

Iho Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

A INFLUÊNCIA DO ADITIVO SURFACTANTE NA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA GOMA ORIUNDA DA GASOLINA NACIONAL

Luzia Patrícia F. de C. Galvão¹, Valter José Fernandes Júnior²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química
–UFRN Campus Universitário ;Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes
; CP 1662, CEP 59072-970, Natal/RN, 1) patriciaquimica@yahoo.com.br;
2) valter_ufrn@hotmail.com

Resumo – A gasolina moderna contém em sua composição hidrocarbonetos insaturados que podem se degradar sob a ação do ar, calor e de substâncias que possuam ação catalítica. A ação do ar e do calor faz com que reações de oxidação e polimerização promovam a formação de goma, que é um produto com características diversas. Tanto a indústria do petróleo como a automobilística têm investido em pesquisas para atenuar os efeitos indesejáveis da goma. Atualmente, vários produtos são adicionados à gasolina, por exemplo, os aditivos surfactantes, com a finalidade de reduzir a formação de depósitos no motor. Este trabalho verificou a influência de um aditivo surfactante na gasolina brasileira, cujo principal componente ativo pertence à classe do poliolefina aminas, na diminuição da formação de goma. A estabilidade térmica das gomas formadas também foi estudada. As gomas foram geradas evaporando as gasolinas segundo o método ASTM D381; obtendo-se assim a Goma Lavada Comum e a Goma Lavada Aditivada. As amostras obtidas foram caracterizadas por análise térmica e submetidas a um estudo cinético, usando a equação de Coats-Redfern, que foi empregada no estágio final de decomposição das gomas, fornecendo a obtenção da energia de ativação.

Palavras-Chave: gasolina, aditivo, goma, estabilidade térmica, energia de ativação.

Abstract – The modern gasoline contains in its composition insaturated hydrocarbons that can be degraded by the action of the air, heat and substances presenting catalytic activity. The presence of air and heat promote oxidation reactions and polymerization, which causes gum formation, that is a product with diverse characteristics. The petroleum and the automobile industries have been investing in researches to reduce the gum undesirable effects. Nowadays, several products are added to the gasoline, for example, the surfactant additives, with the purpose to reduce the formation of deposits in the engine. This work evaluated the influence of a polyolefin amine additive, used as the main active component in Brazilian gasoline. The gums were generated evaporating the gasolines according to the ASTM D 381 method. Two types of gum were obtained; the Common Washed Gum and the Additive based Washed Gum. Both samples were characterized by thermal analysis and submitted for a kinetic study using the Coats-Redfern equation that was applied to the final stage of the gums decomposition, supplying the obtention of the energy of activation.

Keywords: gasoline, additive, gum, thermal stability, energy of activation.

1. Introdução

A gasolina é um combustível usado extensivamente em máquinas com motores de combustão interna. É um líquido volátil, inflamável, constituído, praticamente, por hidrocarbonetos parafínicos, isoparafínicos, naftênicos olefínicos e aromáticos, com predominância desde 4 a 12 átomos de carbono e pontos de ebulição na faixa de 30 a 225°C (Campos e Leontsinis, 1990). A gasolina pode ser obtida por processos de destilação direta, craqueamento, reformação, alquilação, isomerização e polimerização do petróleo e de suas correspondentes frações (Neiva, 1993).

Os hidrocarbonetos olefínicos da gasolina sofrem reação de oxidação com o oxigênio do ar ou reagem entre si ou com outros hidrocarbonetos na presença de luz, calor ou outros agentes oxidantes, tais como metais de transição (Waynick, 2001; Nonato, 1998). O período prolongado de estocagem da gasolina pode acelerar o processo de oxidação em função do contato com o ar atmosférico e, conseqüentemente, com o oxigênio que o constitui.

