

INFLUÊNCIA DA AÇÃO MÚLTIPLA DOS METAIS Fe, Ni E Cu, EM GASOLINA COMERCIAL, NA FORMAÇÃO DE GOMA UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL

Luciene Santos de Carvalho^{1*} (UNIFACS), Leonardo Sena Gomes Teixeira^{1,2} (UNIFACS, UFBA), Aline Souza Novaes¹ (UNIFACS), Ricardo Vasconcelos Lopez (UNIFACS), Elba Gomes dos Santos (UNIFACS), Antonio Celso Spínola Costa² (UFBA).

¹Departamento de Engenharia e Arquitetura – Universidade Salvador – UNIFACS – Avenida Cardeal da Silva, 132, 40.220 -141, Salvador – Ba, Brasil. Autor correspondente*: e-mail luciene.carvalho@unifacs.br

²Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40.170-280, Salvador-Bahia, Brasil.

Este trabalho avalia a influência da presença simultânea dos metais, Ni, Cu e Fe, alguns dos principais componentes dos tanques para estocagem de combustíveis, no processo de formação de goma em gasolinas automotivas. Para a realização dos ensaios foi elaborado um planejamento experimental quadrático, do tipo 2^4 + configuração axial, com 05 experimentos no composto central. As variáveis de entrada estudadas foram: concentração dos 03 metais, em ppb, e o tempo de estocagem, em dias. Os testes realizados envolveram diferentes concentrações de metais, 25, 150, 275, 400 e 525 ppb. O tempo de estocagem seguiu o mesmo procedimento, com valores de 01, 16, 31, 46 e 61 dias. No procedimento experimental foi utilizado o método ASTM D 381, para a determinação do teor de goma. A avaliação das superfícies de respostas permitiu identificar a contribuição simultânea das concentrações dos metais e do tempo de estocagem. Com estes ensaios, verificou-se que a concentração de níquel foi pouco significativa para a formação de goma, enquanto os metais cobre e ferro catalisam potencialmente este processo. Além disso, foi verificado que as interações destes íons metálicos na gasolina elevaram bastante a formação de goma em um tempo relativamente curto de estocagem. Os resultados obtidos estão compatíveis com os divulgados na literatura, onde os metais cobre e ferro são avaliados individualmente, apresentando intensa atividade catalítica, potencializando a reação de oxidação que resulta na formação de goma.

Palavras chaves: gasolina, goma, metais, planejamento fatorial.

1. INTRODUÇÃO

A qualidade dos combustíveis nos últimos anos tem sido cada vez mais prioridade das agências reguladoras, não só pelo papel na performance dos veículos, mas pelos impactos ambientais de suas emissões. Um exemplo dessa preocupação é que buscando atender a legislação vigente implantada pela Agência Nacional de Petróleo, as empresas distribuidoras lançaram programas que visam atestar a qualidade de seus combustíveis.

Segundo a abordagem de Kalligeros e Colluci, 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 (Colucci et al., 1999 e Kalligeros et al., 2003). A presença de metais na gasolina pode provocar o desgaste prematuro do sistema de injeção, peças internas do veículo, uma modificação das características da gasolina e acelerar a formação de goma no sistema interno automotivo (Teixeira et al., 2007).

Devido aos danos causados pela formação de goma, este trabalho tem como principal objetivo avaliar a influência dos metais ferro, cobre e níquel em tal processo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A gasolina é uma mistura de vários hidrocarbonetos saturados e insaturados. Estes últimos podem se oxidar em presença do ar e do calor, formando um material resinoso chamado goma (Campos e Leontsinis, 1990). O produto obtido no estágio inicial pode permanecer em solução, havendo precipitação devido a novas reações químicas. Na reação para a formação da goma, o oxigênio “ataca” a ligação dupla da cadeia insaturada de componentes presentes na gasolina, resultando em espécies radiculares, que por sua vez reagem com outros

hidrocarbonetos, num processo que ocorre em cadeia, formando assim um composto polimérico. O alto teor de goma em gasolinas automotivas pode causar depósitos na bomba e sistema de alimentação, além de entupimentos no bico injetor e nas válvulas de admissão dos veículos restringindo o fluxo de combustível podendo ocasionar problemas de dirigibilidade e aumento nos gastos com manutenção do automóvel (Souza et al., 2004).

