

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

ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE ZINCO E NÍQUEL NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA GASOLINA AUTOMOTIVA

Luciene S. de Carvalho¹, Hilda C. dos Santos², Antonio C. S. Costa³, Jéssica S. de Carvalho¹, Kelly M. Cirne¹, Flávio P. Matos¹, Ricardo V. Lopez¹, Leonardo S. G. Teixeira¹

¹ Universidade Salvador – UNIFACS, Departamento de Engenharia e Arquitetura, Av. Cardeal da Silva 132, 40.220-141, Salvador-BA. E-mail: luciene.carvalho@unifacs.br

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

³ Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina, 40.170-280, Salvador-BA. E-mail: pgquim@ufba.br

Resumo – Neste trabalho realizou-se uma avaliação da influência da presença de níquel e zinco em parâmetros de caracterização físico-química da qualidade da gasolina automotiva, através da contaminação simulada do combustível. Foram realizados testes de corrosividade, análise do teor de goma, destilação e determinação da octanagem, em diferentes tempos de estocagem, após a adição de diferentes concentrações de níquel e zinco. Um Planejamento experimental aplicando a Matriz de Doehlert foi aplicado para determinar as condições críticas na formação de goma que foi o parâmetro mais criticamente afetado pela presença de metais e tempo de estocagem. Estas duas variáveis foram consideradas como fatores na otimização. Os resultados, baseados na análise de variância (ANOVA), mostraram que as variáveis concentração e tempo de estocagem foram significativas quando foi avaliado a influencia do zinco, enquanto apenas a concentração foi significativa para o metal níquel. A análise de variância mostrou também que interações entre concentração de níquel-tempo e concentração de zinco-tempo foram estatisticamente significantes.

Palavras-Chave: gasolina; metais, qualidade, goma

Abstract – In this work, it was studied the influence of metal presence on physical-chemistry characterization parameters of automotive gasoline. With this purpose, it was done a contamination of the fuel with zinc and nickel and corrosion test, gum content analysis, distillations and octane number determinations were performed, at different times of storage. Doehlert Matrix was applied to determine the critical conditions for gum formation that was the parameter more critically affected by the metal presence and time of storage. These variables have been considered as factors in the optimization. The results, based on the variance analysis (ANOVA), demonstrated the interactions between concentration of nickel-time and concentration of zinc-time were statistically significant.

Keywords: gasoline, metals, quality, gum

1. Introdução

A gasolina automotiva de boa qualidade é de fundamental importância para o bom desempenho de um veículo. Segundo Collucci (1999), no mundo há uma preocupação voltada para este aspecto. Entretanto, após deixar a refinaria, a gasolina está sujeita a várias formas de contaminação como transporte, armazenamento, manuseio e adição intencional de compostos irregulares, causando danos aos veículos, visto que os motores são projetados para receber combustíveis de boa qualidade. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da portaria nº 309, de 2001, estabelece as especificações da gasolina. Segundo a abordagem de Kalligeros (2003), em vista de várias

possibilidades de contaminação, e da necessidade de melhorar a qualidade da gasolina que é produzida, é fundamental monitorar os parâmetros de qualidade. Muitas vezes, as gasolinas são armazenadas por tempo relativamente longo e deverão se manter estáveis, resistindo a quaisquer modificações tanto durante a permanência no tanque de estocagem como no tanque dos veículos, até chegar aos cilindros do motor. Entretanto essa qualidade, nem sempre é mantida (Campos & Leosintis, 1990). A presença de metais pode modificar as características físico-químicas da gasolina, provocando o desgaste prematuro do sistema de injeção, peças internas do veículo e acelerando a formação de goma no sistema interno automotivo (Teixeira et al, 2003)