O produto da oxidação da gasolina é conhecido como goma. Caracteriza-se como um material resinoso, constituído de moléculas de grandes cadeias carbônicas, apresentado inicialmente em estado solúvel durante seu estágio primário de formação, mas que após novas reações químicas pode precipitar-se na forma sólida pelo aquecimento e converter-se em uma espécie de verniz (Kalghati, 1990). A utilização de gasolina com alto teor de goma pode provocar a formação de grandes quantidades de depósitos nos componentes do motor do veículo, principalmente nos filtros e bicos injetores, dificultando a vazão e a geometria do jato de combustível para a queima. Essas ocorrências diminuem o desempenho do motor, podendo ocasionar sérios danos (Cheng e King, 1990; Zerda et al, 2001).

Tanto a indústria do petróleo como a automobilística têm investido em pesquisas no sentido de descobrir meios de reduzir a formação de depósitos, ou de modificá-los quimicamente, de modo a diminuir seus efeitos prejudiciais. Atualmente, produtos químicos sintetizados para essa finalidade são adicionados à gasolina, identificados como aditivos, os quais podem agir como antioxidantes, inibidores de corrosão ou surfactantes, que, entre outras finalidades, visam a proteger o motor e minimizar a formação de goma (Neiva, 1993).

Os aditivos surfactantes, também conhecidos como detergentes e dispersantes, foram formulados para limpar e evitar os depósitos do sistema de combustível no motor, com a função de dispersá-los em partículas finas, mantendo-as em suspensão para serem queimadas na câmara de combustão. Esses aditivos são misturados à gasolina na fase de distribuição dos combustíveis, em concentrações não superiores a 5000 ppm, segundo a Portaria ANP (Agência Nacional do Petróleo) nº 041, de 12 de março de 1999 (Portaria ANP nº 41/1999). A ANP estabeleceu, no Regulamento Técnico ANP nº 005/2001, vigente nesta data, publicado na Portaria ANP nº 309, de 27 de dezembro de 2001 (Portaria ANP nº 309/2001), as especificações de qualidade mínima a serem observadas para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o Brasil. O Regulamento Técnico define que o teor máximo de goma lavada permitido na gasolina automotiva, tanto do tipo A quanto do tipo C, é de 5 mg / 100 mL, realizado segundo a norma ASTM D 381 (American Standards for Testing and Materials, 2003) ou NBR 14525 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003).

A goma lavada corresponde ao resíduo da evaporação da gasolina, obtido após lavagem com n-heptano para extração de aditivos e óleos não voláteis, quando presentes. O resíduo bruto, anterior à lavagem, é definido como goma não lavada. Outros testes físico-químicos são também relevantes para a caracterização da gasolina, tais como: cor e aspecto, teor de álcool etílico anidro combustível – AEAC, densidade relativa 20°C / 4°C, perfil de destilação, número de octano motor (MON), índice antidetonante (IAD), pressão de vapor, período de indução, teor de enxofre e de benzeno e percentuais de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos.

Neste trabalho foi preparada gasolina aditivada a partir de um aditivo surfactante cujo componente ativo é um poliolefina amina, em concentrações de 500 ppm, a partir de um mesmo lote de gasolina tipo C. Esse aditivo foi fornecido pelo Centro de Pesquisa Análises Tecnológicas da Agência Nacional do Petróleo – CEPAT/ANP, no entanto, só foi especificado seu componente ativo. Foi verificada a conformidade das gasolinas resultantes de acordo com o Regulamento Técnico ANP nº 005/2001, como combustíveis especificados para veículos automotores por combustão interna.

A termogravimetria e a termogravimetria derivada (TG/DTG) foram utilizadas para fazer uma prévia verificação da estabilidade térmica das amostras (Mackenzie, 1970) em atmosfera reativa. E calcular a energia de ativação decomposição térmica oxidativa de cada amostra utilizando a equação de Coats-Redfern (A.W. Coats, J.P. Redfern).

2. Procedimento Experimental

2.1. Preparação das amostras:

A partir de 12L de gasolina automotiva comum tipo C, foram preparados 6L de gasolina comum e 6L de gasolina aditivada, a qual foi obtida pela inserção de aditivo com ação detergente e dispersante na concentração de 500 ppm v/v, cujo constituinte ativo do aditivo estudado é um poliolefina amina, que foi fornecida pelo Centro de Pesquisa Análises Tecnológicas da Agência Nacional do Petróleo – CEPAT/ANP, amplamente utilizada pelas companhias distribuidoras em gasolina automotiva no mercado nacional, na qual não especificou sua composição. Para cada

gasolina preparada, destinaram-se 1L para determinação das características de especificação contidas no Regulamento Técnico da ANP. Veja a tabela 1.

