



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

APLICAÇÃO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE METAIS NA FORMAÇÃO DE GOMA EM GASOLINAS AUTOMOTIVAS

Jurema de C. Souza¹, Hilda C. dos Santos², Eledir V. Sobrinho³, Paulo R. B. Guimarães³, Luiz A. M. Pontes³, Regina Vianna⁴, Leonardo S. G. Teixeira³

¹ Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campos Universitário de Ondina
40170-290 SSA-BA, jucastro@ufba.br

² Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – Centro de Tecnologia Industrial Pedro
Ribeiro, Lauro de Freitas-BA. hildacs@cetind.fieb.org.br

³ Universidade Salvador, Departamento de Engenharia e Arquitetura, Av. Cardeal da Silva
132, Federação 40220-141 SSA-BA, leonardoteixeira@unifacs.br

⁴ Agência Nacional do Petróleo, Av. Tancredo Neves 776, 41823-900, Salvador – BA,
BRAZIL. rvianna@anp.gov.br

Resumo – Neste trabalho avaliou-se o efeito da presença de diferentes concentrações de cobre, ferro, chumbo, zinco e níquel e o tempo de estocagem no teor de goma lavada em gasolina automotiva. Com este propósito, uma amostra de gasolina foi contaminada com os 5 metais, separadamente, nos níveis de concentração de 0,25, 1,0, 2,0 e 3,0 mg L⁻¹. Os ensaios foram realizados após 7, 14, 21 e 28 dias de estocagem da amostra e o método utilizado foi o ASTM D 381. Os resultados da análise de variância mostraram que o aumento na concentração dos metais aumenta significativamente o teor de goma lavada, para todos os metais estudados, enquanto que o tempo de estocagem aumenta a formação de goma para as amostras contaminadas com cobre, ferro, chumbo e níquel.

Palavras-Chave: gasolina; metais; goma; análise de variância

Abstract – In this work, it was investigated the effect of different concentrations of copper, iron, lead, zinc and nickel on washed gum content in gasoline fuel. With this propose, a gasoline sample was doped with the five metals at concentration levels of 0.25, 1.0, 2.0 and 3.0 mg L⁻¹. Washed gum content tests were carried out using ASTM D 381 after 7, 14, 21 and 28 days of sample storage. The analysis of variance results showed that an increase in metal concentration increases the gum formation for all metals studied, while an increase in the storage time increased the gum content for gasoline doped with copper, iron, lead, zinc and nickel.

Keywords: gasoline, metals, gum, analysis of variance

1. Introdução

Gasolina automotiva é uma mistura complexa de parafinas, olefinas, naftênicos e hidrocarbonetos aromáticos com pontos de ebulição entre 30 e 220 °C e com número de carbonos entre C₄ – C₁₂ (de Oliveira et al., 2004; Zanier, 1998). Segundo Nagpal et al (1995) existem hidrocarbonetos, olefinas e diolefinas principalmente, que podem combinar-se lentamente com o oxigênio do ar à temperatura ambiente. A oxidação desses hidrocarbonetos é responsável pela formação de um sólido insolúvel que “gruda” nas superfícies metálicas internas do motor. O acúmulo destes produtos, comumente chamados de depósitos ou goma, pode causar danos ao motor, afetando a sua eficiência, desempenho e durabilidade. Tseregounis et al. (1997), Jones e Balster (1997) e Heneghan e Zabarnick (1994) descreveram o processo de oxidação dos hidrocarbonetos. Segundo estes autores o mecanismo é via radical livre e incluem as etapas de início, propagação e término, conforme mostrado na Figura 1.

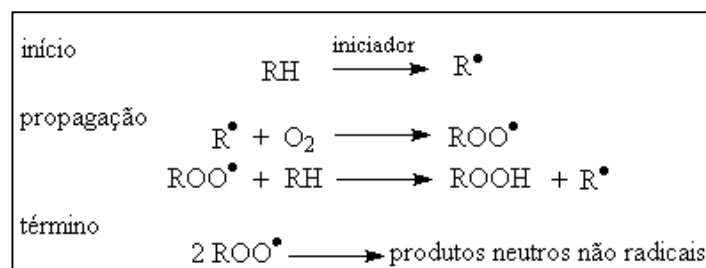


Figura 1 – Mecanismo de formação de goma. RH = hidrocarboneto, ROOH = hidróxiperoxido, R[•] = radical hidrocarboneto e ROO[•] = radical peróxido.