Entre os ensaios para caracterização físico-química da gasolina estão o teste de corrosividade, a destilação, o índice de octanagem e a formação de goma. O teste de corrosividade ao cobre trata da avaliação do caráter corrosivo do produto. Esse teste dá indicação do potencial de corrosividade da gasolina, no que diz respeito às peças metálicas. Com a destilação pode-se avaliar a presença de produtos indesejáveis: na faixa de evaporação de 10% estão os constituintes leves da gasolina que influenciam na rapidez de partida a frio e a quente; a fração de volatilidade média, com faixa de evaporação em 50%, indica a capacidade de gasolina de suprir uma mistura adequada de combustível, ou seja, temperatura que influencia no funcionamento suave do motor, potência e aceleração; e a evaporação acima de 90% indica os componentes mais pesados e mais energéticos que ajudam na economia de combustível. A avaliação da octanagem da gasolina é justificada pela necessidade de garantir que o produto atenda às exigências dos motores no tempo de compressão e início da expansão (quando ocorrem aumentos de pressão e de temperatura).. Já a “goma” é o resultado de reações em cadeia, iniciada pela formação de peróxidos com reações oxidativas na mistura de hidrocarbonetos que são catalisadas pela presença de metais e causa sérios problemas no veículo como: depósitos na bomba e sistema de alimentação, no tanque, acúmulo nos filtros restringindo o fluxo de combustíveis e outros danos que diminuem o rendimento do motor (Campos & Leosintis, 1990).

Neste trabalho foi avaliada a influência da presença de zinco e níquel na corrosividade, destilação, octanagem e formação de goma na gasolina. Para tanto, amostras de gasolina foram contaminadas com diferentes concentrações desses metais e as propriedades físico-químicas foram medidas após diferentes tempos de estocagem.

2. Experimental

Sais inorgânicos de zinco e níquel foram adicionados em uma amostra de gasolina de modo que a concentração final de cada metal variasse entre 250 a 4000 µg/L. Os ensaios de corrosividade, destilação, octanagem e teor de goma foram realizados no dia em que foi feita a adição e após 7, 15, 30 e 60 dias de estocagem do combustível.

Os testes de corrosividade ao cobre foram realizados conforme método ASTM D130, que resumidamente consistiu em submeter uma placa de cobre previamente lixada ao combustível por um tempo de 3 horas em um banho termostatzado a 100 °C. Decorrido o período de ensaio, as lâminas eram lavadas e comparadas com uma escala padrão. O ensaio foi realizado em equipamento Petrotest.

O teor de goma foi determinado pelo método ASTM D 381 que consistiu, essencialmente, na determinação do resíduo que permanece após a evaporação da amostra com auxílio de um jato de ar pré-aquecido e lavagem com n-heptano. Após a secagem e pesagem o resíduo é expresso em mg/100mL. O ensaio foi conduzido em equipamento da Herzog.

Os ensaios de destilação foram realizados de acordo com a norma ASTM D86 que propiciou medidas em termos de volatilidade e das proporções relativas dos hidrocarbonetos componentes de uma gasolina. A destilação foi feita num destilador automático HERZOG, modelo HDA 628. O procedimento consiste na destilação de 100 mL da amostra da gasolina, registrando-se as temperaturas nas quais as várias percentagens do combustível evaporam, obtendo-se assim, a curva de destilação. Após essa operação, as temperaturas anotadas são corrigidas levando-se em conta as perdas que ocorrem por evaporação de pequena parte do produto e a pressão barométrica.

O equipamento empregado na obtenção da octanagem motor (MON) e do índice antidetonante (IAD) foi um analisador infravermelho portátil IROX 2000 (Grabner instruments), devidamente calibrado. Este aparelho usa a região do infravermelho para determinar vários parâmetros da amostra, por meio de comparação dos dados de absorção da amostra com um banco de dados.

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para os testes de corrosividade ao cobre mostraram que nenhum dos metais nas concentrações testadas influenciou de maneira significativa este parâmetro. O resultado para amostra sem adição de metal foi 1, quando se comparou a lâmina de cobre com a escala padrão ASTM e as amostras contaminadas o resultado obtido também foi 1 para todos os tempos de estocagem.

Para os ensaios de destilação, octanagem e formação de goma, a significância dos efeitos foi conferida através da Análise de Variância (ANOVA) e usando o nível de significância *P-valor*, que expressa a probabilidade do efeito de um fator ser devido a erros aleatórios. Um fator é considerado significativo se *P-valor* for menor que 5%.