Tabela 1: Resultados de caracterização das amostras de gasolina comum tipo C e da gasolina aditivada, conforme Regulamento Técnico ANP nº 005/2001, constante na Portaria ANP nº 309, de 27 de Dezembro de 2001.

Caracterização	Amostra		Reg. Téc. ANP Nº 005/2001	Métodos		
	Gasolina Comum	Gasolina Aditivada		ABNT	ASTM	
Cor	amarela	amarela	nota (1)	visual (2)		
Aspecto	L.I.I.	L.I.I.	nota (3)	visual (2)		
Álcool etílico anidro combustível AEAC, % volume	25	25	25±1 (4)	NBR 13992		
Densidade Relativa 20°C / 4°C	0,7542	0,7622	anotar	NBR 14065	D 4052	
destilação, máximo	10% evaporado, °C	56,3	61,8	65,0	NBR 9619	D 86
	50% evaporado, °C	73,6	75,0	80,0		
	90% evaporado, °C	180,1	182,1	190,0 (5)		
	PFE, °C	199,7	202,4	220,0		
	resíduo, % volume	1,4	1,3	2,0		
nº de octano motor – MON, mínimo	83	83,3	82,0	MB 457	D 2700	
nº de octano pesquisa – RON, mín.	97,5	99,5	Não especificado	MB 457	D 2699	
	90,2	91,4		D 2700		
Índice antidetonante – IAD, mínimo			87,0 (6)	MB 457	D 2699	
Goma lavada, mg / 100 mL, máximo	2,53	0,3518	5	NBR 14525	D 381	
Enxofre, % massa, máximo	0,08	0,08	0,10	NBR 14533	D 4294	
Benzeno, % volume, máximo	0,3	0,3	1,0 (8)	-	CG	
Hidrocarbonetos aromáticos, % volume, máximo	20	20	45 (8)	-	CG	
Hidrocarbonetos olefínicos, % volume, máximo	14,7	14,7	30 (8)	-	CG	

2.2. Obtenção da goma lavada:

Para a obtenção da goma lavada segundo o método ASTM D 381 Teor de Goma em Combustíveis por Evaporação a Jato, a goma foi sintetizada a partir da evaporação de 5L de gasolina comum e 5L de gasolina aditivada em um equipamento do GUMTEST da Herzog em porções sequenciais de 50mL de gasolina para cada amostra de gasolina, à T=158° C por 30min. Após estabilização do sistema à temperatura ambiente, iniciou-se o processo de lavagem com n-heptano para a extração de todo material solúvel, em seguida, fez-se a secagem à T= 158° C por 5 min, obtendo-se assim a Goma Lavada Comum e a Goma Lavada Aditivada.

2.3. Caracterização da goma lavada:

As amostras obtidas foram caracterizadas em um equipamento Mettler Toledo, modelo TGA-851, em uma faixa de temperatura de 30 a 900° C e razão de aquecimento de 10°C/min, utilizando cadinho de 70mL e uma massa da amostra de aproximadamente 6mg. Obtiveram-se curvas TG/DTG as quais permitiram avaliar os eventos de perda de massa característicos da cada amostra analisada, para a razão de aquecimento programada. E poder calcular a energia de ativação pela equação de Coats-Redfern, conforme a equação 1:

$$\left. \begin{array}{l} \text{For } n = 1 : \ln \left[\frac{-\ln(1 - \chi)}{T^2} \right] = \ln \frac{k_0 R}{\beta E} - \frac{E}{RT} \\ \text{For } n \neq 1 : \ln \left[\frac{1 - (1 - \chi)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \frac{k_0 R}{\beta E} - \frac{E}{RT} \end{array} \right| \quad (1)$$

3. Resultados e Discussão

As amostras da gasolina comum e da gasolina aditivada atenderam aos requisitos de qualidade definidos como gasolinas automotivas para utilização em território nacional, estabelecidos no Regulamento Técnico ANP nº 005/2001. A aditivação da gasolina não alterou as características físico-químicas da mesma, com exceção dos valores do teor de goma lavada. É importante ressaltar que a utilização do aditivo reduziu significativamente a formação de goma, resultando na diminuição de até 77% de depósitos carbonáceos, conforme dados da tabela 1.