Um dos mais importantes ensaios utilizados para a avaliação da qualidade da gasolina é a determinação do teor de goma lavada, que está associado ao resíduo permanente que é obtido após a evaporação deste combustível. A Portaria nº 309 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) de 27 de dezembro de 2001 estabelece que o teor máximo de goma permitido na gasolina automotiva brasileira é de 5mg/100mL (ANP, 2001) e que o método analítico para determinação da goma deve seguir a norma ASTM D381 (ASTM D381, 1999).

Diversos fatores contribuem para acelerar a formação de goma, tal como aumento na temperatura, no tempo de armazenamento, e também a presença de íons de metais, que são responsáveis pela atividade catalítica. A presença de quantidades traços de determinados metais dissolvidos podem promover a degradação do combustível pela oxidação de compostos orgânicos, que conduz frequentemente para a formação de goma. Além disso, a presença da espécie metálica em combustíveis é geralmente indesejável, já que está diretamente associada à corrosão, à deposição de metais nas peças de motor e ao baixo desempenho do combustível devido às reações oxidativas de decomposição (Collins, 2002 e Lu, 2003).

Uma das fontes de contaminação da gasolina, por metal, é o uso do etanol como um aditivo impulsor do octano. Outras fontes também podem ser citadas, como o processo de craqueamento, o transporte, as condições precárias de armazenamento e a adulteração do combustível. A espécie metálica também pode ser introduzida pela corrosão do equipamento durante a produção, processamento e/ou o armazenamento do combustível, promovendo a formação de goma (Saint'Pierre, 2003). Os íons dos metais, particularmente aqueles dos metais de transição (cobre, chumbo, ferro etc.), podem ter grande efeito na taxa da oxidação dos hidrocarbonetos (Waynick, 2001).

3. METODOLOGIA

3.1 Escolha dos Metais Envolvidos

Neste trabalho foram utilizados os principais metais encontrados em maior proporção nos tanques de armazenamento de combustíveis: ferro, cobre e níquel. A escolha destes metais foi baseada na composição do aço carbono, que é o componente principal dos tanques de armazenamento de gasolina, e no álcool combustível, já que uma porcentagem (entre 20 e 25% v/v) deste é adicionado à gasolina. O primeiro apresenta uma maior quantidade de ferro e em menores proporções de níquel e cobre, enquanto que o segundo possui composição de ferro e cobre, dissolvidos, derivada da produção e armazenamento do álcool.

A escolha do níquel, em especial, é devido ao seu comportamento estável perante a formação de goma, comportamento este comprovado por testes realizados com gasolina contaminada com níquel, individualmente, com concentrações na faixa de 200 a 1600 µg/L, onde os resultados indicaram que os valores de teor de goma não ultrapassaram o limite estabelecido pela legislação brasileira, mesmo após 60 dias de estocagem. Com isso poderemos avaliar se o níquel apresentará o mesmo comportamento na presença simultânea dos metais Fe e Cu, uma vez que estes possuem maior potencial para a formação de goma (Carvalho, 2005).

3.2 Elaboração do Planejamento Experimental

Para a realização dos ensaios foi elaborado um planejamento experimental quadrático, do tipo 2^4 + configuração axial, com 05 experimentos no composto central (Neto, 2001). As variáveis de entrada estudadas foram: concentração dos 03 metais, em ppb, e o tempo de estocagem, em dias. Os testes realizados envolveram diferentes concentrações de metais, 25, 150, 275, 400 e 525 ppb e tempo de estocagem de 01, 16, 31, 46 e 61 dias. Como variável de saída estabeleceu-se o teor de goma, que foi determinado através do método ASTM D 381. Na Tabela 1 são ilustrados os valores codificados e os níveis reais das corridas experimentais.

Tabela 1. Níveis Codificados e Valores Reais do Planejamento Fatorial Experimental 2^4 + Configuração Axial com 5 Experimentos no Composto Central.

Variáveis de entrada	Níveis				
	-2	-1	0	1	2
Concentração de Ferro (ppb)	25	150	275	400	525
Concentração de Cobre (ppb)	25	150	275	400	525
Concentração de Níquel (ppb)	25	150	275	400	525
Tempo de estocagem (dias)	1	16	31	46	61

3.3 Reagentes e Amostras

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Metanol (99.8% min.) foi usado para preparar as soluções de metal. As soluções destes foram preparadas pesando com precisão analítica os nitratos de cobre, ferro, níquel (Merck) seguida por diluição com metanol. Estas soluções foram usadas para contaminar a gasolina.

Uma amostra de gasolina, previamente analisada e em conformidade com os regulamentos brasileiros, foi usada para dopagem com os três metais simultaneamente, em níveis de concentração 25, 150, 275, 400 e 525 µg/L.

