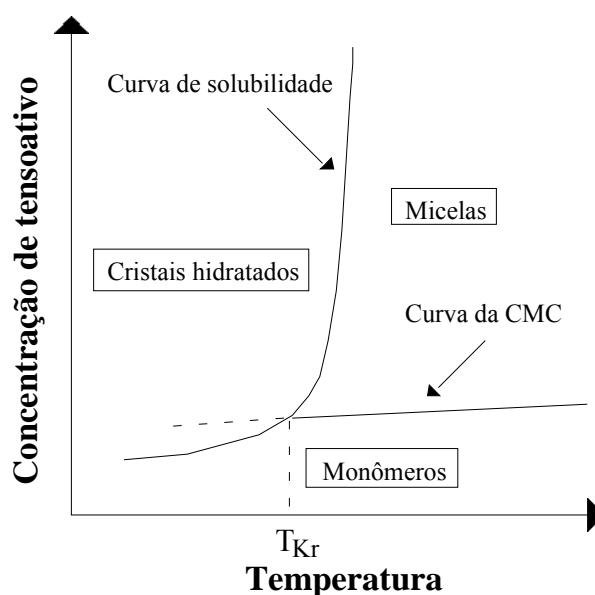


Figura 8: Concentração de tensoativos versus temperatura

A temperatura de Krafft pode ser medida:

(a) Por um método espectrofotométrico baseado na variação da absorção de raios U.V. quando uma solução passa de turva à límpida. A solução é aquecida progressivamente; a cada instante a densidade óptica e a temperatura são registradas. Quando a solução fica límpida, a densidade óptica varia bruscamente e a temperatura correspondente a esta variação é a temperatura de Krafft;

(b) Por um método visual que consiste em observar visualmente a temperatura de aparição e desaparecimento da turbidez em uma solução de anfifílica e alta concentração. Este método é aproximado, mas é largamente utilizado.

## 2.2 – Emulsões

Emulsões são sistemas coloidais formados de dois líquidos imiscíveis, onde um deles disperso no outro sob forma de finas gotículas. A miscibilidade de dois líquidos é conseguida mediante duas situações:

1. Adição de energia mecânica ao sistema, ou seja submetendo o sistema a forte agitação; neste caso os dois líquidos se misturam por um curto período, quando cessada a agitação mecânica os dois líquidos voltam a se separar.

2. Adição de pequenas quantidades de uma terceira substância (agente emulsificante) seguido por agitação, nesta situação ao invés de haver a separação dos líquidos, com o término da agitação, verifica-se a formação de uma mistura leitosa que aparentemente é uniforme, dessa maneira se produz uma emulsão.

Para a formação de uma emulsão são necessários pelo menos três constituintes, dois líquidos imiscíveis e uma terceira substância que promove e estabiliza a emulsão, essa terceira substância é chamada de agente emulsificante.

### 2.2.1 - Tipos e Fases de uma Emulsão

As duas diferentes partes que aparecem na Figura 9 são denominadas de fases de uma emulsão; uma fase é uma parte fisicamente distinta de um sistema que pode ser separada por meios mecânicos.

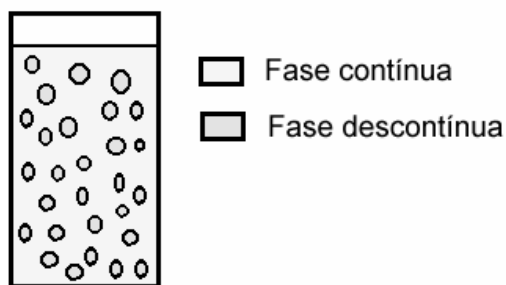


Figura 9: Representação das fases de uma emulsão

#### 2.2.1.1. Emulsão do tipo O/A e A/O

Uma emulsão é dita do tipo óleo em água (O/A) quando sua fase óleo é emulsionada na fase aquosa, ou seja, a fase aquosa dessa emulsão consiste na fase contínua sendo a fase óleo

dispersa sob a forma de gotículas. A Figura 10a representa esquematicamente uma emulsão do tipo O/A.

Quando a fase contínua da emulsão é formada pela fase óleo tendo a fase aquosa dispersa no meio sob a forma de gotículas, diz-se que esta emulsão é do tipo água em óleo. Uma emulsão do tipo A/O é representada esquematicamente pela Figura 10b.

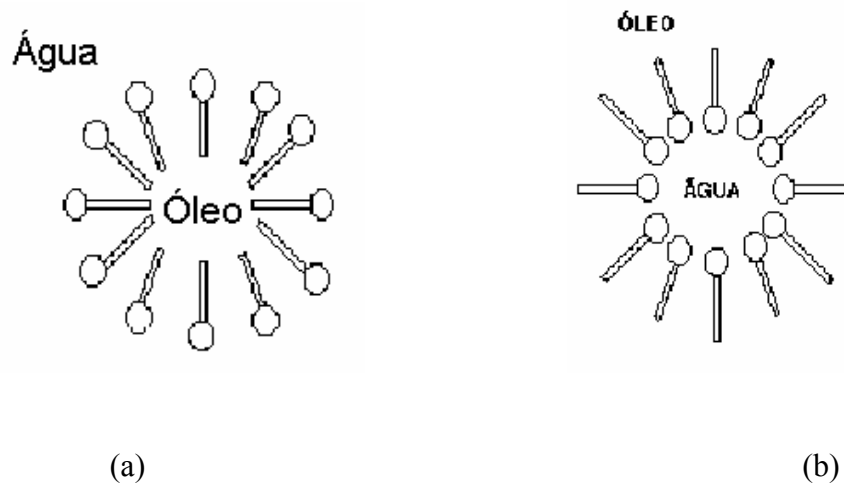


Figura 10: Representação esquemática de uma emulsão (a) O/A e (b) A/O

### 2.2.2 - Propriedades das Emulsões O/A e A/O

A propriedade física mais importante de uma emulsão é a sua estabilidade. Esta pode ser relacionada a três fenômenos: sedimentação, floculação e quebra ou rompimento da emulsão por causa da coalescência das partículas dispersa.

As propriedades gerais das emulsões são freqüentemente determinadas pela fase externa, dessa forma uma emulsão O/A, que tem a fase externa formada pela água, comporta-se como sendo um sistema aquoso.

Para emulsões A/O a fase óleo é fase externa e conseqüentemente o comportamento físico é análogo a um sistema oleoso. Quando se adiciona água a uma emulsão A/O, esta acarretará um aumento na viscosidade, uma vez que a fase externa será aumentada em termos de volume. Uma emulsão do tipo A/O não conduz a corrente elétrica, ao contrário das emulsões do tipo O/A

### **2.2.3 - Determinação do tipo de Emulsão**

A determinação do tipo de uma emulsão é uma tarefa árdua quando executada visualmente, pois dessa forma as diferentes propriedades físicas devem ser examinadas para a determinação do tipo de emulsão.

Um teste bastante prático na determinação do tipo de emulsão é o teste da diluição, que é baseado na diferença de comportamento ao longo da diluição e pode ser facilmente efetuado como se segue.

Toma-se dois beakers contendo água e adiciona-se ao primeiro poucas gotas de emulsão do tipo O/A, observa-se que a emulsão se dispersa no meio e rapidamente produz uma opacidade na água. Na caracterização de uma emulsão do tipo A/O adiciona-se também gotas de uma emulsão O/A ao segundo becker e observa-se que a água contida no becker permanece limpa, pois a fase externa dessa emulsão é óleo que não é miscível na água.

## **2.3 – Lubrificantes**

Os óleos lubrificantes são formulados para terem uma durabilidade, diferenciando-se de óleos automotivos que são formados para queima. Lubrificante é um fluido interposto entre duas superfícies com funções de redução de atrito e dissipação de calor. Para a redução do atrito, o lubrificante é encontrado entre dois corpos em movimento, impedindo o contato direto entre os mesmos, evitando assim, o desgaste das superfícies. Para corpos em repouso, o resfriamento é realizado dissipando-se o calor gerado pelo equipamento para as paredes, para isso o óleo deve possuir baixo ponto de fluidez e baixa viscosidade para que possa circular com rapidez, mesmo a baixas temperaturas.

Os lubrificantes podem ser divididos em óleos minerais, graxas, lubrificantes sintéticos, e de composições betuminosas, tendo para cada um destes tipos aplicações diferentes, inclusive como fluidos de corte.

## **2.4 - Fluido de corte**

Os óleos minerais são a base da maioria dos fluidos de corte. A eles são adicionados os aditivos, que são compostos que alteram e melhoram as características do óleo, principalmente quando ele é muito exigido. Os aditivos mais usados são os antioxidantes e os agentes EP.

Em geral, além desses aditivos, adiciona-se ao fluido de corte agentes biodegradáveis anticorrosivo, biocidas e antiespumantes.

A escolha do fluido com determinada composição depende do material a ser usinado, do tipo de operação de corte e da ferramenta usada. Os fluidos de corte solúveis e os sintéticos são indicados quando a função principal é resfriar. Os óleos minerais, graxos usados juntos ou separados, puros ou contendo aditivos especiais são usados quando a lubrificação é mais importante que o resfriamento.

Fluidos de corte são definidos como qualquer fluido usado para corte ou usinagem de metais e/ou outros materiais. Atualmente são composições muito complexas que variam de acordo com a operação a ser desenvolvida e dos metais que são utilizados.

Independente se para usinagem com velocidades de corte convencionais ou para altas velocidades, as principais funções dos fluidos de corte são:

- Lubrificação, normalmente a baixas velocidades de corte;
- Refrigeração, normalmente a altas velocidades de corte; ZR, e menos importante;
- Ajudar a retirar o cavaco da zona de corte;
- Proteger a máquina-ferramenta e a peça de corrosão atmosférica.

A análise de aplicações de fluidos de corte em HSC, entretanto, necessita considerar as alterações das funções requeridas quando se passa a operar em HSC, comparando-se com as condições convencionais.

A baixas velocidades de corte a geração de calor é pequena e a refrigeração é relativamente sem importância, enquanto a lubrificação é importante para reduzir o atrito e evitar a formação de aresta postiça de corte -APC. Neste caso, um fluido de corte à base de óleo deve, então, ser a primeira escolha. É importante salientar que, mesmo em HSC, as velocidades de corte às vezes são relativamente pequenas, como no caso da usinagem de superligas e de aços endurecidos. Nestas situações os fluidos têm condições de proporcionar a função "lubrificação".

É sabido que, ao usinar com velocidades de corte crescentes, a geração de calor também é crescente, ocorrendo temperaturas de corte cada vez mais elevadas. Isso implica em maior exigência da função refrigeração e cada vez menor a exigência da função lubrificação. Nestas condições, um fluido de corte à base de água é recomendado.



### 2.4.2 – Aditivos

Os fluidos de corte, além de refrigerar e de lubrificar, devem ainda possuir outras propriedades que produzirão, em níveis operacionais, melhores resultados. Estas propriedades podem ser enumeradas como em seguida: antiespumantes, anticorrosivos, antioxidantes, antidesgaste e anti-solda (EP); boa umectação; capacidade de absorção de calor; transparência, inodor, não formar névoa, nem provocar irritações na pele; compatibilidade com o meio ambiente; baixa variação da viscosidade quando em trabalho (índice de viscosidade compatível com a sua aplicação). A maioria destas propriedades é conferida aos fluidos de corte por meio de aditivos. Os principais são:

.Antiespumantes: Evitam a formação de espumas que poderiam impedir a boa visão da região de corte e comprometer o efeito de refrigeração do fluido. Esses aditivos reduzem a tensão interfacial do óleo de tal maneira que bolhas menores passam a se agrupar, formando bolhas maiores e instáveis. No controle das espumas geralmente usam-se ceras especiais ou óleos de silicone.

.Anticorrosivos: Protegem peça, ferramenta e máquina-ferramenta da corrosão. São produtos à base de nitrito de sódio ou que com ele reagem, óleos sulfurados ou sulfonados. É recomendável usar o nitrito de sódio com precaução, pois são suspeitos de serem cancerígenos. Devem-se usar baixos teores de nitrito de sódio.

.Detergentes: Reduzem a deposição de lodo, lamas e borras. São compostos organometálicos contendo magnésio, bário, cálcio, entre outros.

.Emulgadores: São responsáveis pela formação de emulsões de óleo na água e vice-versa. Reduzem a tensão superficial e formam uma película monomolecular semi-estável na interface óleo-água. Os tipos principais são os sabões de ácidos graxos, as gorduras sulfatadas, sulfonatos de petróleo e emulgadores não-iônicos.