As curvas da TG das gomas lavadas originadas da gasolina comum e da gasolina aditivada estão representadas na figura 1, possibilitaram a verificação das temperaturas de decomposição de ambas as amostras na razão de aquecimento de 10°C.

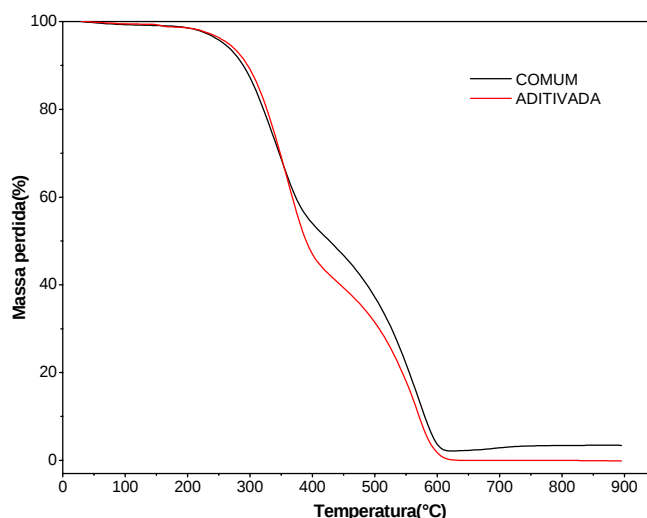


Figura 1: Curvas TG das gomas lavadas da gasolina aditivada e da gasolina comum, em atmosfera dinâmica de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min.

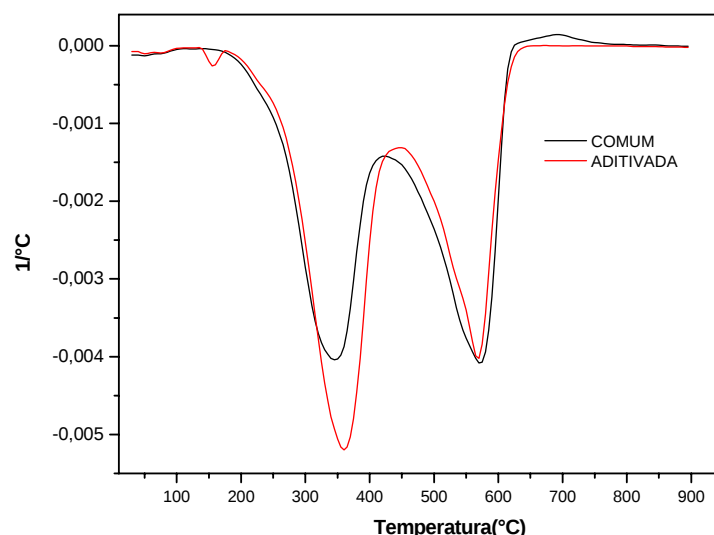


Figura 4: Curvas DTG das gomas lavadas originada da gasolina aditivada e da gasolina comum, em atmosfera dinâmica de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/m

Os materiais foram decompostos termicamente na faixa de temperatura de 30 a 900°C e razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de 30 mL/min.

A análise das curvas demonstrou que houve perdas de massa durante toda a faixa de temperatura programada.

Foram observados 2 eventos com perdas de massa, na razão de aquecimento programada. De maneira geral, as perdas ocorridas no evento 1 são características da decomposição de hidrocarbonetos de frações leves parafínicas e frações mais pesadas, olefínicas e aromáticas, que constituem a gasolina evaporada. Deve-se observar, também, a contribuição do n-heptano utilizado como solvente de lavagem durante a obtenção da goma lavada como componente residual.