Vários fatores contribuem para acelerar a formação da goma, como: aumento de temperatura, tempo de estocagem e presença de metais. Íons ou superfícies metálicas podem iniciar a auto-oxidação via radical livre através da formação catalítica de radicais hidroperóxidos. Assim, a presença de metais dissolvidos no combustível pode promover oxidação de compostos orgânicos que freqüentemente levam à formação de goma e sedimentos nas bombas de combustível, impedindo um bom desempenho da máquina e exercendo um impacto significativo nos custos com a manutenção (Collins et al., 2002; Lu et al., 2003).

O álcool etílico vem sendo usado como um substituto dos combustíveis convencionais. Programas privados e governamentais buscam alternativas viáveis de combustíveis que substituam os derivados de petróleo. Teixeira, et al. (2004) e Pereira, et al. (1999) afirmam que o Brasil é um país que tem tentado, em larga escala, usar o álcool como combustível automotivo através da mistura com gasolina (mistura de 75% de gasolina e 25% de etanol anidro). Devido às diferenças químicas entre os combustíveis convencionais e o álcool, problemas de corrosão são intrinsecamente mais severos quando o álcool está presente no combustível. O álcool se dissolve em água e em sais inorgânicos e exercem um importante papel na corrosão de metais. Além disso, as propriedades físicas e químicas dos álcoois influenciam na corrosão (Lechner-Knoblach e Heitz, 1987). Assim, espécies metálicas podem ser introduzidas no combustível pela corrosão de equipamentos durante a produção ou processamento e estocagem do combustível, promovendo a formação de goma (Saint Pierre et al., 2003). Outras fontes de metais podem ser proveniente do petróleo, processo de craqueamento, transporte do combustível, condições irregulares de estocagem, adulteração do combustível ou do etanol usado como aditivo para auxiliar a octanagem.

O teor de goma na gasolina é o resíduo não volátil que permanece após a evaporação da gasolina. É um dos parâmetros mais importantes para avaliar a qualidade da gasolina. A legislação brasileira, através da Portaria nº 197 que regulamenta especificações para comercialização de gasolinas automotivas em território brasileiro, estabelece que o teor máximo de goma deve ser de 5 miligramas por 100 mililitros de gasolina, para ser considerada dentro das especificações.

Devido à larga produção e uso do combustível etanol em associação com gasolina e a presença de metais como um contaminante, é necessário estudar os efeitos da presença de diferentes metais na formação da goma neste tipo de combustível automotivo. A presença do etanol no combustível pode facilitar a precipitação da goma devido a diferentes polaridades. Assim, neste trabalho, foi estudada a tendência da gasolina em formar depósitos insolúveis na presença de diferentes metais. Foram investigados o efeito de diferentes concentrações de Zn, Fe, Ni, Pb e Cu e tempo de estocagem no teor de goma lavada na gasolina automotiva brasileira.

2. Parte experimental

2.1. Determinação de Goma

A determinação do teor de goma nas amostras de gasolina foi medido de acordo com o método ASTM D381 (Standard Test Method for Gum Content in Fuels by Jet Evaporation) usando um evaporador equipado com um medidor de fluxo (Walter Herzog GmbH, Lauda-Königshofen). No procedimento, 50 mL da amostra foi evaporada por 30

minutos em condições controladas de temperatura (160-165 °C) e um fluxo de ar filtrado a uma pressão menor que 35 kPa. O resíduo foi pesado após extração com heptano (pureza mínima de 99,7%) e os resultados foram expressos em miligramas de goma por 100 mililitros de gasolina. Este resíduo é chamado de goma “lavada”.

2.2. Reagentes e amostras

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Metanol (min. 99,8%) foi usado para preparar as soluções com dos íons metálicos. Soluções de cada metal (1000 µg mL⁻¹) foram preparadas pesando cuidadosamente os sais (Merck) de nitrato de cobre, ferro, zinco, níquel e chumbo e diluindo em metanol. Estas soluções foram utilizadas para contaminar a gasolina.

Uma amostra de gasolina especificada foi selecionada e contaminada com os cinco metais nos níveis de concentração: 0,25; 1,0; 2,0 e 3,0 mg L⁻¹. Trabalhos anteriores indicam que a contaminação da gasolina por metais está em níveis de µg L⁻¹ (CAMPOS et al., 2002). Entretanto, optou-se por trabalhar com concentrações mais elevadas dos metais para simular possíveis contaminações em tanques de armazenamento de postos revendedores de combustível.