Para o ensaio de destilação verificou-se que as frações destiladas que são utilizadas para especificação da gasolina não foram afetadas com a presença dos metais, quando utilizou-se ANOVA como teste estatístico. Como

exemplo, nas Tabela 1 e Tabela 2 são mostrados os resultados da aplicação da ANOVA para o ponto final de ebulição da destilação (PFE) para gasolinas contaminadas por Zn e Ni, respectivamente. Os resultados obtidos, mostraram que nenhuma variável, tempo de estocagem ou concentrações dos metais e as interações entre elas, é significativa para a destilação da gasolina.

Tabela 1. Análise de variância do PFE para a gasolina contaminada com Zn

Fator	^a SQ	^b GL	^c MQ	F	^d P nível
TEMPO (L)	0.10894	1	0.108941	0.024537	0.901081
TEMPO (Q)	0.36927	1	0.369270	0.083172	0.821252
[Zn](L)	0.12250	1	0.122500	0.027591	0.895211
[Zn](Q)	4.65521	1	4.655208	1.048510	0.492462
Tempo – [Zn]	1.32250	1	1.322500	0.297872	0.681948
Error	4.43983	1	4.439831		
Total SS	12.26857	6			

Tabela 2. Análise de variância do IAD do PFE da gasolina contaminada com Ni segundo

Fator	^a SQ	^b GL	^c MQ	F	^d P nível
TEMPO (L)	23.13358	1	23.13358	1.300400	0.458314
TEMPO (Q)	5.72970	1	5.72970	0.322082	0.671379
[Ni](L)	1.82250	1	1.82250	0.102448	0.802794
[Ni](Q)	0.43921	1	0.43921	0.024689	0.900781
Tempo – [Zn]	4.20250	1	4.20250	0.236234	0.711983
Error	17.78958	1	17.78958		
Total SS	56.44000	6			

Os valores de octanagem obtidos para a gasolina mostraram que o MON e o IAD não foram afetados pela presença dos metais em diversas concentrações, variando-se o tempo de estocagem. A ANOVA foi aplicada e nenhuma variável foi considerada significativa. Como exemplo, são mostradas nas Tabelas 3 e 4 a aplicação da ANOVA para o IAD em gasolinas contaminadas por zinco e níquel, respectivamente.

Tabela 3. Análise de variância do IAD para gasolina contaminada com Zn

Fator	^a SQ	^b GL	^c MQ	F	^d P nível
TEMPO (L)	0.870494	1	0.870494	4.648581	0.276470
TEMPO (Q)	0.047127	1	0.047127	0.251668	0.703985
[Zn](L)	1.000000	1	1.000000	5.340163	0.259998
[Zn](Q)	0.720891	1	0.720891	3.849678	0.300072
Tempo – [Zn]	0.040000	1	0.040000	0.213607	0.724386
Error	0.187260	1	0.187260		
Total SS	3.934286	6			

Tabela 4. Análise de variância do IAD da gasolina contaminada com Zn

Fator	^a SQ	^b GL	^c MQ	F	^d P nível
TEMPO (L)	0.002633	1	0.002633	0.084288	0.820119
TEMPO (Q)	0.023159	1	0.023159	0.741253	0.547476
[Ni](L)	0.002500	1	0.002500	0.080018	0.824501
[Ni](Q)	0.000053	1	0.000053	0.001710	0.973689
Tempo – [Zn]	0.002500	1	0.002500	0.080018	0.824501
Error	0.031243	1	0.031243		

Verificou-se que o teor de goma foi o parâmetro significativamente influenciado pela presença dos metais testados. Por esse motivo, a Matriz de Doehlert foi aplicada para determinar as condições críticas na formação de goma e para se detalhar essas influências. Nas Tabelas 5 e 6 são mostrados os resultados obtidos para o teor de goma para amostras contaminadas com zinco e níquel, respectivamente.