.Biócidas: Substâncias ou misturas químicas que inibem o desenvolvimento de microorganismos.

.Aditivos Extrema Pressão (EP): Em operações mais severas em que uma lubricidade adicional é necessária, podem-se utilizar aditivos extrema pressão. Eles conferem aos fluidos de corte uma lubricidade melhorada para suportarem as elevadas temperaturas e pressões do corte, reduzindo o contato metal-metal. São compostos que variam na estrutura e composição. São suficientemente reativos com a superfície usinada, formando compostos relativamente fracos na interface, geralmente sais (fosfato de ferro, cloreto de ferro, sulfeto de ferro etc.) que se fundem a altas temperaturas e são facilmente cisalháveis. Podem ser relacionados em ordem crescente de eficiência, como: matérias graxas e derivados, fósforo e zinco, clorados, sulfurizados inativos, sulfurizados ativos, sulfurados e os sulfuclorados. Os mais empregados são aditivos sulfurizados, sulfurados e fosforosos.

Os elementos EP e antidesgaste usados que aumentam as propriedades de lubrificação são os mesmos empregados para óleos puros. No entanto, o uso de cloro como aditivo para fluidos de corte vem encontrando restrições em todo o mundo, devido aos danos que ele causa ao meio ambiente e à saúde humana. Por esta razão, procura-se substituir o cloro por aditivos à base de enxofre e cálcio. Usam-se ainda gordura e óleo animal e vegetal para melhorar as propriedades de lubrificação.

#### **2.4.3 - Razões para Usar Fluidos de Corte**

O objetivo final de usar fluidos de corte é reduzir o custo total por partes usinadas e/ou aumentar a taxa de produção. Isso pode ser conseguido com um ou mais dos seguintes benefícios que os fluidos de corte podem proporcionar:

- Aumento da vida da ferramenta pela lubrificação e refrigeração;
- Redução das forças de corte, e, portanto redução de potência, devido à lubrificação;
- Melhora no acabamento superficial da peça, devido à lubrificação;
- .Fácil remoção do cavaco da zona de corte;
- Menos distorção da peça pela ação refrigerante.

#### **2.4.4 - Principais Problemas Causados pelos Fluidos de Corte**

Ao decidir pela utilização de um fluido de corte, alguns problemas devem ser considerados, uma vez que podem ser inevitáveis. Além de inconvenientes técnicos, como:

- Promover choques térmicos e possivelmente avarias em ferramentas de corte frágeis (principalmente nas cerâmicas);

- Acelerar o aparecimento de sulcos desenvolvidos em forma de pentes no fresamento com ferramentas de metal duro (De Meio, 2000).

Os principais problemas causados pelos fluidos de corte são aqueles relacionados com saúde e segurança. Pessoas que trabalham freqüentemente com fluidos de corte podem:

- Ter contato com a pele, podendo causar dermatites;

- Respirar sprays e vapores de fluidos de corte, comprometendo a saúde dos sistemas respiratório e digestivo;

- Engolir partículas de fluidos de corte, comprometendo o sistema digestivo, podendo até causar câncer.

Outro problema comum na utilização de fluidos de corte é a dificuldade de manter a área fabril em bom estado de limpeza e conservação. O ambiente com utilização de fluidos de corte, principalmente nas redondezas das máquinas-ferramenta, por mais "fechadas" que sejam (com eficientes guardas de proteção), é, normalmente, muito poluído, com o chão escorregadio e paredes impregnadas. Isso se torna mais crítico quando da utilização de óleos integrais (ver classificação dos fluidos de corte adiante).

Em HSC estes problemas são ainda mais evidentes, uma vez que as rotações envolvidas nos processos são elevadas, o que faz aumentar os respingos e a suspensão de partículas no ambiente.

Devido a estes problemas, torna-se extremamente importante o correto tratamento do fluido de corte durante o seu ciclo de utilização. Hoje a legislação, originada de pressões exercidas por agências de saúde e de meio ambiente, torna os problemas de reciclagem e descarte dos fluidos de corte uma verdadeira preocupação para os gerentes de produção. Legislação de vários países tem exigido que os fabricantes assumam o ônus do descarte e reciclagem desses produtos.

Para garantir um sistema seguro e eficiente, os seguintes itens devem ser freqüentemente monitorados e controlados:

- Crescimento de bactérias e fungos;

- Odor;

- Fumaça;
- pH;
- Concentração do fluido;
- Contaminação do fluido.

#### **2.4.5 - Classificação dos Fluidos de Corte**

Existem diversas formas de classificar os fluidos de corte e não há uma padronização que estabeleça entre as empresas fabricantes acordos para isso.

A classificação mais difundida agrupa os produtos da seguinte forma:

I. Ar

II. Aquosos:

- a) -água;
- b) -emulsões (óleos solúveis);
- c) -soluções químicas;

III -Óleos:

- a) -óleos minerais;
- b) -óleos graxos;
- c) -óleos compostos;
- d) -óleos de extrema pressão;
- e) -óleos de usos múltiplos.

O ar comprimido pode ser utilizado com objetivo de resfriar a região de corte por meio de um jato, puro ou misturado a outro fluido, direcionado contra a interface, contra a superfície interna do cavaco, com razoável desempenho. A maior restrição na sua utilização é o intenso nível de ruído promovido no local de trabalho. Já a água, por ser altamente corrosiva aos materiais ferrosos, praticamente não é utilizada como fluido de corte. Enfim, as suas aplicações são bastante restritas.

##### **2.4.5.1 - Fluidos Emulsionáveis**

São compostos bifásicos de óleos minerais adicionados à água na proporção de 1: 10 a 1: 100, mais agentes emulgadores que garantem a miscibilidade destes com a água. Esses emulgadores são tensoativos polares que reduzem a tensão superficial formando uma película monomolecular relativamente estável na interface óleo-água. Assim, os emulgadores promovem a formação de glóbulos de óleo menores, o que resulta em emulsões translúcidas.

A estabilidade dessas emulsões se deve ao desenvolvimento de uma camada elétrica na interface óleo-água. Forças repulsivas entre glóbulos de mesma carga evitam a coalescência destes. Para evitar os efeitos nocivos da água presente na emulsão, empregam-se aditivos anticorrosivos como nitrito de sódio, que ainda é utilizado na fabricação de óleos de corte emulsionáveis. São usados ainda biocidas, que inibem o crescimento de bactérias e fungos, porém devem ser compatíveis com a pele humana e não-tóxicos.

#### **2.4.5.2 - Fluidos Semi-Sintéticos (Microemulsões)**

Os fluidos semi-sintéticos são também formadores de emulsões e se caracterizam por apresentarem de 5% a 50% de óleo mineral no fluido concentrado e aditivos e compostos químicos que verdadeiramente dissolvem-se na água formando moléculas individuais. A presença de uma grande quantidade de emulgadores, em relação ao sintético, propicia ao fluido uma coloração menos leitosa e mais transparente. A menor quantidade de óleo mineral e a presença de biocidas aumentam a vida do fluido de corte e reduzem os riscos à saúde.

Aditivos EP, anticorrosivos, agentes umectantes são utilizados como nos fluidos anteriores. Adicionam-se também corantes que proporcionam uma cor mais viva e aceitável pelo operador da máquina.

#### **2.4.5.3 - Soluções**

As soluções são compostos monofásicos de óleos dissolvidos completamente na água. Neste caso não há necessidade da atuação de elementos emulgadores, pois os compostos reagem quimicamente formando fases únicas. Pertencendo à classe das soluções, encontram-se os fluidos sintéticos, que se caracterizam por serem livres de óleo mineral em suas composições.

#### **2.4.5.4 - Fluidos Sintéticos**

Esses óleos caracterizam-se por não conterem óleo mineral em sua composição. Baseiam-se em substâncias químicas que formam uma solução com a água. Consistem em sais orgânicos e inorgânicos, aditivos de lubricidade, biocidas, inibidores de corrosão, entre outros, adicionados à água. Apresentam uma vida maior, uma vez que são menos atacáveis por bactérias e reduzem o número de trocas da máquina. Formam soluções transparentes, resultando em boa visibilidade do processo de corte. Possuem agentes umectantes que melhoram bastante as propriedades refrigerantes da solução. As soluções são estáveis mesmo em água dura.

Os óleos sintéticos mais comuns oferecem boa proteção anticorrosiva e refrigeração. Os mais complexos são de uso geral, com boas propriedades lubrificantes e refrigerantes. Faz-se uma distinção quando os fluidos sintéticos contêm apenas inibidores de corrosão e as propriedades de EP não são necessárias. São chamados de refrigerantes químicos ou soluções verdadeiras, apresentam boas propriedades refrigerantes.

#### **2.4.5.5 - Óleos**

Os óleos vegetais e animais foram os primeiros lubrificantes empregados como óleos integrais na usinagem dos metais. A sua utilização como fluidos de corte tornou-se inviável devido ao alto custo e rápida deterioração, porém são empregados como aditivos nos fluidos minerais, objetivando melhorar as suas propriedades lubrificantes.

Óleos integrais são, basicamente, óleos minerais puros ou com aditivos, normalmente de alta pressão. O emprego desses óleos nos últimos anos como fluido de corte tem perdido espaço para os óleos solúveis em água, devido ao alto custo em relação aos demais, aos riscos de fogo, ineficiência a altas velocidades de corte, baixo poder refrigerante e formação de fumos, além de oferecerem riscos à saúde do operador. Os aditivos podem ser à base de cloro ou enxofre ou mistura desses dois, dando características EP ao fluido. Fósforos, matérias graxas são também utilizados e atuam como elementos antidesgastes. Os óleos minerais são hidrocarbonetos obtidos a partir do refinamento do petróleo cru. Suas propriedades dependem do comprimento da cadeia, estrutura e grau de refinamento.

##### **2.4.5.5.1 - Óleos minerais básicos empregados na fabricação de fluidos de corte podem ser:**

#### **2.4.5.5.1.1- Base Parafínica**

Derivam do refinamento do petróleo cru parafínico de alto teor de parafinas (ceras), que resultam em excelentes fluidos lubrificantes. Esses óleos são encontrados em maior abundância e, portanto, apresentam um custo menor, possuem alto índice de viscosidade (IV), maior resistência à oxidação, são menos prejudiciais à pele e ainda menos agressivos à borracha e ao plástico.

#### **2.4.5.5.1.2 - Base Naftênica**

Derivam do refinamento do petróleo cru naftênico. O uso desses óleos como básicos para fluido de corte tem diminuído em função de problemas causados à saúde humana. Os fluidos lubrificantes são de baixa qualidade e escassos.

#### **2.4.5.5.1.3 - Óleos Minerais de Base Aromática**

Não são empregados na fabricação de fluidos de corte. São excessivamente oxidantes, porém podem melhorar a resistência ao desgaste e apresentar boas propriedades EP, quando presentes em grandes quantidades, em óleos parafínicos.

### **2.4.6 - Características dos Fluidos de Corte**

A capacidade do fluido de corte de varrer os cavacos da zona de corte depende da viscosidade e da vazão do fluido de corte, além, é claro, da operação de usinagem e do tipo de cavaco sendo formado. Em algumas operações, tais como furação e serramento, esta função é de suma importância, pois pode evitar a obstrução do cavaco na zona de corte e a conseqüente quebra da ferramenta.

Apesar de existirem várias indicações na literatura e um conhecimento geral sobre as qualidades dos fluidos de corte, é difícil encontrar informações quantitativas das características principais de refrigeração e de lubrificação dos produtos. Sabe-se, por exemplo, que os óleos integrais são bons lubrificantes e as soluções sintéticas são bons refrigerantes (Sales et al., 2001), mas são raras as publicações que quantifiquem isso. Exceção, talvez, é o trabalho de Sales (1999), que propôs metodologias específicas para

classificar fluidos de corte quanto as suas capacidades refrigerantes e lubrificantes. Após a classificação os fluidos foram testados em furação e torneamento e a classificação foi discutida com base nos resultados experimentais de usinagem.

#### **2.4.7 - Métodos de Aplicação dos Fluidos de Corte**

Existem basicamente três métodos de aplicação do fluido:

-Jorro de fluido a baixa pressão (torneira a pressão normal);

-Pulverização;

-Sistema a alta pressão. Por definição emulsões são misturas íntimas de dois líquidos imiscíveis, sendo um deles disperso no outro sob forma de finas gotículas. De acordo com as fases dispersa e contínua, classifica-se as emulsões em água em óleo (A/O) – quando a fase dispersa é a água e a fase contínua é o óleo – e óleo em água (O/A) – quando se tem água como fase contínua e óleo como fase dispersa. Podendo ocorrer, ainda, a formação de emulsões múltiplas que se classificam em A/O/A – quando uma gotícula de óleo contém uma ou mais gotículas de água e, por sua vez, está em suspensão numa fase aquosa – e O/A/O.