Uma quantidade de 300 mL das amostras foram guardadas em frascos escuros de 500 mL a 25 °C por 28 dias e o teor de goma lavada foi determinado. As determinações foram feitas após 7, 14, 21 e 28 dias de estocagem da amostra. Todos os experimentos foram feitos em quadruplicata.

3. Resultados e discussão

Os fatores avaliados neste trabalho foram tempo de estocagem e concentração de metal adicionado. O teor de goma lavada na gasolina não contaminada foi determinado após 7, 14, 21 e 28 dias de estocagem e os resultados obtidos foram 3,0 ± 0,5; 3,5 ± 0,5; 3,5 ± 0,5; 4,0 ± 0,5 mg de goma por 100 mL de combustível, respectivamente. A mesma determinação foi realizada em amostras de gasolina contaminadas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Determinação do teor de goma lavada (mg por 100 ml de gasolina) de amostras de gasolina contaminada com diferentes concentrações de metais após vários dias de estocagem (n=4).

Tempo de estocagem/ metal	Concentração de metal adicionada (mg L ⁻¹)			
	0.25	1.0	2.0	3.0
7 dias				
Cu	4.5 ± 0.5	7.5 ± 0.5	11.5 ± 1.5	17.5 ± 1.5
Fe	3.5 ± 0.5	4.5 ± 0.5	7.5 ± 1.5	14.0 ± 2.0
Ni	3.0 ± 1.0	4.0 ± 0.5	5.0 ± 0.5	6.5 ± 1.5
Pb	3.0 ± 0.5	2.5 ± 0.5	3.0 ± 1.0	3.5 ± 0.5
Zn	4.5 ± 1.5	3.5 ± 0.5	5.0 ± 1.0	7.5 ± 1.5
14 dias				
Cu	4.5 ± 1.0	9.5 ± 1.0	14.5 ± 1.0	27.5 ± 2.5
Fe	4.0 ± 1.0	5.5 ± 1.0	7.5 ± 1.0	11.5 ± 1.5
Ni	3.5 ± 0.5	4.0 ± 1.0	5.0 ± 0.5	5.5 ± 1.0
Pb	3.0 ± 0.5	3.5 ± 0.5	4.5 ± 0.5	4.5 ± 0.5
Zn	4.5 ± 1.0	4.0 ± 1.0	4.5 ± 0.5	7.0 ± 1.0
21 dias				
Cu	4.5 ± 0.5	10.5 ± 1.0	15.5 ± 0.5	30.5 ± 2.5
Fe	4.5 ± 1.0	6.0 ± 1.0	7.5 ± 1.0	13.5 ± 2.0
Ni	4.0 ± 1.0	4.5 ± 0.5	5.5 ± 0.5	9.0 ± 1.5
Pb	3.5 ± 0.5	4.0 ± 0.5	4.5 ± 0.5	5.0 ± 1.0
Zn	4.5 ± 0.5	4.0 ± 0.5	4.5 ± 0.5	7.5 ± 0.5
28 dias				
Cu	7.0 ± 0.5	21.0 ± 0.5	25.0 ± 2.5	31.5 ± 2.5
Fe	5.0 ± 1.0	7.0 ± 0.5	9.0 ± 1.5	14.5 ± 1.0
Ni	4.5 ± 0.5	4.5 ± 0.5	6.5 ± 0.5	10.0 ± 1.0
Pb	4.5 ± 0.5	4.5 ± 1.0	5.0 ± 0.5	5.0 ± 0.5
Zn	4.5 ± 0.5	4.5 ± 1.0	5.0 ± 1.5	7.5 ± 1.0

Análise de variância (ANOVA) foi aplicada aos resultados obtidos. O propósito da aplicação da ANOVA foi revelar os fatores que afetam significativamente a característica medida. A significância dos efeitos foi verificada usando P-valor. Esse valor representa a probabilidade do efeito de um fator ser devido a erros aleatórios. Então, se P-valor for menor que 5%, o efeito do fator correspondente é significativo. Dessa forma, neste trabalho, ANOVA foi aplicada para revelar os parâmetros que afetam significativamente a formação de goma na gasolina.