Os testes foram realizados utilizando 300 mL de cada amostra à 25 °C por até 61 dias. Foi medido o conteúdo de goma lavado, conforme ASTM D 381 e utilizando o evaporador à jato modelo Walter Herzog GmBh, depois de 1, 16, 31, 46 e 61 dias de armazenamento de amostra.

4. RESULTADOS

Os resultados obtidos estão compatíveis com os divulgados na literatura, onde os metais cobre e ferro são analisados individualmente e apresentam intensa atividade catalítica potencializando a reação de oxidação com a formação de goma.

A partir dos resultados obtidos, pode-se perceber que a interação entre os metais, em concentrações mais elevadas, associada ao maior tempo de estocagem, favorece a intensa oxidação catalítica dos compostos insaturados presentes na gasolina, resultando em elevado teor de goma.

Através do Software STATISTICA, versão 5.0 foram obtidos os valores da análise da variância, para o ajuste do modelo quadrático. Estes valores estão ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2. Análise da variância (ANOVA) para a análise da formação de goma.

% de variância explicada	73,59
Coefficiente de correlação	0,85
Teste F calculado	56,17
F tabelado para 95% de confiança	3,01
$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$	18,66

Uma análise de significância estatística dos dados da Tabela 2 é um fator importante, pois os dados experimentais são utilizados para produzir o modelo empírico, através de uma regressão. Observando a Tabela 2, verifica-se que o percentual de variação explicada de 73,59 é relativamente baixo, devido ao erro inerente a gravimetria (pesagem), cujo resultado é obtido na quarta casa decimal. Para uma maior precisão, foi utilizada uma balança de 05 casas decimais. O teste F foi utilizado para investigar se o modelo explica uma quantidade significativa de variação nos valores experimentais. A razão entre F calculado e F tabelado foi de 18,66 e conclui-se que o modelo empírico de 2ª ordem encontrado é válido estatisticamente. Quando o valor do F calculado é maior que 3 vezes o valor do F tabelado, o modelo empírico é considerado altamente preditivo, segundo Barros Neto (2001).

O modelo matemático codificado de 2ª ordem está representado na equação 1.

$$\begin{aligned}
 \text{FORMAÇÃO DE GOMA} = & 14 + \mathbf{4,16*M1} + \mathbf{7,50*M2} - 3,16*M3 + \mathbf{7,50*T} + 0,58*M1^2 + 3,83*M2^2 + \\
 & 8,83*M3^2 - 0,42*T^2 + 2,75*M1*M2 - 4,75*M1*M3 + 4,50*M1*T - \\
 & 7,50*M2*M3 + 6,25*M2*T - 6,25*M3*T
 \end{aligned} \quad (1)$$

Onde os valores em negrito são os parâmetros estatisticamente significativos.

M1 = Concentração de Ferro

M2 = Concentração de Cobre

M3 = Concentração de Níquel

T= Tempo de Estocagem

Pelos valores apresentados na equação empírica de formação de goma, equação 1, pode-se verificar que, das variáveis de entrada estudadas, se apresentam como parâmetros significativos apenas as concentrações dos metais M1, M2 e o tempo de estocagem, ou seja, influência positiva na formação de goma, ilustrando que um aumento da concentração destes metais e do tempo de estocagem no sistema favoreceu tal processo.