---

---

# Capítulo III

ESTADO DA ARTE

---

---

### 3. Estado da Arte

O primeiro fluido de corte foi a água, empregada até hoje, com aplicação em determinadas operações. Com o desenvolvimento da indústria mecânica, os fluidos de corte tiveram que ser aprimorado, D' Amparo (1991).

As indústrias mecânicas utilizam em grande quantidade os fluidos de corte para diminuir o desgaste e a fricção na ferramenta de corte, E.O. Bennett (1983), B. Tansel (2001) verificaram que estes fluidos formam emulsões com uma alta estabilidade devido seus compostos sintéticos vindo a necessidade de novas formulações biodegradáveis para diminuir o impacto ambiental.

A fim de desenvolver uma formulação isenta de compostos clorados visando evitar problemas de saúde nas pessoas, Hewson e Geron (1999), manipulam fluidos tão eficientes quanto os fluidos comerciais que contêm cloro, disponíveis no mercado.

De Montlaur (1999) utilizou sais de ácidos sulfônicos com elevada massa molar, e contendo grupos alquila como agentes emulsificantes, na aplicação como fluidos de corte. -

Takagi Fumaki e Abe (1999) sintetizaram agentes de extrema pressão que não causa poluição ambiental. Estas têm uma excelente propriedade para prevenir a pressão em carga, e é vantajoso usá-lo como óleo lubrificante e óleo hidráulico.

A estabilidade das emulsões é proveniente de filmes viscoelásticos da interface óleo-água (Fingas, Fieldhouse e Mullin, 1995).

À medida que uma emulsão do A/O envelhece, ocorre gradativamente, incremento na viscosidade e redução na estabilidade. Ramalho (1996) atribui este fato, em muito, a maior adsorção de emulsificantes naturais e da fina interface das gotas de água geradas.

Os óleos de base sintética comercializados no Brasil apresentaram maior variação em termos de aditivção e estabilidade à oxidação (Lastres, 2000).

Foi estudado o comportamento de sete fluidos de corte (óleos minerais, vegetais, sintéticos e semi-sintéticos) através de extração líquido-líquido. Observaram grandes diferenças no comportamento e composição dos sete fluidos estudados. Os óleos vegetais apresentam maior fluorescência com excitação em maiores comprimentos de onda, observando-se o oposto para os fluidos sintéticos. A diversidade de composição e comportamento sugerem diferenças de ação nos microrganismos, podendo apresentar diferenças durante a degradação química ou microbiológica (Junior, Brito e Vieira, 2002).

Nos últimos tempos, grandes avanços tecnológicos foram obtidos tanto nos materiais como nas máquinas-ferramenta. Isso fez com que a demanda dos fluidos de corte crescesse

consideravelmente. Alta demanda causa competitividade, o que, por sua vez, causa aumento da qualidade dos produtos. Outro fator que também influi no aumento da qualidade dos fluidos de corte modernos é a pressão exercida por Agências de Proteção Ambiental e Agências de Saúde, para que os produtos sejam comercializados com mais segurança e causem menos mal ao meio ambiente (Nelson e Schaible, 1988; Heisel et al., 1998; Kalhofer, 1997; Klocke e Eisenblatter, 1997).

---

---

# Capítulo IV

Metodologia Experimental

---

---

## 4. Metodologia Experimental

### 4.1- Fluido de Corte

#### FORMULAÇÃO DO FLUIDO DE CORTE

Durante o processo de síntese do fluido de corte, foram utilizadas diversas substâncias químicas as quais são resumidamente descritas a seguir, em um planejamento experimental, com dois níveis e quatro variáveis,

- Óleo Mineral
- Emulsificante
- Anti-corrossivo
- Anti-espumante
- Biocida

A formulação do fluido foi realizada através de um planejamento experimental em que se variou a quantidade dos aditivos em um nível superior e um inferior de acordo com a Figura 11.

MATRIZ EXPERIMENTAL		NÍVEIS	
FATORES INVESTIGADOS	SÍMBOLOS	(-) 2%	e (+) 8%
Emulsificante	A	(-) 1%	e (+) 8%
Agente de extrema pressão	B	(-) 0,5%	e (+) 1%
Biocida	C	(-) 0,5%	e (+) 1%
Anti-espumante (Lubrizol 889 – D)	D		

MANTENDO-SE CONSTANTES OS COMPONENTES:

Agente lubrificante (Syn-Ester GY-25)	6%
Anticorrosivo (Lubrizol 859)	0,05%
Antinévoa (Addco LoMist – D)	0,5%
Dispersante (Lubrizol 5603)	1%
Óleo minera (NH-20)	(Obs.: o % do óleo variou de acordo com o balanço de massa dos aditivos para 100% da formulação)

Figura 11: Matriz Experimental

#### » TÉCNICAS DE ANÁLISES PARA O FLUIDO DE CORTE

##### *Índice de Refração*

O índice de refração de um líquido é uma constante física que juntamente com o ponto de ebulição ajuda na caracterização de líquidos orgânicos. Neste trabalho o índice de refração foi determinado com um refratômetro Abbé modelo 10500/10501 da LEICA.

### Viscosidade

As medidas das viscosidades das formulações foram realizadas no viscosímetro de Brookfield modelo DV-III esquematizado na Figura 12.

O princípio de funcionamento do equipamento baseia-se na variação rotacional de um elemento giratório (spindle) imerso em um fluido (amostra). Uma vantagem na utilização deste equipamento é que seu sistema de cilindros concêntricos possui geometria bem definida que permite a utilização de pequenas quantidades da amostra.

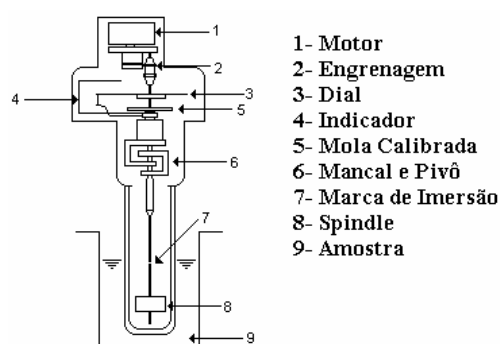


Figura 12: Esquema do viscosímetro de Brookfield modelo DV-III

As medidas de pH foram realizadas com o pHmetro da Digimed, as medidas de densidade foram realizadas com o método de picnometria.

O índice de acidez foi determinado através de titulometria, definindo o número necessário de hidróxido para neutralizar os ácidos livres. Este índice revela o estado de conservação dos óleos uma vez que com o tempo pode ocorrer o fenômeno de hidrólise com o aparecimento de ácidos graxos livres.

### Teste De Espuma Em Óleos Solúveis

Este teste objetiva a verificação do volume de espuma em emulsões óleo em água. Possui a durabilidade de 20 minutos. Este teste foi realizado misturando em uma proveta 58,5 ml de água destilada na proveta e 1,5 ml do óleo de teste, tampa-se a proveta e agita-se continuamente o conjunto fazendo 30 inversões de 180 °, tomando o cuidado de segurar a tampa da proveta com o polegar e mantendo o braço no eixo de rotação. Para regular a velocidade das intervenções, basta aguardar que todo líquido na proveta desça e estacione, antes de inverter novamente. Após a última inversão, deixar o conjunto em repouso durante 15 minutos e ler o volume em ml. Este teste foi realizado em duplicata.

## 4.2- Emulsões

### PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES

A preparação das emulsões deu-se a partir das misturas das formulações com água com uma agitação vigorosa destas misturas, seguida da observação das emulsões resultantes.

Depois foram determinadas as características iniciais das emulsões (aspecto, tempo de quebra) para verificar sua estabilidade, foram também medida a viscosidade em função do tempo que variou de 0 a 45 dias.

### » TÉCNICAS DE ANÁLISES PARA A EMULSÃO

#### *Teste De Estabilidade De Emulsão*

Este teste tem como objetivo verificar a estabilidade da emulsão em óleos solúveis, para quaisquer concentrações. Possui um tempo de análise de 24 horas, colocou-se na proveta o óleo e a água destilada em quantidades correspondentes à concentração desejada, vedou-se a proveta submetendo-a a uma agitação vigorosa por 30 segundos, após agitação deixa-se a proveta em repouso, à temperatura ambiente durante 24 horas e fazer a leitura do volume de óleo, água e creme que se separarem.

#### *Teste De Resistência Microbiológica -Teste Do Fubá*

O objetivo deste teste foi determinar a resistência à degradação microbiológica. Realizou-se este teste pesando-se 50 g de fubá em um frasco de vidro com capacidade de 300 ml, verteu-se cuidadosamente a solução de óleo solúvel sobre o fubá; sem agitar: 3. Medir o pH diariamente, evitando que o eletrodo toque o fubá. Foi utilizada luva de borracha ou similar, em virtude da possível proliferação e bactérias na emulsão e no fubá.

A resistência à degradação é medida em função do número de dias que a solução ou emulsão em teste resistir ao abaixamento de pH até o valor de 6,0.

---

---

# **Capítulo V**

## Resultados e Discussões

---

---



## 5. Resultados e Discussões

As propriedades físico-químicas dos fluidos estão mostradas na Tabela 2 onde se observa que os valores de viscosidade mostraram-se aproximados da viscosidade do fluido comercial, utilizado para comparação, DROMUS B, verificou-se um percentual de 10% a mais em relação ao fluido comercial, a densidade também mostrou-se satisfatória com valores bem próximos do comparado.

O índice de Acidez mostrou-se um pouco da viscosidade e da densidade, pois obteve valores de quase 20% a mais que o fluido comercial.

Tabela 2: Valores de Viscosidade, Densidade e Índice de Acidez.

FLUIDO	VISCOSIDADE (cP)	DENSIDADE (g/mL)	I.A
1	36,56	0,9177	0,50
2	47,90	0,9085	0,64
3	32,67	0,9073	0,64
4	43,64	0,9285	0,75
5	33,13	0,9239	0,56
6	47,30	0,9081	0,64
7	34,72	0,9267	0,65
8	45,48	0,8920	0,75
9	39,42	0,9047	0,58
10	48,21	0,9077	0,65
11	35,41	0,8950	0,64
12	46,95	0,9400	0,75
13	30,74	0,9032	0,56
14	48,96	0,9130	0,67
15	34,64	0,9130	0,65
16	48,20	0,9110	0,77
Dromus B	39,01	0,8906	0,5

No teste de espuma foram obtidos os valores do volume de espuma (Tabela 3) após a realização do teste onde se observou um percentual em média de 10% sendo um valor aceitável tendo em vista que o fluido comercial teve um percentual de 5 por cento. Os fluidos que apresentaram menores volumes de espuma foram 1,7 e 15.

Tabela 3: Volume de espuma.

Ensaio	Formação de Espuma (%)
1	6,7
2	11,7
3	8,33
4	8,33
5	10
6	16,7
7	5
8	8,33
9	8,33
10	10
11	8,33
12	10
13	8,33
14	8,33
15	6,7
16	10
Dromus B	5

No teste de estabilidade das emulsões verificou-se o volume de água e de creme após 24 horas mostrado na tabela 4, onde se observou que as emulsões dos óleos comerciais não possuem quebra após o tempo de análise, ou seja, o volume de água é de 100% e os fluidos produzidos no laboratório registrou valores aproximados de água sendo assim muito bom os resultados devido buscar-se uma emulsão que não quebre para se obter uma melhor lubrificação da área onde vai ser aplicado o fluido.

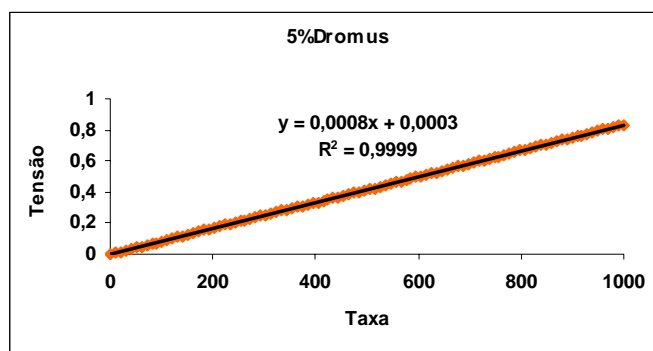
Tabela 4: Volume de Água.