Na Tabela 2 são mostrados os resultados obtidos com a aplicação da análise de variância. Pode-se observar que para todos os metais testados, a concentração foi um fator significativo (P-valor menor que 0.05). Assim, variações nas

concentrações de metais influenciam altamente na formação de goma. Maiores efeitos foram observados para ferro, zinco e cobre, enquanto que menor efeito foi observado para chumbo. Observando ainda a Tabela 2, pode-se verificar que o tempo de estocagem foi um fator significativo para cobre, ferro, níquel e chumbo. Esse efeito não foi significativo para o zinco.

Tabela 2 – Resultados da ANOVA*

	SQ	gl	MQ	F	P_{nível}	F_{critical}
(a) Cobre						
Tempo de estocagem	244.216875	3	81.405625	7.582363633	0.0077935	3.8625387
Concentração de cobre	990.191875	3	330.0639583	30.74314526	4.641E-05	3.8625387
Erro	96.625625	9	10.73618056			
Total	1331.034375	15				
(b) Ferro						
Tempo de estocagem	7.1875	3	2.395833333	5.149253731	0.0240791	3.8625387
Concentração de ferro	191.5625	3	63.85416667	137.238806	7.854E-08	3.8625387
Erro	4.1875	9	0.465277778			
Total	202.9375	15				
(c) Níquel						
Tempo de estocagem	9.8125	3	3.270833333	4.572815534	0.0329375	3.8625387
Concentração de níquel	38.1875	3	12.72916667	17.7961165	0.0003996	3.8625387
Erro	6.4375	9	0.715277778			
Total	54.4375	15				
(d) Chumbo						
Tempo de estocagem	6.546875	3	2.182291667	22.05263158	0.0001748	3.8625387
Concentração de chumbo	2.796875	3	0.932291667	9.421052632	0.0038743	3.8625387
Erro	0.890625	9	0.098958333			
Total	10.234375	15				
(e) Zinco						
Tempo de estocagem	0.296875	3	0.098958333	1.390243902	0.3076462	3.8625387
Concentração de zinco	27.421875	3	9.140625	128.4146341	1.052E-07	3.8625387
Erro	0.640625	9	0.071180556			
Total	28.359375	15				

*SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade; MQ: média quadrática; P: probabilidade de cada efeito; F: relação entre variação da média dos grupos encontrada e a média dos grupos esperada.

Na Figura 1 é mostrada a variação, em função da concentração do metal adicionado, do teor de goma lavada após 7 dias de estocagem. Como pode ser verificado, de maneira geral, aumentando a concentração do metal adicionado, aumentou-se o teor de goma. Essa observação foi verificada para testes realizados em todos os períodos de estocagem.

Na Figura 2 é mostrada a variação, em função do tempo de estocagem, do teor de goma lavada quando $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada metal foi adicionado na amostra de gasolina. Como pode ser observado, de maneira geral, o teor de goma aumentou com o tempo de estocagem.

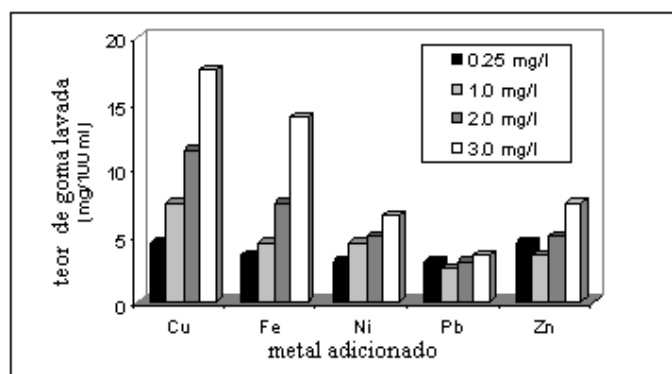


Figura 1 – Teor de goma lavada em função da concentração de metal adicionada para sete dias de estocagem das amostras

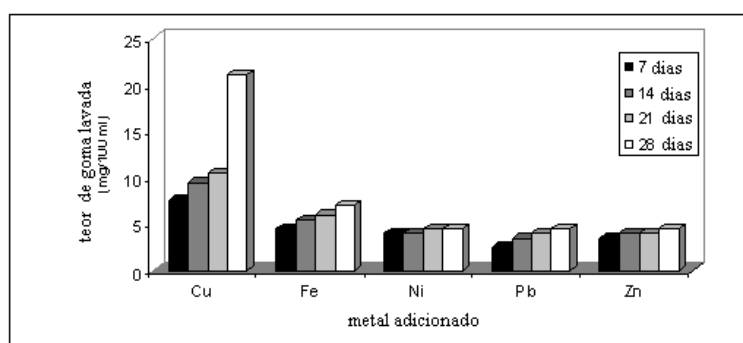


Figura 2 – Teor de goma lavada em função do tempo de estocagem para amostras com 1,0 µg mL⁻¹ de cada metal adicionado