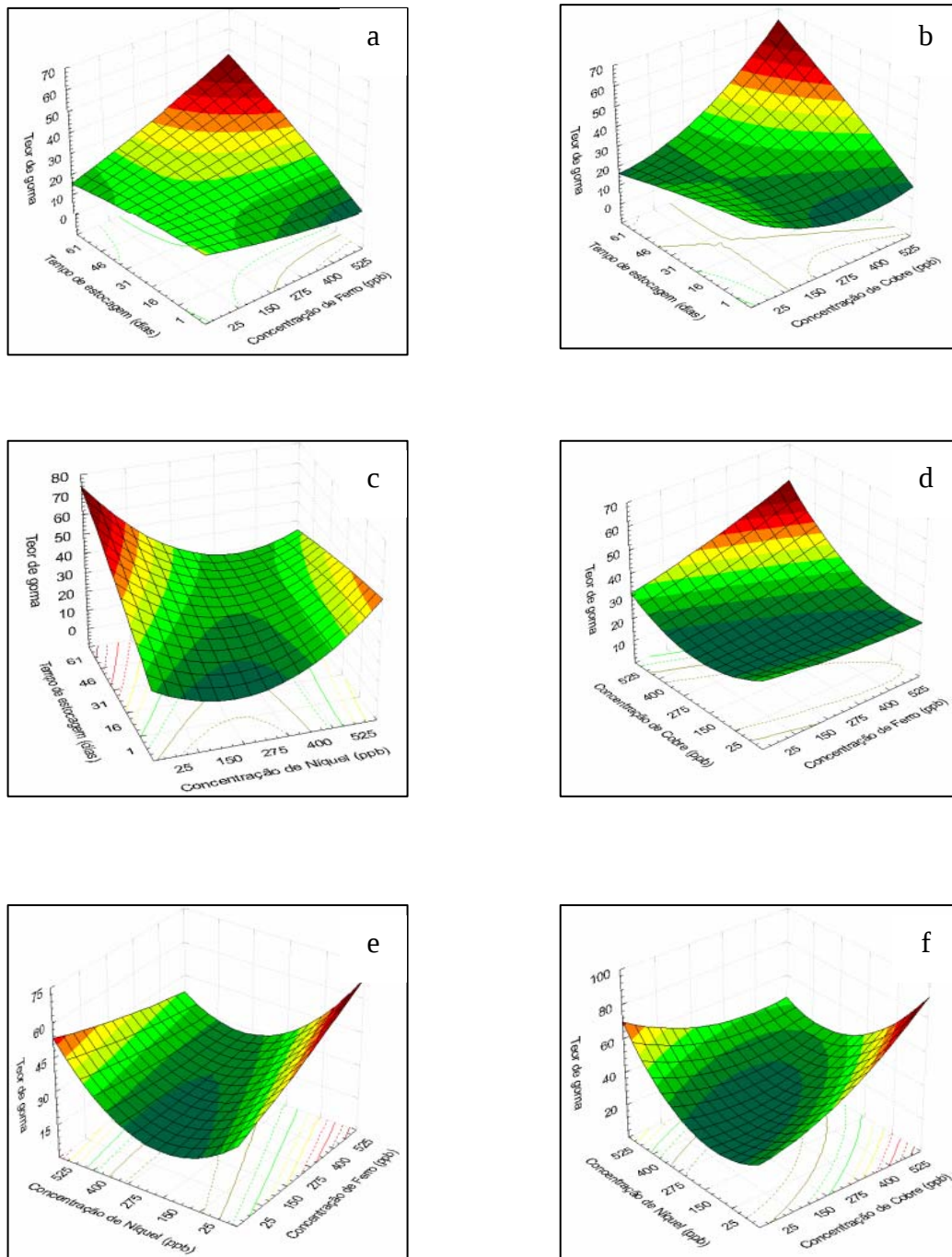


Figura 1. (a) Concentração de Fe vs Tempo de estocagem. (b) Concentração de Cu vs Tempo de estocagem. (c) Concentração de Ni vs Tempo de estocagem. (d) Concentrações de Fe e Cu. (e) Concentrações de Fe e Ni. (f) Concentrações de Cu e Ni.

A avaliação das superfícies de respostas permitiu identificar a contribuição simultânea das concentrações dos metais e do tempo de estocagem. Com esta análise verificou-se que a concentração de níquel foi pouco significativa para o processo de formação de goma, e ainda que o aumento do tempo de estocagem contribui mais intensamente neste processo quando comparado com o aumento da concentração deste metal, como pode ser verificado na Figura 1(c). Já na Figura 1(a) evidencia-se que tanto o aumento do tempo de estocagem quanto o aumento da concentração do ferro favorecem para elevar o teor de goma. Este mesmo comportamento é peculiar do cobre, porém de maneira mais intensa e pode ser observado na Figura 1(b). Assim pode-se dizer que os metais cobre e ferro contribuíram potencialmente neste processo.

Na Figura 1(d) verifica-se que a interação dos metais cobre e ferro favorece tal processo, por consequência do aumento da concentração de ambos. De acordo com a Figura 1(e) observa-se que a sinergia dos

metais ferro e níquel apresenta uma menor relevância para elevar o teor de goma, que foi favorecido pelo aumento da concentração de ferro. Pode-se analisar a interação dos metais cobre e níquel na Figura 1(f), que é semelhante ao que está discutido para a Figura 1(e), sendo esta favorecida pelo aumento da concentração de cobre.