Ensaio	Volume de água (mL)	Ensaio	Volume de água (mL)
1	96	9	96
2	95	10	95
3	97	11	93
4	95	12	96
5	95	13	94
6	95	14	95
7	95	15	98
8	98	16	98
Fluido Comercial		Dromus B	
		100	

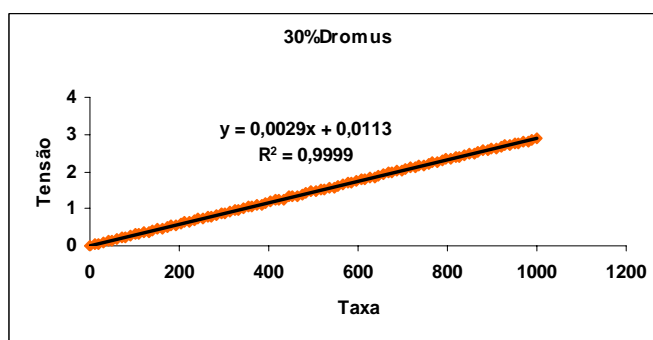
Tabela 5: pH das emulsões.

Ensaio	1 dia	2 dias	3 dias	4 dias	5 dias
1	8,32	7,90	5,02	-	-
2	8,28	7,80	4,77	-	-
3	8,04	8,00	5,50	-	-
4	8,23	8,20	5,42	-	-
5	8,53	8,49	8,05	4,33	-
6	8,59	8,46	6,82	4,70	-
7	8,20	7,88	7,55	5,60	-
8	8,31	7,91	7,89	4,80	-
9	8,09	7,57	4,60	-	-
10	8,32	7,79	4,80	-	-
11	8,42	7,97	4,95	-	--
12	8,54	8,06	5,66	-	-
13	8,56	8,17	7,75	7,65	5,30
14	8,58	8,36	8,07	7,16	5,08
15	8,13	7,43	7,17	5,52	-
16	8,52	8,00	7,50	4,87	-
Dromus B	7,75	7,20	4,17	-	-

Na Tabela 5 se observa os valores de pH em função dos dias, os fluidos 13 e 14 levaram 5 dias para atingir um valor de pH abaixo de seis, fato que mostra que estes fluidos possuem uma biodegradabilidade maior que os outros.



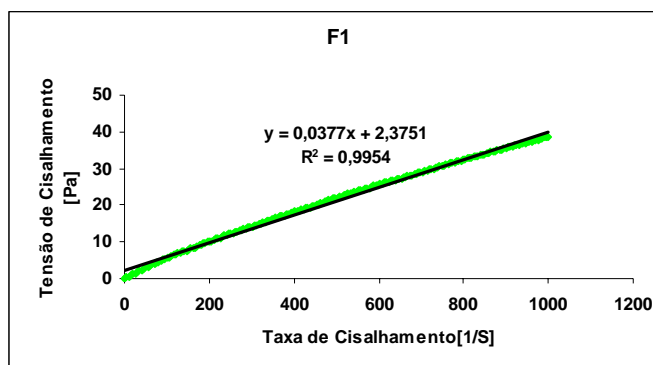
(a)



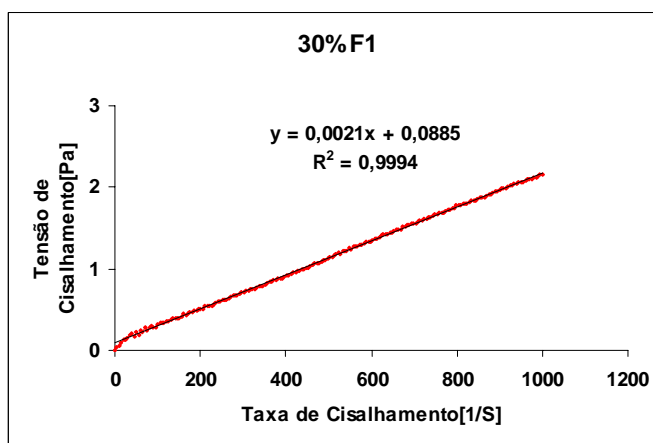
(b)

Figura 13: Viscosidade do Dromus B, (a) 5% óleo e (b) 30% óleo.

Na Figura 13 é observada a viscosidade da emulsão do fluido comercial com 5% e com 30% de óleo, verifica-se que com o aumento do fluido a viscosidade aumenta.



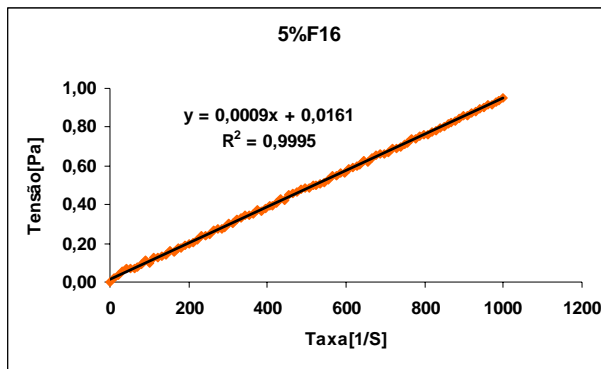
(a)



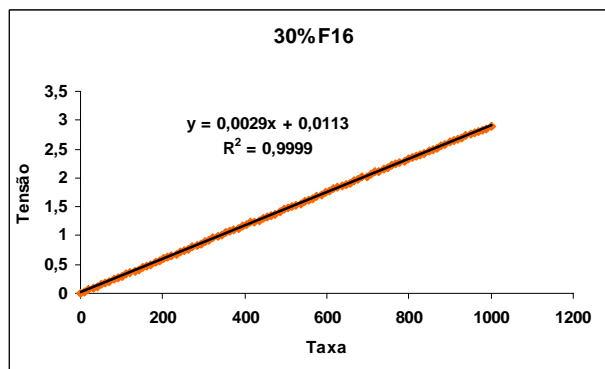
(b)

Figura 14: Viscosidade do Fluido 1, (a) 5% óleo e (b) 30% óleo.

Na Figura 14 observam-se as viscosidades do fluido 1 onde se verifica que ocorre o oposto do fluido comercial, a viscosidade diminui com o aumento da quantidade do fluido na emulsão.



(a)



(b)

Figura 15: Viscosidade do Fluido 16, (a) 5% óleo e (b) 30% óleo.

A Figura 15 mostra as viscosidades das emulsões do fluido 16, onde se verifica que esta aumenta com o aumento da quantidade do fluido de corte na emulsão semelhante ao fluido comercial.

---

---

# Capítulo VI

Conclusões

---

---

## 6. Conclusões

Observou-se que o fluido preparado possui propriedades físico-químicas semelhantes aos fluidos comerciais mesmo havendo variação nas quantidades dos aditivos utilizados nas formulações.

Foi observado que o fluido 9 apresentou as propriedades físico-químicas mais aproximada ao DROMUS B, porém se verificou que a sua estabilidade não foi boa, pois apresentou um volume de água inferior ao fluido comercial.

Com o teste da biodegradabilidade obteve-se como melhores resultados os fluidos 13 e 14, pois apresentaram 5 dias para obter um valor de pH menor que 6.

No teste da espuma os fluidos que apresentaram menor volume foram o 1, 7 e 15, os fluidos que apresentaram melhor estabilidade foram os 8, 15 e 16, os quais apresentaram boa estabilidade na suas emulsões.

As emulsões preparadas com os novos fluidos demonstraram uma estabilidade boa em relação ao fluido comercial utilizado como parâmetro para comparação dos resultados.

---

---

## Bibliografia

---

---



**BIBLIOGRAFIA**

- AMARANTE JÚNIOR, O. P. de; BRITO, N. M e VIEIRA, E. M. Caracterização de Fluidos de Corte Usados em Usinagem de Metais. Centros de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, EEC, Instituto de Química de São Carlos, USP – São Carlos-SP, 2000.
- ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. Surfactant system. 1a ed, New York, London: British Library Cataloguing, 1983.
- B. Tansel, J. Regula and R. Shalewitz, Evaluation of ultrafiltration process performance for treatment of petroleum contaminated waters, *Water Air Soil Pollution*, 126(3/4) 291-305, 2001.
- D'AMPARO, Paulo Rogério, Lubrificantes dá a volta por cima, *Química e Derivados*, 2000.
- FINGAS, M. F; FIELDHOUSE, B; GAMBLE, L. and MULLIN, J.V, *Studies of water-in-oil emulsions: stability classes and measurement*, 1995.
- DELNUNZLO, M. J. Tensoativos e suas aplicações básicas. *Aerosol & Cosmetics*, pp. 14-22, 1990.
- DE MONTLAUR, GEORGE DE VILLARDI, Synthetic emulsifiers and their use, United States Patent: 5.929.003, 1999.
- E.O. BENNETT, Water based cutting fluids and human health, *Tribology Intl.*, 18 133-136, 1983.
- HEWSON, WILLIAM DONALD; GEROW, GERALD KEITH, High performance metal working oil, United States Patent: 5.958.849, 1999
- KOBESSHO, MASAHIRO; MATSUMOTO, KOMEI, Metal working oil composition, United States Patent: 5.908.816, 1999
- MITTAL, K. L. *Solution Chemistry of Surfactants*, V 1, 1a Edição, New York, Plenum Press, 1979.
- MOURA, C. R. S.; CARRETEIRO, R. P.; *Lubrificantes e Lubrificação*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; Rio de Janeiro, 1975.
- MOURA, E. F., ALVES, D. W. S., CASTRO DANTAS, T. N., DANTAS NETO, A. A., SCATENA JÚNIR, H., WANDRELEY NETO, A. O., *Aplicação de uma metodologia experimental ao estudo de viscosidade em sistemas microemulsionados*, XLII Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro/RJ, Anais: pp. 198, 2002.
- ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 1a Edição, London: Chapman and Hall, 1983.

---

Anexo I

Relatório de Estágio

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Estudo e análise das composição e dos contaminantes do Gás Natural**

**ROBERTA DE MELO PEGADO**  
Graduanda

**Orientadora:**  
**Profª Drª Maria de Fátima Dantas de Medeiros**

**Supervisor de Estágio:**  
**Eng. Marcílio de Melo Bayer**



**NATAL – RN – 2005**

ROBERTA DE MELO PEGADO

## **Estudo das análises da composição e dos contaminantes do Gás Natural**

Relatório técnico da disciplina DEQ 330 **Estágio Supervisionado** do último período do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte orientado pela Prof<sup>a</sup> **Maria de Fátima Dantas de Medeiros**, realizada pela aluna **Roberta de Melo Pegado** apresentado em 04 de Março de 2005, na presença da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

---

**Maria de Fátima Dantas de Medeiros**  
**Orientadora**

---

**Douglas do Nascimento Silva**  
**Doutorando da EPUSP – Escola Politécnica da USP.**

---

**Eng. Marcílio de Melo Bayer**  
**Supervisor**

Natal, 04 de Março de 2005.

**Pegado, Roberta de Melo** – Estudo das análises da composição e dos contaminantes do Gás Natural. Relatório de Estágio Supervisionado, UFRN, Departamento de Engenharia Química, PRH/ANP-14, Natal – RN.

**Professor Orientador:** Maria de Fátima Dantas de Medeiros

**Supervisor:** Marcílio de Melo Bayer

---

**Resumo:** O presente relatório tem caráter curricular e, portanto, tem a finalidade de contribuir com a formação acadêmica do estagiário. Foi realizado nas dependências do Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS, mais precisamente no Laboratório de Qualidade do Gás – LQG. Este laboratório é um dos dois únicos laboratórios brasileiros acreditados pelo INMETRO para execução dos ensaios de determinação da composição química do gás natural (GN), determinação de compostos de enxofre no gás natural e determinação do teor de umidade do gás natural. As atividades ao longo do período de estágio serviram para reforçar os conceitos de monitoramento da qualidade deste combustível destacando-se ainda a importância da experiência prática adquirida em um laboratório de alta competência metrológica. Durante o estágio foram realizadas amostragens de gás natural na *city gate* do CTGÁS, a análise cromatográfica do gás amostrado. Foi apresentado um seminário sobre o funcionamento do detector PFPD e, como etapa final, à redação do relatório técnico de estágio. Para o estagiário, as atividades ao longo do período de estágio e a convivência com o dia-a-dia de um laboratório privado serviram como alicerce para a formação profissional e acadêmica do mesmo.

---

**Palavras-chave:** Gás Natural, Cromatografia Gasosa, PFPD.

---

**Dedico este trabalho a toda minha família e todos os meus amigos que enriqueceram meu convívio durante o desenvolvimento deste trabalho.**

## **Agradecimentos**

A Deus, por ter me dado a força necessária para poder realizar este trabalho.