4. Conclusões

Com o presente trabalho, foi possível estudar a influência de diferentes concentrações de zinco, níquel, cobre, chumbo e ferro na formação da goma em gasolina automotiva. Foi observado que o aumento das concentrações desses metais, assim como o aumento do tempo de estocagem, conduz ao aumento de formação de goma. Entretanto, o tempo de estocagem não foi um fator significativo para formação de goma em gasolinas contaminadas com zinco. As concentrações de ferro e zinco apresentam maior efeito na formação de goma, enquanto que o tempo de estocagem, para o níquel, apresentou menor influência.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do CNPq, FINEP/CTPETRO e FAPESB.

8. Referências

BRASIL, Portaria no. 197, de 28 de dezembro de 1999. Establishes the minimum specifications to be observed for commercialization of automotive gasolines in whole Brazilian territory and it defines responsibilities of several agents of network logistics. Brasília, DF: Diário oficial; 1999. 29 dez.

- CAMPOS, R. C.; SANTOS, H. R.; GRINBERG, P. Determination of Copper, Iron, Lead and Nickel in Gasoline by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Three-component Solutions. *Spectrochimica Acta*, v. 57, p. 15–28, 2002.
- COLLINS, G. E.; MORRIS, R. E.; WEI, J. F.; SMITH, M.; HAMMOND, M. H.; MICHELET, V.; WINKLER, J. D.; SERINO, P. M.; GUO, Y. Spectrophotometric Detection of Trace Copper Levels in Jet Fuel. *Energy Fuels*, v. 16, p. 1054–1058, 2002.
- de OLIVEIRA, F. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; ARAÚJO, M. C. U.; KORN M. Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. *Fuel*, v. 83, p. 917– 923, 2004.
- HENEGHAN, S. P.; ZABARNICK, S. Modeling of deposition process in liquid fuels. *Fuel*, v. 73, p. 35–43, 1994.
- JONES, E. G.; BALSTER, L. M. Impact of Additives on the Autoxidation of a Thermally Stable Aviation Fuel. *Energy Fuels*, v. 11, p. 610–614, 1997.
- LECHNER-KNOBLAUCH, U.; HEITZ, E. Corrosion of zinc, copper and iron in contaminated non-aqueous alcohols. *Electrochim. Acta*, v. 32, p. 901–907, 1987.
- LU, Q.; WEI, J. F.; COLLINS, G. E.; MORRIS, R. E.; SERINO, P. M.; GUO, Y. Rapid Determination of Dissolved Copper in Jet Fuels Using Bathocuproine. *Energy Fuels*, v. 17, p. 699–704, 2003.
- NAGPAL, J. M.; Joshi G. C.; RASTOGI S. N. Stability of cracked naphthas from thermal and catalytic processes and their additive response. Part I. Evaluation of stability and additive response. *Fuel*, v. 74, p. 714–719, 1995.
- TEIXEIRA, L. S. G.; LEÃO, E. S.; DANTAS, A.F.; PINHEIRO, H. L. C.; COSTA, A. C. S.; de ANDRADE, J. B. Determination of formaldehyde in Brazilian alcohol fuels by flow-injection solid phase spectrophotometry. *Talanta*, v. 64, p. 711–715, 2004.
- TSEREGOUNIS, S. I.; SPEAROT, J. A.; KITET D. J. Formation of Deposits from Thin Films of Mineral Oil Base Stocks on Cast Iron. *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 26, p. 886–894, 1987.
- PEREIRA, P. A. P.; SANTOS, E. T. S.; FERREIRA, T. F.; de ANDRADE, J. B. Determination of methanol and ethanol by gas chromatography following air sampling onto florasil cartridges and their concentrations at urban sites in the three largest cities in Brazil. *Talanta*, v. 49, p. 245–252, 1999.
- SAINT'PIERRE, T.; AUCELIO, R. Q.; CURTIUS, A. J. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.*, v. 75, p. 59–67, 2003.
- ZANIER, A. Thermal-oxidative stability of motor gasolines by pressure d.s.c. *Fuel*, v. 77, p. 865 –870, 1998.