O evento 2 corresponde à decomposição do produto da oxidação da gasolina, característico por possuir cadeias carbônicas pesadas, considerado como o coque gerado durante a obtenção da goma e de sua correspondente decomposição térmica oxidativa.

No evento 2, a goma lavada aditivada apresentou maior remoção de coque durante a decomposição térmica devido sua baixa estabilidade térmica. Já a goma lavada comum teve uma maior quantidade de material a se decompor e, conseqüentemente, uma elevada estabilidade térmica. Isso pode ser comprovado através da energia de ativação calculada pela equação de Coats-Redfern.

4. Conclusões

- O aditivo resultou em depósitos finamente divididos e desprendidos, enquanto a gasolina comum resultou em filme aderente à superfície do recipiente, comprovando a atuação do aditivo na inibição do acúmulo de depósitos e ação dispersiva;
- O aditivo reduziu significativamente a formação de goma, resultando na diminuição de até 77% de depósitos carbonáceos, mostrando assim a influência do aditivo na formação dos depósitos no motor;
- As gasolinas preparadas apresentaram-se conformes com os limites especificados no Regulamento Técnico ANP nº 005/2001, constante na Portaria ANP nº 309, de 27 de Dezembro de 2001, como combustíveis automotivos comercializados no Brasil;
- A goma lavada comum apresentou uma energia de ativação de decomposição térmica oxidativa mais alta, resultando em maior quantidade de depósitos carbonáceos potenciais, que somados à sua difícil dispersão, acelera o acúmulo de depósitos no sistema por onde circula. Fato este comprova que o aditivo surfactante utilizado atua na formação de goma lavada aditivada de mais baixa estabilidade térmica e fácil dispersão;
- Considerando-se a decomposição térmica e massa residual da goma lavada, pôde-se verificar que amostra aditivada obteve uma melhor eficiência, com significativa melhora do desempenho do motor.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP, CEPAT, PRH-30, FINEP/CTPETRO e PETROBRAS pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

6. Referências

- American Society for Testing and Materials, *ASTM D 381 Standard Test Method for Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation*. Philadelphia, 2003.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Normas Brasileiras – NBR 14525 Combustíveis – Determinação de Goma por Evaporação*. Rio de Janeiro, 2003.
- Campos, A. C.; Leontsinis, E.; *Petróleo & Derivados: Obtenção, Especificações, Requisitos de Desempenho*, São Paulo, Ed. Técnica, p. 258, 1990.
- Cheng S.; Kim C.; Effect of engine operating parameters on engine combustion chamber deposits, *SAE*, paper n. 902108, 1990.
- Kalghati, G. T.; Deposits in gasoline engines, *SAE*, paper n. 902105, 1990.
- ; *Portaria ANP nº 41/1999*, de 12 de março de 1999, Artigo n. 5 : O teor de aditivo no combustível não poderá exceder a 5000 ppm e após a aditivação o combustível deverá permanecer de acordo com a sua especificação técnica, Diário Oficial da União, Brasília, DF, 15 de março de 1999 ; Agência Nacional do Petróleo.
- Portaria ANP nº 309/2001*, de 27 de dezembro de 2001, Diário Oficial da União, Brasília, DF, 28 de dezembro de 2001 ; Agência Nacional do Petróleo.
- Neiva, J.; *Conheça o Petróleo*, 6º ed., Rio de Janeiro, Expressão e Cultura, p. 104-109, 1993.
- Nonato, B. M.; *Antioxidantes com Unidades Guaiacil-Siringila em sua Estrutura*, Monografia Bacharelado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 1998.
- Regulamento Técnico da ANP nº 005/2001.
- Waynick, J. A.; The development and use of metal deactivators in the petroleum industry: a review, *Energy and Fuel*, vol. 15, n. 6, p. 1325-1340, 2001.
- Zerda, T.W.; Yuan, X.; Moore, S.M.; *Carbon*, vol. 39, p. 1589-1597, 2001.
- A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* 20 (1964) 68.