5. CONCLUSÃO

A partir da avaliação dos dados obtidos, percebeu-se que a influência do níquel na formação de goma é menos intensa, quando comparada com o ferro e o cobre, ou seja, quando o níquel se apresenta numa menor concentração e os demais metais numa concentração elevada, o valor da goma é elevado. Entretanto, quando os metais ferro e cobre estão presentes em uma concentração baixa e o níquel em uma concentração superior, o valor da goma segue com o tempo de estocagem, ratificando, dessa forma a menor contribuição do Ni para formação de goma e a ação catalítica em potencial verificada para ambos cobre e ferro.

Os resultados obtidos estão compatíveis com os divulgados na literatura, onde os metais cobre e ferro são analisados individualmente e apresentam intensa atividade catalítica e potencializando a reação de oxidação com a formação de goma.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESB e à CNPq pelo auxílio à bolsa de pesquisa, à FINEP (Financiadora de Estudos e Projeto) e à PETROBRAS.

7. REFERÊNCIAS

- Agência Nacional do Petróleo (Brasil). Portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Diário oficial. Brasília-DF, 27 dez. 2001.
- ASTM D381, Standard Test Method for Gum Content in Fuels by Jet Evaporation, American Society for Testing and Materials, Washington, DC, 1999.
- CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E.; Petróleo e derivados: obtenção, especificações, requisitos de desempenho, JR. Editora Técnica Ltda, Rio de Janeiro, p. 94, 1990.
- CARVALHO, L. S.; SANTOS, H. C.; COSTA, A. C. S.; Carvalho, J. S.; Mascarenhas, K. C.; MATOS, F. P.; LOPEZ, R. V.; Teixeira, L. S. G.; Estudo do efeito da adição de zinco e níquel nas características físico-químicas da gasolina automotiva, **3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás**, Salvador- Ba, 2 a 5 de outubro de 2005.
- 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.
- COLUCCI, J.M.; DARLINGTON, T.L.; KAHLBAUM, D. F.; *An Analysis of 1996–98 Gasoline Quality in the United States*; **SAE Paper** 1999-01-3584; 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.
- 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.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, Campinas – SP, Editora da Unicamp, 2001. Cap. 6, 401 p.
- 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.
- SOUZA, J. C.; COSTA, J. L. O.; LIM, A. A. G.; PONTES, L. A. M.; GUIMARÃES, P. R. B.; VITOR SOBRINHO, E.; VIANNA, R.; TEIXEIRA, L. S. G. ; Validação do Uso do n-Heptano Recuperado na Análise de Goma Lavada em Gasolina Automotiva, **Analytica**, São Paulo, v. 9, p. 25-29, 2004.
- TEIXEIRA, L. S. G. ; SOUZA, J. C.; SANTOS, H. C.; PONTES, L. A. M.; GUIMARÃES, P. R. B.; VITOR SOBRINHO, E. ; VIANNA, R. F.; The Influence of Cu, Fe, Ni, Pb and Zn on Gum Formation in the Brazilian Automotive Gasoline, **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 73-76, 2007.
- WAYNICK, J. A.; The development and use of metal deactivators in the petroleum industry: a review. **Energy Fuels**, v. 15, p.1325-1340, 2001.

ACTION MULTIPLE INFLUENCE OF METALS Fe, Ni AND Cu, IN COMMERCIAL GASOLINE, IN the FORMATION OF GUM USING FACTORIAL PLANNING

This work evaluates the influence of the simultaneous presence of the metals, Ni, Cu and Fe, some of the main components of the tanks for stockpiling of fuels, in the process of gum formation in automotive gasolines. For the accomplishment of the rehearsals a quadratic experimental planning was elaborated, of the type 2^4 + axial configuration, with 05 experiments in the central composition. The entrance variables studied were: concentration of the 03 metals, in ppb, and the time of stockpiling, in days. The accomplished tests involved different concentrations of metals, 25, 150, 275, 400 and 525 ppb. The time of stockpiling followed the same procedure, with values of 01, 16, 31, 46 and 61 days. In the experimental procedure the method was used ASTM D 381, for the determination of the gum tenor. The evaluation of the surfaces of answers allowed to identify the simultaneous contribution of the concentrations of the metals and of the time of stockpiling. With these rehearsals, it was verified that the nickel concentration went little significant for the gum formation, while the metals copper and iron catalyze this process potentially. Besides, it was verified that the interactions of these metallic ions in the gasoline elevated plenty the gum formation in one time relatively short of stockpiling. The obtained results are compatible with published them in the literature, where the metals copper and iron are appraised individually, presenting intense catalytic activity, potentiating the oxidation reaction that results in the gum formation.

Gasoline-1, gum -2, metals -3, factorial planning -4.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.