À minha família, pela paciência que tiveram comigo, mesmo nos momentos de puro *stress*. Em particular a meus pais, meus irmãos, meus sobrinhos e minha cunhada, pela presença constante e apoio nos momentos difíceis.

Aos professores Eduardo Lins e Afonso Avelino (DEQ/UFRN) e a professora Tereza Neuma (DQ/UFRN), pelos ensinamentos que me proporcionaram.

A minha orientadora Maria de Fátima Dantas de Medeiros, pelo companheirismo e ajuda nos momentos de dificuldade.

Aos amigos de curso, pelos divertidos momentos que passamos.

A Leonardo Melo de Almeida, pelo apoio e paciência a mim dedicados nos momentos de dificuldades e *stress*.

A Douglas do Nascimento Silva, pela alegria que me foi fornecida durante todo o curso de engenharia química.

Ao CTGÁS, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho. Especialmente ao meu supervisor, Marcílio de Melo Bayer, e ao Responsável Técnico do LQG, o Eng<sup>o</sup> Alcides Romano Balthar.

A ANP, através da comissão gestora do PRH-14, e ao CNPq, pelo apoio financeiro que me foi concedido através dos projetos de pesquisa que participei ao longo do curso. Ressaltando também a infra-estrutura oferecida pelo PRH-14 através do NUPEG, por também auxiliar na redação deste relatório.

A todos que acima foram citados, Muito obrigado!

*Roberta de Melo Pegado*

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>8</b>
<b>3. HISTÓRICO DA EMPRESA .....</b>	<b>9</b>
3.1 – INTRODUÇÃO .....	9
3.2 – COORDENADORIA DE PESQUISA APLICADA E TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA.....	11
3.3 – LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA - LCQ.....	12
<b>4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>35</b>
4.1 – GÁS NATURAL .....	35
4.2 – CROMATOGRAFIA .....	35
4.2.1 – Instrumentação Básica.....	37
4.2.2.1 – Tipos de Fases Estacionárias.....	39
4.2.1.2 – Tipos de colunas cromatográficas .....	40
4.2.1.2.1 – Colunas Empacotadas .....	40
4.2.1.2.2 – Colunas Capilares.....	40
4.2.2 – Detectores .....	41
4.2.2.1 – Detector TCD .....	42
4.2.2.2 – Detector FID.....	43
4.2.2.3 – Detector PFPD.....	44
4.2.2.3.1 – Teoria de Funcionamento do Detector PFPD.....	44
4.3 – AMOSTRAGEM DO GÁS .....	46
4.3.1 – Objetivo.....	46
4.3.2 – Definições .....	46
4.4 – ANÁLISES DE ENXOFRE.....	47
<b>5. ATIVIDADES REALIZADAS .....</b>	<b>48</b>
5.1 – DESCRIÇÃO E RESULTADOS DAS ATIVIDADES .....	48
5.1.1 – Pesquisa Bibliográfica.....	48
5.1.2 – Amostragem do Gás Natural – Purga com o próprio gás.....	49
5.1.2.1 – Equipamentos e utensílios: .....	49
5.1.2.2 – Procedimento:.....	49
5.1.3 – Análise da Composição do Gás Natural.....	50
5.1.3.1 – Equipamento.....	50
5.1.3.2 – Descrição.....	50
5.1.4 – Detalhamento do Funcionamento do Detector PFPD.....	51
5.1.5 – Redação do Relatório .....	51
<b>6. DIFICULDADES ENCONTRADAS .....</b>	<b>51</b>
<b>7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>52</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>53</b>



## 1 - Introdução

O gás natural é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo.

De acordo com a tese da origem orgânica dos hidrocarbonetos, organismos aquáticos das bacias marinhas ou lacustres, vegetais carregados pelas correntes fluviais, microorganismos que se encontravam nos sedimentos depositados, todo esse material acumulado ao longo dos milênios em certas situações geológicas, acabou por rearrumar-se numa espécie de hidrocarboneto primordial, o querogêneo, o qual foi transformado progressivamente, devido às condições de pressão e temperatura, até dar origem ao metano seco; este processo retrata a origem do petróleo. Quanto ao GN, não é possível uma determinação precisa de sua origem, uma vez que nele encontram-se também gases naturais de origem bioquímica.

O gás natural apresenta, geralmente, baixos teores de contaminantes como o nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. Quando constatada a presença de enxofre em teores relativamente elevados, o gás natural necessita ser tratado. Estas plantas de tratamento são denominadas de Unidades de Tratamento de Gás – UTG. O gás natural é processado para produção de diversos derivados, entre eles: gás residual (GNV- gás natural veicular, gás natural industrial), gás liquefeito de petróleo (GLP) e a gasolina natural (C5+). As plantas de processamento do gás natural são denominadas Unidade de Processamento do Gás Natural – UPGN.

Atualmente, a portaria nº 104 da Agência Nacional de Petróleo – ANP rege as exigências relacionadas à qualidade do gás natural, de origem nacional ou importada, comercializado em todo território nacional.

Uma das áreas de maior importância para garantia da qualidade deste combustível é o monitoramento dos teores de compostos de enxofre, em especial o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), composto químico tóxico e altamente corrosivo. São várias as metodologias analíticas que quantificam as concentrações destes compostos em uma amostra de gás natural, porém, neste relatório, será abordado apenas o método via cromatografia em fase

gasosa, utilizando detector fotométrico de chama pulsante – PFPD, para determinação de H<sub>2</sub>S presente no gás natural.

O presente trabalho tem caráter curricular para o relator, e será apresentado neste documento da seguinte forma:

No Item 3 será feita uma rápida apresentação da empresa, mostrando seus objetivos e estrutura e o modelo organizacional da mesma.

No Item 4 será apresentada a fundamentação teórica, enfocando os temas gás natural, detector PFPD, métodos analíticos para determinação de enxofre e cromatografia gasosa.

O Item 5 será destinado à descrição das atividades realizadas no período de estágio.

E, nos Itens 6 e 7 serão apresentadas, respectivamente, as conclusões obtidas durante a realização deste trabalho e as referências que foram usadas para o desenvolvimento do mesmo.

## **2 - Objetivos**

### **Geral**

- Estudar o procedimento de análise do gás natural por cromatografia em fase gasosa

### **Específico**

- Estudar o funcionamento do detector PFPD;
- Estudar a metodologia de validação de métodos cromatográficos;
- Pesquisar as normas e regulamentações vigentes para determinação de contaminantes (H<sub>2</sub>S) no GN;
- Amostragem do gás natural;
- Análise cromatográfica da composição do gás natural.

### 3 - Histórico da Empresa

#### 3.1- Introdução

O Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS é o resultado da parceria entre a PETROBRAS e o SENAI. O CTGÁS adota dois modelos de gestão de tecnologias: o modelo dos Centros de Excelência da PETROBRAS e o modelo dos Centros Nacionais de Tecnologia do SENAI.

Através de uma rede que integra empresas, universidades e outras entidades do país e do exterior, o CTGÁS contribui para projetar a imagem do Brasil no cenário tecnológico internacional. Para tanto, mantém núcleos regionais em quinze estados do Brasil (Figura 01), através dos quais incrementa a utilização de gás natural (GN) oferecendo serviços de investigação aplicada, suporte técnico e formação de recursos humanos.

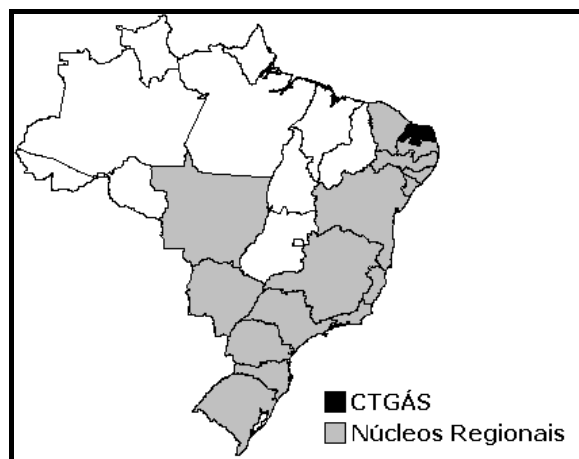


Figura 01: Localização geográfica do CTGÁS e dos núcleos regionais (CTGÁS)

Com uma estrutura composta por 11 laboratórios de serviços, 20 salas de aula, 7 laboratórios de ensino, 2 auditórios com capacidade para 70 e 195 pessoas, 7 oficinas-escola, 2 salas de vídeo conferência, mais de 30 profissionais com nível superior e pós-graduação e uma biblioteca, o CTGÁS possui os seguintes objetivos:

- Aumentar a disponibilidade e a confiabilidade dos sistemas de utilização do gás natural e de outros combustíveis gasosos;

- Conscientizar e promover a utilização da energia de gás natural enfatizando aspectos de custo, eficiência, segurança e impacto ambiental;
- Contribuir para o aumento da competitividade das indústrias com a utilização do gás natural;
- Maximizar a eficiência energética dos sistemas de consumo para todos os segmentos de aplicação do GN;
- Contribuir para a melhoria das condições ambientais do país, a partir do incentivo para a utilização da energia do gás natural em substituição a outras fontes ou insumos energéticos.

Para tanto, a empresa apresenta o modelo organizacional esquematizado no fluxograma apresentado na Figura 02.



Figura 02: Modelo organizacional do CTGÁS.

Dentre as coordenadorias apresentadas na Figura 02, será dado um destaque a Coordenadoria de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologia; coordenadoria responsável pelo acompanhamento dos estagiários.

### **3.2- Coordenadoria de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologia**

Esta coordenadoria é a responsável por todos os laboratórios de pesquisa que compõem o consórcio CTGÁS, e a mesma possui as seguintes metas:

- Desenvolvimento tecnológico para atividades relacionadas ao uso do gás natural, através de:
  - Projetos de pesquisa aplicada;
  - Projetos de engenharia;
  - Serviços técnicos especiais, isto é, que demandem longo tempo ou grande apropriação de mão de obra;
  
- Assistência Técnica e Tecnológica - AT&T - nas áreas de atuação da coordenadoria:
  - Análises laboratoriais;
  - Calibrações;
  - Ensaio Laboratoriais (testes de cilindros entre outros);
    - Prestar consultoria especializada;
    - Transferência de tecnologia.

Entretanto, frente aos consorciados a coordenadoria possui papel específico para cada um deles. Estes papéis são os apresentados a seguir:

- Frente ao SENAI
  - Prestar apoio aos núcleos da REGÁS;
  - Venda de serviços técnicos, através dos laboratórios;
  - Transferência de tecnologia ao setor industrial.

- Frente a PETROBRAS
  - Desenvolvimento de tecnologia;
  - Apoiar a Rede Gás Energia.

No item a seguir, será apresentado o Laboratório de Qualidade do Gás, local onde foram realizadas as atividades durante o estágio.

### **3.3 – Laboratório de Qualidade do Gás - LQG**

Para garantir resultados representativos e ensaios que apresentem confiabilidade metrológica, o Laboratório de Qualidade do Gás realiza análises de acordo com as mais específicas normas para gás natural, considerando a influência de fatores físico-químicos e termodinâmicos desde a amostragem até a análise propriamente dita. Aliado aos mais avançados sistemas de análise e caracterização química na área de gás natural, o laboratório conta com uma equipe composta de profissionais com a mais alta capacitação, o que faz do LQG um dos mais modernos e bem estruturados laboratórios da área.

Pensando em conscientizar e promover a utilização do gás natural, enfatizando aspectos como eficiência, segurança e impacto ambiental, o CTGÁS implantou uma estrutura laboratorial para análises e caracterizações químicas que possibilitem aferir a qualidade do gás natural através do monitoramento de suas propriedades físico-químicas, bem como de seus contaminantes.

A atuação do Laboratório de Qualidade do Gás está voltada para atender às demandas tecnológicas do GN, através da prestação de serviços técnicos especializados na forma de disseminação da informação tecnológica e execução de ensaios, bem como no desenvolvimento de pesquisas relativas ao gás natural.

Entre os serviços tecnológicos especializados tem-se:

- Análise de Constituintes do Gás Natural via Cromatografia em Fase Gasosa.
- Determinação de Compostos Sulfurosos no Gás Natural por Cromatografia em Fase Gasosa.
- Determinação do Teor de Umidade no Gás Natural (Método Eletrolítico).