Tabela 5. Resultados do teor de goma para amostras contaminadas com zinco

Experimento	Tempo de estocagem (dias)	Concentração Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Teor de goma (mg/100mL)	
1	0	800	1	1
2	7	1600	1	1
3	7	0	1	1
4	15	800	1	1
5	30	1600	2	2
6	30	0	1	1
7	60	800	2	2

Tabela 6. Resultados do teor de goma para amostras contaminadas com níquel (n=2)

Experimento	Tempo de estocagem (dias)	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Teor de goma (mg/100mL)	
1	0	800	3	2
2	7	1600	4	4
3	7	0	3	3
4	15	800	4	4
5	30	1600	4	4
6	30	0	3	3
7	60	800	5	5

Os resultados da aplicação da ANOVA são mostrados na Tabela 7 e 8 para o zinco e níquel, respectivamente. Conforme pode ser observado, para o zinco os dois fatores (tempo de estocagem e concentração) e a interação entre eles são estatisticamente significantes. A superfície de resposta correspondente está representada na Figura 1. Esses resultados mostram que existe ponto de sela, indicando uma região onde é encontrada uma maior contribuição na formação da goma: maiores concentrações de zinco e tempo de estocagem.

Os resultados da Tabela 8 demonstraram que para o níquel apenas a variável concentração (termo linear) é estatisticamente significativa. A superfície de resposta correspondente está representada na Figura 2. Os resultados indicam que existe ponto de sela, indicando uma região onde é encontrada uma maior contribuição na formação da goma.

Tabela 7. Resultados da Aplicação de ANOVA para o teor de goma na gasolina contaminada com Zn

Fator	^a SQ	^b GL	^c MQ	F	^d P nível
TEMPO (L)	0.468726	1	0.468726	49.74151	0.000107
TEMPO (Q)	0.013494	1	0.013494	1.43199	0.265697
[Zn](L)	0.500000	1	0.500000	53.06029	0.000085
[Zn](Q)	0.015676	1	0.015676	1.66358	0.233155
Tempo – [Zn]	0.500000	1	0.500000	53.06029	0.000085
Erro	0.075386	8	0.009423		
Total SS	2.857143	13			

^aSQ = soma de quadrados. ^bGL = graus de liberdade. ^cMQ = média de quadrados. ^dP nível = nível de probabilidade. L= linear Q= quadrático

Tabela 8. Resultados da Aplicação de ANOVA para o teor de goma na gasolina contaminada com Zn

Fator	^a SQ	^b GL	^c MQ	F	^d P nível
TEMPO (L)	1.309579	1	1.309579	4.052332	0.078905
TEMPO (Q)	0.007377	1	0.007377	0.022828	0.883645
[Ni](L)	2.000000	1	2.000000	6.188753	0.037656
[Ni](Q)	0.026004	1	0.026004	0.080467	0.783868
Tempo – [Ni]	0.000000	1	0.000000	0.000000	1.000000
Error	2.585335	8	0.323167		
Total SS	9.214286	13			

^aSQ = soma de quadrados. ^bGL = graus de liberdade. ^cMQ = média de quadrados. ^dP nível = nível de probabilidade. L= linear Q= quadrático

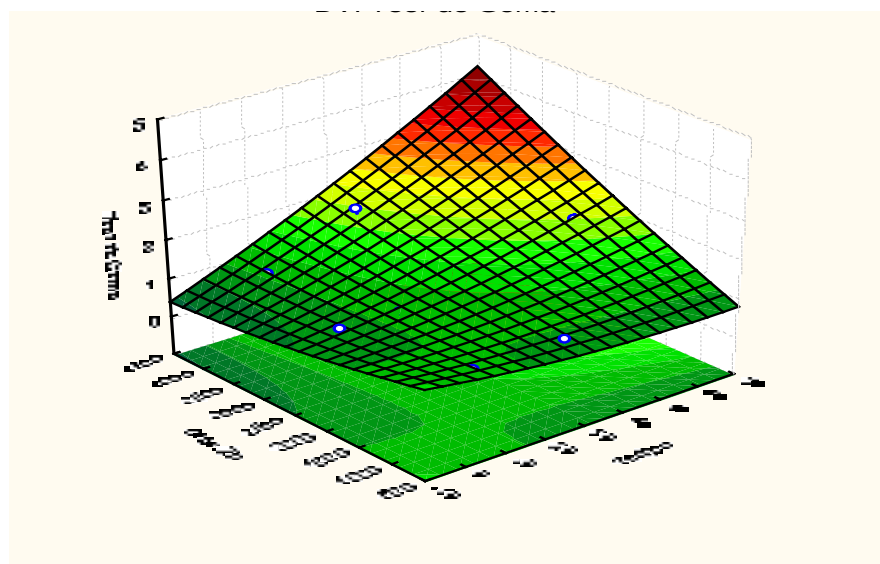


Figura 1 - Superfície de resposta para o sistema Zn - gasolina estocada - teor de goma

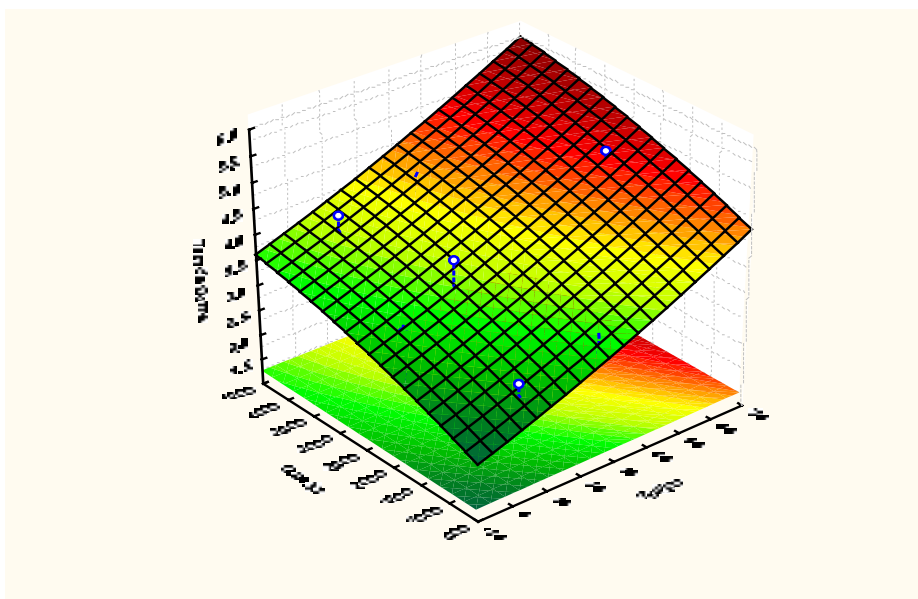


Figura 2 – Gráfico de Superfície para o sistema Ni - gasolina estocada – teor de goma

Analisando, ainda, os resultados obtidos para o teor de goma para as gasolinas contaminadas com níquel e zinco, percebe-se que a presença desses metais nas concentrações utilizadas, e após uma semana de contaminação, a gasolina apresentou um teor de goma abaixo do limite exigido pela legislação brasileira (5mg/100mL). Após 60 dias, a gasolina apresentou teores de goma no limite permitido para o Ni e praticamente não sofreu alteração com o aumento da concentração de Zn. Observou-se também que na presença dos dois metais, o teor de goma aumentou mais significativamente com o aumento do tempo de armazenamento da gasolina. No entanto, quanto maior a interação desta com os metais, maior a tendência na formação de goma.

6. Agradecimentos

ANP, MCT/Finep/CT-Petro, CNPq.

5. Referências

- CAMPOS, A C., LEONTSINIS, E. Petróleo e Derivados, Obtenção, Requisitos, Especificações e Desempenho; Editora Técnica, p. 81-98, 1990.
- COLUCCI, J.M.; DARLINGTON, T.L.; KAHLBAUM, D. F.; An Analysis of 1996–98 Gasoline Quality in the United States; SAE Paper 01-3584; 1999.
- KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; Fuel adulteration issues in Greece; National Technical University of Athens, *Energy*. V. 28; p. 15-26; 2003.
- TEIXEIRA, L. S. G.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A M.; VITOR SOBRINHO, E.; SOUZA, J. C.; VIANNA, R. “*Determination Of Heavy Metals In Automotive Gasoline By Elctrothermal Atomic Absorption Spectrometry And Study Of Their Influence On Gum Formation*”. In: Pittcon 2003, 2003, Orlando. Pittcon 2003 Abstracts, 2003.
- NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria, p.201-265, Unicamp, 2001.