Para a realização destes ensaios, o LQG dispõe dos seguintes equipamentos:

- Cromatógrafo em Fase Gasosa configurado para análises de hidrocarbonetos e inertes no gás natural, com detectores TCD (Detector de Condutividade Térmica) e FID (Detector de Ionização de Chama) e, também, para a análise de determinação de contaminantes sulfurosos no GN, com o detector PFPD (Detector de Fotometria de Chama Pulsante);
- Analisador portátil de umidade com limite de detecção de 0 a 5000 ppmV com 1 ppmV de resolução, pressão de trabalho entre 50 e 3000 psig. O princípio de operação é o eletrolítico e a célula utilizada para determinação do teor de umidade é a de Pentóxido de Fósforo ( $P_2O_5$ );
- Padrões gasosos gravimétricos, metrologicamente rastreáveis, e equipamentos/instrumentos de bancada com calibrações e verificações periódicas, atendendo aos pré-requisitos para qualificação e operação de laboratórios, segundo a norma NBR ISO/IEC 17025.

## **4 - Fundamentação Teórica**

### **4.1 – Gás Natural**

Mais leve que o ar, o gás natural dissipa-se facilmente na atmosfera em caso de vazamento. Para que se inflame, é preciso que seja submetido a uma temperatura superior a 620°C. A título de comparação, vale lembrar que o álcool se inflama a 200°C e a gasolina a 300°C. Além disso, é incolor e inodoro, queimando com uma chama quase imperceptível. Por questões de segurança, o GN comercializado é odorizado com enxofre (mercaptanas).

A principal vantagem do uso do gás natural é a preservação do meio ambiente. Além dos benefícios econômicos, o GN é um combustível menos poluente. Sua combustão é limpa, razão pela qual dispensa tratamento dos produtos lançados na atmosfera.

O gás natural associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada diretamente pela produção do óleo. Caso não haja condições econômicas para a extração, o gás natural é reinjetado na jazida ou queimado, a fim de evitar o acúmulo de gases combustíveis próximos aos poços de petróleo. O gás natural não associado é mais interessante do ponto de vista econômico, devido ao grande acúmulo de propano e de hidrocarbonetos mais pesados. O gás não associado é aquele que, no reservatório, está livre ou junto a pequenas quantidades de óleo. Neste caso, só se justifica comercialmente produzir o gás. As maiores ocorrências de gás natural no mundo são de gás não associado.

### **4.2 – Cromatografia Gasosa**

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste (Figura 3). Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. Os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são:



- a solubilidade na FE: quanto maior a solubilidade de um constituinte na FE, mais lentamente ele caminha pela coluna.

- a volatilidade: quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema.

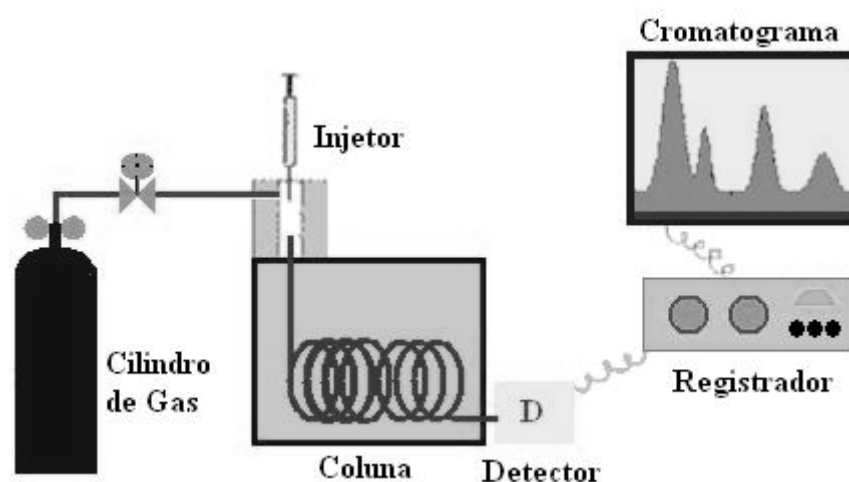


Figura 3 - Esquema de um cromatógrafo a gás.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, as substâncias são identificadas pelos picos e a área/altura destes picos são proporcionais à sua concentração na amostra analisada, o que possibilita a análise quantitativa (Figura 4).

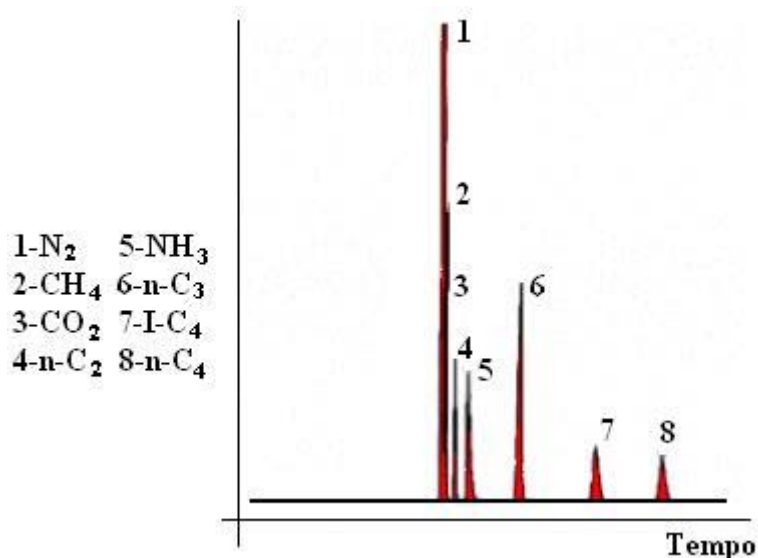


Figura 4 – Cromatograma típico.

#### 4.2.1- Instrumentação Básica

Os constituintes básicos de um sistema cromatográfico são:

- Reservatório de Gás de Arraste. O gás de arraste fica contido em cilindros sob pressão. A escolha do gás de arraste depende da amostra a ser separada e seus parâmetros mais importantes são: a sua compatibilidade com o detector (alguns detectores trabalham melhor quando se usam determinados gases).; e, o seu fluxo, que deve ser controlado e mantido constante durante a análise. Os gases de arraste mais empregados são H<sub>2</sub>, He e N<sub>2</sub>

- Sistema de Introdução de Amostra. Na CG, a seção do cromatógrafo gasoso onde é feita a introdução da amostra é o injetor (ou vaporizador). Na versão mais simples, trata-se de um bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste. O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna. A amostra deve entrar na coluna na forma de um segmento estreito, para evitar alargamento dos picos.

A quantidade de amostra injetada depende da coluna e do detector empregado. Para colunas empacotadas, volumes de 0,1 µl a 3,0 µl de amostra

líquida são típicos. Volumes altos prejudicam a qualidade de injeção (alargamento dos picos) ou saturam a coluna cromatográfica. Para a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), os volumes de injeção devem ser da ordem de nanolitros. Entretanto, não existe meio simples de se medir um volume tão pequeno com a precisão necessária. Assim, os injetores para CGAR são dotados de um split (divisão de amostra), de modo que apenas uma fração do volume injetado (tipicamente entre 1/10 e 1/300) chega à coluna, sendo o restante descartado.

- Coluna Cromatográfica e Controle de Temperatura da Coluna. Depois de injetada e vaporizada, a amostra é introduzida na coluna cromatográfica, onde é efetuada a separação. Na CG a "afinidade" de um soluto pela FM é determinada pela volatilidade do soluto, sua pressão de vapor, que é função da estrutura do composto e da temperatura. Alterando-se a temperatura, altera-se também a pressão de vapor e, por conseguinte, a "afinidade" de uma substância pela FM.

Se a temperatura da coluna for excessivamente baixa, todos os constituintes da amostra terão pressões de vapor muito baixas e ficarão quase que todo o tempo dissolvidos na FE, fazendo com que a sua migração pela coluna seja muito lenta. O resultado pode ser um tempo excessivo de análise e picos muito largos e baixos (quanto mais tempo a substância passa na coluna, mais ela se espalha). Eventualmente, o composto pode nem sair da coluna. Por outro lado, uma temperatura muito alta implica pressões de vapor também muito grandes e os compostos quase não passam tempo nenhum dissolvido na FE, saindo muito rapidamente da coluna sem serem separados. Assim, a temperatura da coluna é uma condição que deve ser ajustada para se obter uma determinada separação. Além de considerações sobre a separação, a temperatura empregada deve ser compatível com a FE empregada, pois as FE líquidas se volatilizam ou se degradam com temperaturas excessivas. A temperatura da coluna deve ser rigorosamente controlada, para assegurar a reprodutibilidade das análises.

No caso de amostras contendo constituintes com pressões de vapor muito diferentes, se a temperatura for ajustada para separação adequada dos compostos menos voláteis (temperaturas altas), os voláteis serão muito pouco retidos e não serão separados. Por outro lado, se o acerto for feito para separar os voláteis (temperaturas baixas), os constituintes pesados se apresentarão sob a forma de picos excessivamente largos e baixos ou ficarão retidos na coluna. Este problema

pode ser contornado usando a programação linear de temperatura (PLT), através da qual a temperatura da coluna vai sendo aumentada gradualmente durante a análise. A PLT permite separações de amostras muito complexas (petróleo, óleos essenciais, etc.), não analisáveis com temperatura de coluna constante (CG Isotérmica).

- Detector. O último bloco de um CG é o detector, que será discutido detalhadamente mais adiante.

#### **4.2.2.1 – Tipos de Fases Estacionárias**

Na CG existe um grande número de fases estacionárias líquidas e sólidas disponíveis comercialmente, de modo que a natureza da FE é a variável mais importante na otimização da seletividade.

As FE líquidas são as mais empregadas em CG. FE sólidas (carvão ativo, sílica, peneiras moleculares e polímeros porosos) são aplicadas para separação de gases e compostos de baixa massa molar. Em princípio, para um líquido ser usado como FE em CG ele deve ser pouco volátil (pressão de vapor até 0,1 mmHg ou 13,332 Pa na temperatura de trabalho) e termicamente estável. Para esta fase ser empregada em uma separação em particular, ela precisa:

- ser um bom solvente para os componentes da amostra, caso contrário o efeito será o mesmo de temperaturas de coluna excessivamente altas (os compostos ficarão quase que o tempo todo no gás de arraste, sendo eluídos muito rapidamente e sem separação);
- ser um bom solvente diferencial, isto é, além de dissolver bem todos os constituintes da amostra, fazê-lo com solubilidades suficientemente diferentes para que eles possam ser separados; e
- ser quimicamente inerte em relação à amostra.

As FE mais populares são os silicones. Silicones são polímeros extremamente estáveis e inertes, o que os torna especialmente adequados à CG.

Nesta classe, as polidimetilsiloxanas são as menos polares. A substituição dos grupos metila na cadeia por outros grupos (fenil, ciano, trifluoropropil, etc.) fornece FE com polaridades crescentes. Deste modo, eles podem ser empregados na separação de misturas das mais diversas polaridades. Comercialmente, são disponíveis sob diversas denominações, muitas delas praticamente equivalentes. SE-30, OV-1 e DC-200 são nomes comerciais para polidimetilsiloxano de fabricantes diferentes.

#### **4.2.1.2- Tipos de colunas cromatográficas**

A coluna cromatográfica é o local onde ocorre a interação entre a amostra e a FE. Existem duas geometrias básicas de colunas para CG: as colunas empacotadas (ou recheadas), e as colunas capilares.

##### **4.2.1.2.1 - Colunas Empacotadas**

Nas colunas empacotadas, a FE líquida é depositada sob a forma de um filme fino e uniforme sobre partículas de um suporte adequado. O suporte deve ser um sólido poroso com grande área superficial, inerte e de boa resistência mecânica. O tamanho das partículas e dos poros deve ser o mais uniforme possível. O material mais empregado como suporte é a diatomita. Muitas vezes, o material é submetido a tratamentos químicos para diminuir a sua atividade superficial, e torná-lo mais inerte.

O tamanho da coluna é variável. Tipicamente são usadas colunas com diâmetros internos de 1 mm a 4 mm e 1 m a 3 m de comprimento. Quanto maior a coluna, maior a eficiência; entretanto, também aumenta o tempo de análise. Colunas muito longas oferecem uma resistência muito alta à passagem de gás, exigindo pressões excessivamente altas.

##### **4.2.1.2.2 - Colunas Capilares**

Nas colunas capilares, a FE é depositada na forma de um filme sobre a superfície interna de um tubo fino. A sua grande vantagem sobre as colunas empacotadas é que, pelo fato de serem tubos abertos, podem ser feitas colunas capilares de grandes comprimentos. Como, quanto maior o comprimento, mais

pratos teóricos contém a coluna (e maior a sua eficiência), colunas capilares são muito mais eficientes que as empacotadas. Normalmente, encontram-se colunas de 5 m até 100 m. Pode-se empregar tubos metálicos, de vidro ou de sílica fundida, sendo os últimos atualmente os preferidos pela sua flexibilidade e inércia química.

Nas colunas empacotadas, o desempenho é afetado pelo diâmetro e uniformidade das partículas do recheio e pela carga de FE. Nas colunas capilares, são importantes o diâmetro interno da coluna e a espessura do filme de FE. Quanto mais fina for a coluna, mais eficiente ela será. Tipicamente, usam-se colunas com diâmetros internos entre 0,1 mm e 0,5 mm.

Dada a grande eficiência das colunas capilares, podem ser realizadas separações de misturas extremamente complexas: frações de petróleo, essências, amostras biológicas, etc. No caso específico de análises de interesse ambiental (poluentes em águas e ar, por exemplo), é quase que obrigatório o seu uso. A tendência atual é que a maioria das análises seja feita com o uso de colunas capilares. Isto não significa que as colunas empacotadas estão sendo abandonadas, porém o seu uso deve ficar restrito a aplicações específicas.

#### **4.2.2 – Detectores**

O detector é um dispositivo que indica e quantifica os componentes separados pela coluna. Um grande número de detectores têm sido descritos e usados em CG. Existem, entretanto, algumas características básicas comuns para descrever seu desempenho:

- Seletividade. Alguns detectores apresentam resposta para qualquer substância diferente do gás de arraste que passe por ele. Estes são os chamados detectores universais (Por exemplo: TCD – Detector de Condutividade Térmica). Por outro lado, existem detectores que respondem somente a compostos que contenham um determinado elemento químico em sua estrutura, que são os detectores específicos. Entre estes dois extremos, alguns detectores respondem a certas classes de compostos, que são os detectores seletivos (Por exemplo: PFPD – Detector Fotométrico de Chama Pulsante – S, P, N).

- Ruído. São os desvios e oscilações na linha de base (sinal do detector quando só passa o gás de arraste). Pode ser causado por problemas eletrônicos,

impurezas e sujeiras nos gases e no detector, etc. Por melhor que seja o funcionamento do sistema, sempre existe ruído.

- Tipo de Resposta. Alguns detectores apresentam um sinal que é proporcional à concentração do soluto no gás de arraste; em outros, o sinal é proporcional à taxa de entrada de massa do soluto no detector. Isto depende do mecanismo de funcionamento de cada detector.

- Quantidade Mínima Detectável (QMD). É a quantidade de amostra mínima para gerar um sinal duas vezes mais intenso que o ruído. É uma característica intrínseca do detector. Quanto menor a QMD, mais sensível é o detector.

- Fator de Resposta. É a intensidade de sinal gerado por uma determinada massa de soluto, que depende do detector e do composto estudado. Pode ser visualizado como a inclinação da reta que correlaciona o sinal com a massa de um soluto (curva de calibração). Quanto maior o fator de resposta, mais confiável a análise quantitativa.

- Faixa Linear Dinâmica. É a razão entre a menor e a maior massa entre as quais o fator de resposta de um detector para um soluto é constante, isto é, onde a curva de calibração é linear. Os dois detectores mais significativos em CG são o Detector por Condutividade Térmica (TCD) e o Detector por Ionização em Chama (FID).

#### **4.2.2.1- Detector TCD**

O funcionamento do TCD é baseado no fato de que a velocidade de perda de calor de um corpo quente para um corpo mais frio é proporcional, dentre outros fatores, à condutividade térmica do gás que separa estes corpos. Um filamento metálico muito fino é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica constante. Este filamento fica montado dentro de um orifício em um bloco metálico (cela), aquecido a uma temperatura mais baixa que aquela do filamento, por onde o gás de arraste proveniente da coluna passa continuamente. Enquanto passar gás de arraste puro pela cela, a taxa de perda de calor do filamento para o bloco é constante e a temperatura do filamento não varia. Quando um componente é eluído da coluna, ele sai misturado com o gás de arraste e passa pelo detector. Se a condutividade desta mistura for diferente daquela do gás de arraste puro, o filamento passa a perder calor para o bloco numa taxa diferente daquela do equilíbrio. Por

exemplo, se a taxa de perda de calor diminuir, o filamento se aquece quando a amostra é eluída. O aquecimento do filamento causa uma variação na sua resistência elétrica e a resistividade de um metal aumenta com a temperatura. O filamento é montado em um circuito de ponte de Wheatstone, que converte a variação na resistência elétrica do filamento numa variação de voltagem, que é coletada em um registrador gerando o cromatograma.

O TCD é um detector universal, sensível à concentração do soluto no gás de arraste. Geralmente, quando se usa TCD, o gás de arraste é He ou H<sub>2</sub>. Pelo fato destes gases terem condutividades térmicas altíssimas, as misturas gás de arraste mais o soluto sempre terão condutividades térmicas menores que a do gás de arraste puro, o que impede sinais negativos, além de se obter maiores fatores de resposta.

#### **4.2.2.2 – Detector FID**

Durante a queima de um composto orgânico, são formados diversos íons e como consequência, a chama resultante torna-se condutora de eletricidade. O funcionamento do FID baseia-se neste fenômeno. O gás de arraste saindo da coluna cromatográfica é misturado com H<sub>2</sub> e queimado com ar ou O<sub>2</sub>. A chama resultante fica contida entre dois eletrodos, polarizados por uma voltagem constante. Como a chama de H<sub>2</sub> forma poucos íons, ela é um mal condutor elétrico e quase nenhuma corrente passa entre os eletrodos. Ao eluir um composto orgânico, ele é queimado e são formados íons na chama, que passa a conduzir corrente elétrica. A corrente elétrica resultante, da ordem de pA, é amplificada e constitui o sinal cromatográfico.

Quase todos os compostos orgânicos podem ser detectados pelo FID. Apenas substâncias não inflamáveis (CCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) ou algumas poucas que não formam íons na chama (HCOOH) não dão sinal. Assim, ele é um detector praticamente universal. De um modo geral, quanto mais ligações C-H tiver o composto, maior a sua resposta (maior sensibilidade). Ele é mais sensível que o TCD.



#### 4.2.2.3 – Detector PFPD

O Detector Fotométrico de Chama – FPD é citado na norma ASTM D5504 como um detector possível de ser utilizado na análise de enxofre. O Detector Fotométrico de Chama Pulsante – PFPD é uma evolução do FPD, possuindo maior seletividade e maior sensibilidade.

O detector FPD funciona com chama contínua podendo assim acontecer uma sobreposição de detecção de substâncias, o que não acontece com o PFPD, pois este só libera a mistura de efluente mais o combustível de tempos em tempos, acontecendo assim a detecção de todas as substâncias em tempos diferentes, já que os compostos de carbono e hidrogênio emitem luz por um menor tempo que os compostos sulfurados.

##### 4.2.2.3.1 - Teoria de Funcionamento do Detector PFPD

O princípio de Funcionamento do PFPD (pulsed Flame photometric detector - detector de chama pulsante), baseia-se na limitação do fluxo de ar e hidrogênio no interior da câmara de combustão, fazendo com que a chama contínua não possa existir. O que o difere do antigo detector FPD no qual o fluxo de ar era contínuo fazendo com que a sua seletividade fosse menor que o PFPD.

A chama, produzida após a ignição, fica rica em hidrogênio favorecendo uma variedade de reações químicas na fase gasosa, como produtos moleculares que emitem luz. Dentre os produtos mais importantes resultantes da combustão, destacam-se as espécies moleculares excitada  $\text{CH}^*$ ,  $\text{C}^*$  e  $\text{OH}^*$ . A luz oriunda destes produtos de combustão é chamada de emissão de fundo. Na figura 4 é mostrado um esquema do detector PFPD.

As etapas de Operação do PFPD são as Seguintes:

*Preenchimento da Câmara:* uma mistura de ar e hidrogênio entra na câmara de combustão através de dois pontos. Parte da corrente do gás combustível é misturada com uma corrente de ar e segue direto para a câmara de ignição (corrente 1/Figura 4), outra parte mistura-se com o efluente, após um tempo de espera (tempo

de separação do efluente dentro da coluna), esta mistura move-se através do tubo combustor de quartzo (corrente 2/Figura 4) até a câmara de ignição.

A corrente 1 mesmo chegando mais rápido a câmara de ignição do que a corrente 2 não entra em ignição por que esta corrente está pobre em hidrogênio, devido ser misturada com AR, não existindo assim uma chama constante.

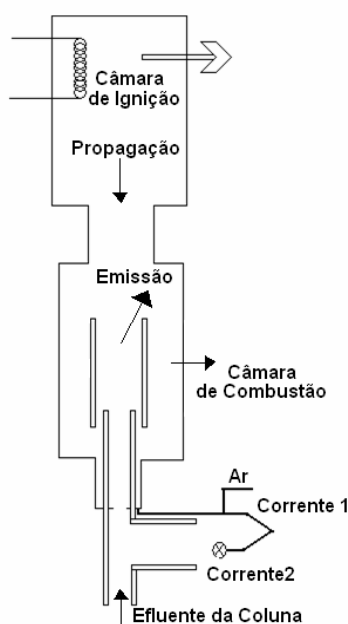


Figura 4: Esquema do Detector PFPD.

*Ignição:* Na câmara de ignição contém um fio ignitor previamente aquecido. Quando a mistura de gás combustível com o efluente da coluna (corrente 2) alcança o fio pré-aquecido ocorre à ignição da mistura.

*Propagação:* A frente da chama propaga-se para a câmara de combustão, onde esta chama extingue-se durante a fase de propagação. As moléculas presentes na amostra são quebradas em outras mais simples e/ou átomos.

*Emissão:* Durante e após a propagação da chama, os átomos sofrem uma nova reação para formar espécies eletronicamente excitadas, onde luz é emitida. Estes átomos são detectados por uma PMT (fotomultiplicadora) que os transformam em sinais elétricos detectados pelo computador acoplado ao cromatógrafo, produzindo o cromatograma. A emissão de fundo da chama dura pelo menos 0,3 milissegundos. Espécies com fósforo e enxofre presentes em sua composição emitem

luz durante um tempo maior que 0,3 milissegundos, chegando a 0,6 milissegundos. Esta diferença nos tempos faz com que a sensibilidade e a seletividade do PFPD seja maior do que o FPD.

### **4.3 – Amostragem do Gás**

#### **4.3.1 – Objetivo**

Padronizar o método de amostragem de gás natural. Aplica-se à coleta de amostras de gás transportado em dutos de distribuição, para testes analíticos (químicos e físico-químicos), testes de desempenho de Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN's) e city gates (Estações de Regulagem e Medição de Pressão - ERMP's) de postos ou unidades de transferência de custódia de gás natural, localizadas à montante ou à jusante do sistema de compressão.

#### **4.3.2 – Definições**

a) Ponto de amostragem: Local onde é feita a coleta do GN. O ponto de amostragem está, geralmente, localizado em tubulações e suas características são detalhadas na Figura 5.

b) Cilindro de amostragem: Cilindro de aço inoxidável (304 ou 316) ou de alumínio, de comprimento igual ou superior a 2,5 vezes seu diâmetro. O cilindro deve ter a pressão de trabalho compatível com a de amostragem e ser guarnecido por duas válvulas do tipo agulha em aço inoxidável.

c) Volume da amostra: É função do cilindro amostrador e da pressão de amostragem.

d) Tubos e/ou Mangueiras de amostragem: Podem ser de cobre, aço, latão, monel, alumínio ou elastômero, desde que atenda as seguintes condições: flexibilidade, facilidade de conexão, pressão e temperatura de trabalho compatíveis com as do fluido a ser amostrado e resistência ao ataque químico dos componentes da amostra. O tubo ou mangueira de amostragem deve possuir a menor extensão possível, de modo a reduzir o volume morto e, conseqüentemente, o tempo de purga.

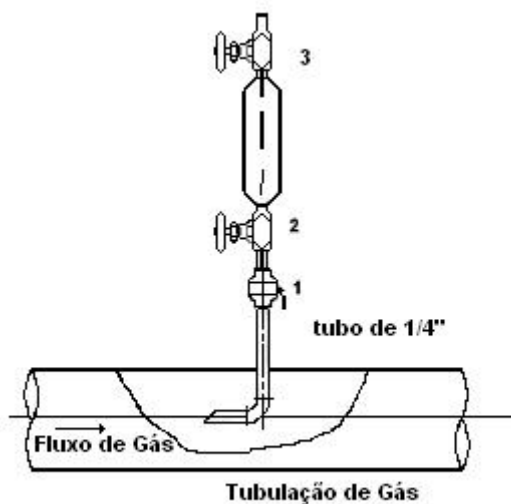


Figura 5: Detalhe do Ponto de Amostragem e Conjunto Amostrador.

e) Limpeza do cilindro: O procedimento de limpeza deve ser realizado nos seguintes casos:

- Ausência de informação sobre a utilização anterior do cilindro;
- Utilização anterior para amostragem de fluidos contendo teores elevados de contaminantes, tais como:  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ , etc.;
- Cilindro que tenha permanecido muito tempo fora de uso;
- amostragens especiais para determinação de teores muito baixos de contaminantes.

f) Purga: Procedimento utilizado, antes do enchimento do cilindro amostrador com o gás natural a ser analisado. Consiste na passagem do gás a ser coletado através do cilindro amostrador durante 15 segundos, para minimizar a contaminação com o ar atmosférico.

#### 4.4 - Análises de Compostos de Enxofre

A norma ASTM D5504 intitulada "*Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuel By Gas Chromatography and Chemiluminescence*", que tem por objetivo a determinação de compostos sulfurados voláteis presentes em combustíveis gasosos tal como o gás natural, é uma das normas de referência citadas pela portaria nº 104 da ANP, juntamente com as normas ISO 6326 partes 2 e 5.

A norma ISO 6326 parte 2, que regulamenta o procedimento para a

determinação de compostos de enxofre no gás natural por cromatografia gasosa utilizando um detector eletroquímico, foi substituída pela norma ISO 19739 que especifica as determinações de sulfeto de hidrogênio, sulfeto de carbonila e Tióis (C1 a C4), por cromatografia gasosa (CG).

De acordo com a norma ASTM D5504, a determinação de compostos de enxofre por cromatografia gasosa pode ser realizada utilizando outros detectores, tais como Detector Eletroquímico e Detector Fotométrico de Chama, desde que seja constatado que os mesmos possuam sensibilidade suficiente para a faixa de concentração desejada.

O Laboratório de Qualidade do Gás, em função das configurações do seu equipamento (CG), optou por adotar a norma ISO 6228, que se refere a determinação de compostos sulfurosos por cromatografia gasosa utilizando um detector fotométrico de chama (FPD). O cromatógrafo do LCQ está equipado com o detector fotométrico de chama pulsante, que é uma atualização do FPD.

## **5 - Atividades Realizadas**

- » Pesquisa bibliográfica (Palavras-chave: PFPD, Cromatografia gasosa, H<sub>2</sub>S);
- » Estudar e praticar o procedimento de amostragem do GN;
- » Acompanhamento das análises da composição do gás;
- » Apresentação de seminário sobre o funcionamento do PFPD;
- » Redação de relatório de estágio.

### **5.1-Descrição e Resultados das atividades**

#### **5.1.1- Pesquisa Bibliográfica**

Esta etapa do projeto teve por objetivo realizar buscas de artigos, periódicos, patentes e normas referentes à cromatografia gasosa, análise de H<sub>2</sub>S e detector PFPD. Para tanto, utilizou-se das mais variadas formas, dentre elas a internet e buscas em bibliotecas. Toda a pesquisa bibliográfica realizada durante a realização do estágio foi mostrada no item 4 do presente relatório intitulado “Fundamentação Teórica”.

### 5.1.2 - Amostragem do Gás Natural – Purga com o próprio gás.

#### a) Equipamentos e utensílios:

- Cilindros amostradores;
- Válvulas e conexões;
- Chaves reguladoras e chaves de boca;
- Fita TEFLON;
- Protetor auricular;
- EPI's (Capacete, Óculos e Luvas de Segurança).

#### b) Procedimento:

Foi aberta a válvula da linha de gás por pouco tempo, o suficiente para o jato de gás expelir resíduos depositados e anular a zona de estagnação da linha. Após esse tempo fechou-se a válvula.

Com a válvula 1 (Figura 5) completamente aberta e as demais fechadas, foi conectado um único cilindro a linha, utilizando as chaves e fita TEFLON e protetor auricular quando necessário.

Obs.: A coleta da amostra deve ser preferencialmente realizada na parte superior da tubulação situada em pontos elevados, a fim de se evitar amostras contendo contaminação devido ao condensado contido na linha, o que acarretaria a inclusão de resíduos indesejáveis no interior do cilindro amostrador (hidrocarbonetos pesados condensados e umidade).

Posteriormente foi aberta a válvula 1 (Figura 5) vagarosamente e não completamente. Depois a válvula 3 (Figura 5) não completamente e deixou purgar por 15 segundos.

Após a purga foi fechada a válvula 3 e 2 (Figura 5) lentamente e depois se fechou a válvula 1.

Após este passo desconectou-se o cilindro amostrador da linha de gás e depois se preencheu a etiqueta de identificação da amostra (RQ-LTG-023).

### **5.1.3 – Análise da Composição do Gás Natural.**

#### **5.1.3.1 – Equipamento**

- Cromatógrafo Varian 3800
- Condições operacionais:
  - Gás de arraste: Hélio
  - Pressão do gás de arraste: 80 psi,
  - Temperatura da coluna: 110° C
  - Relação AR/H<sub>2</sub>: 12:1.
  - Colunas cromatográficas:
    1. 2'x2mm, 30% DC 200/500
    2. 36'x2mm, 30% DC 200/500
    3. 3'x1/8" S.S., Molesieve 13x 45/60
    4. 2'x1/8" S.S., 1,5% OV – 101 100/120

#### **5.1.3.2 – Descrição**

Esta etapa consistiu no acompanhamento das análises da composição do gás natural que foram realizadas no cromatógrafo Varian 3800, estas análises são realizadas obedecendo à norma ASTM D1945. Esta Norma cobre a determinação da composição química de gases naturais e de misturas gasosas similares.

Nesta análise são utilizados dois Detectores (FID e TCD), o FID para detectar hidrocarbonetos de butanos até hexanos superiores, e o TCD para N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos de metano até propano. A aprovação da análise consiste na observação de alguns parâmetros:

- O somatório das concentrações não normalizadas deve estar entre 99 e 101%, só assim é possível a normalização dos dados;
- A análise só estará de acordo com a norma se dois resultados consecutivos estiverem dentro dos limites de repetitividade do método;
- Em caso de verificação de calibração, a análise tem que estar dentro dos limites de reprodutibilidade preconizados pela norma.

#### **5.1.4 – Detalhamento do Funcionamento do Detector PFPD.**

Nesta etapa foi realizada uma pesquisa para detalhar o funcionamento do detector PFPD, detector que esta disponível no laboratório onde se desenvolveu o estágio. Após realizada está pesquisa bibliografia foi realizado um seminário a todos os integrantes do LQG para familiarizar a todos como se dá o funcionamento deste detector e sua vantagens e desvantagens.

#### **5.1.5 – Redação do Relatório**

Nesta última etapa do estágio, foi elaborado e entregue um relatório à universidade e ao LCQ. Neste relatório consta uma breve introdução sobre o assunto abordado no mesmo, uma apresentação da empresa onde foi realizado o estágio, a fundamentação teórica dos assuntos abordados ao longo de todo o projeto, descrição e desenvolvimento das atividades propostas, conclusões do trabalho e as referências bibliográficas que serviram de suporte para realização do mesmo.

#### **Dificuldades encontradas**

Dentre as dificuldades encontradas durante o desenvolvimento podem ser citadas:

1. Falta de conhecimento das normas e regulamentações das Análises do gás natural e seus contaminantes.
2. Dificuldade de conciliação de horários com o supervisor devido sua necessidade de viajar para desenvolver suas obrigações como engenheiro do LCQ frente ao CTGAS.
3. Não disponibilidade do cromatógrafo para treinamento do estagiário nas análises de compostos sulfurosos, isto se deve a plena utilização do equipamento nos serviços prestados pelo laboratório para as análises de determinação da composição do gás natural.



4. Falta de domínio de língua estrangeira – Inglês, dificultando a compreensão das normas internacionais e artigos em revistas especializadas.

## **Conclusões e sugestões**

Nos dias atuais, o gás natural se apresenta como uma fonte de energia em plena taxa de expansão, devido à diversificação da matriz energética nacional para minimizar a dependência das hidrelétricas com a inserção deste combustível nos setores industrial e automotivo. Além de ser um combustível menos poluente que os outros, o que é um fator que beneficia o meio ambiente. Em face deste contexto de expansão e a busca constante do conhecimento voltado para a área de gás natural, as atividades executadas durante o período de estágio proporcionaram uma experiência positiva na formação acadêmica e profissional do estagiário.

Com o estudo feito sobre o detector PFPD verificou-se que através do novo sistema de Chama pulsante este detector é mais eficiente do que o FPD devido não proporcionar uma sobreposição de espectros das substâncias em análise.

O ensaio de determinação da composição do gás natural é de fundamental importância para o setor de transporte e distribuição e, também, para o setor industrial. Isto se deve a dependência direta entre as propriedades físico-químicas do gás natural e a sua composição química.

Outro ensaio muito importante é o da determinação de compostos sulfurosos no gás natural. São duas as principais justificativas para este ensaio: a primeira é a natureza altamente tóxica e reativa do  $H_2S$ , contaminante natural do gás que deve ser constantemente monitorado; e, a segunda, e não mais importante, é o monitoramento dos teores de mercaptanas durante o transporte e a distribuição do gás natural, esta substância é adicionada ao gás para obtenção de um odor característico a fim de promover um indicativo em caso de vazamentos.

Conforme citado no regulamento que rege os parâmetros de qualidade do gás natural distribuído no Brasil (Portaria nº104 da ANP), estes dois supracitados ensaios se apresentam como ferramentas relevantes para o monitoramento e a garantia da qualidade deste combustível, visando um melhor atendimento aos clientes e usuários finais.

A experiência na utilização de normas técnicas internacionais possibilitou, também, uma melhor informação e conscientização em referência ao tema qualidade do gás natural, com ênfase no manuseio de equipamentos analíticos e procedimentos que possibilitam a análise quantitativa do gás natural.

O estágio no LCQ foi de muita importância, uma vez que desenvolveu no estagiário outras formas de pensar e agir. Pois, apesar da ausência de contato com os processos industriais o estágio mostrou que para ser um profissional da área não é preciso entender apenas dos princípios que caracterizam sua profissão na prática industrial, e sim fornecer as condições mínimas de detalhes para que tais fenômenos venham a ocorrer.

## **Bibliografia**

ASTM D5504/2001 – “Standard test method for determination of sulfur compounds of natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence”.

ASTM D1945/96 – “Standard test method for analysis of natural gas chromatography”.

AVIV AMIRAV et al – Pulsed Flame Photometric Detector for Gas Chromatography, Tel Aviv University, 2003 – ISRAEL.

CIOLA, R. Fundamentos da Cromatografia a Gás, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, SP, 1985.

ISO 6326/81 – Determination of sulphur compounds in natural gas -- Part 2: Gas chromatographic method using an electrochemical detector for the determination of odoriferous sulphur compounds

ISO 6326/89 - Natural gas -- Determination of sulfur compounds in natural gas -- Part 5: Lingener combustion method.

ISO 6228/80 - Chemical products for industrial use - General method for determination of traces of sulphur compounds, as sulphate, by reduction and titrimetry.

ISO 19739/2004 - Natural gas -- Determination of sulfur compounds using gas chromatography.

Norma NBR 12790 – Cilindros de aço especificado, sem costura, para armazenamento e transporte de gases e alta pressão.

SERGEY, C. et al – Pulsed Flame Photometer: A novel Gas Chromatography Detector, School of Chemistry, Tel Aviv University, 1993 - ISRAEL.

HONGWU, J. et al – Pulsed Flame Photometer Detector – A step Forward Towards Universal Heteroatm Selective Detection, Journal of Chromatography A, School of Chemistry, Tel Aviv University, 1997 - ISRAEL.

SOUZA, J. R., – Dessulfurização de Gás Natural Usando Peneiras Moleculares, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, v. 81, p.29-40,2002.

VARIAN – Manual Básico de operação do detector PFPD.

CTGÁS. Disponível em: <[www.ctgas.com.br](http://www.ctgas.com.br)>, acesso em 15/02/2005.

AGA. Disponível em: <[www..aga.com.br/](http://www..aga.com.br/)>, acesso em dia 01/03/2005.