

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência da Solubilidade de Antioxidante na Inibição da Formação de Goma em Naftas

AUTORES:

Michelle Sinara G. Dantas¹, Indira C. C. da Costa², Érika C. L. Oliveira², Tereza Neuma de Castro Dantas², Afonso A. Dantas Neto²

INSTITUIÇÃO:

¹Instituto Federal de Educação Tecnológica da Bahia, Departamento de Petróleo & Gás Natural,
Av. Elmo Serejo Filho, s/n, CEP: 43700-000, Simões Filho/BA – Brasil
e-mail: michellesdantas@hotmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamentos de Química e Engenharia Química,
Lagoa Nova, s/n, CEP: 59072-970 – Natal/RN – Brasil
e-mail: tereza@eq.ufrn.br

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

INFLUÊNCIA DA SOLUBILIDADE DE ANTIOXIDANTE NA INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE GOMA EM NAFTAS

Abstract

The chemical nature of the hydrocarbons found in gasoline directly affects the formation of oxidation complexes known as gums. Such complexes are slightly soluble in gasoline and their formation is delayed with the use of inhibitors, known as antioxidants. In this study, a microemulsified system was developed to evaluate the antioxidative performance of a synthetic compound - AO3 [2-(N-ethyl,N-diethylamino)- β -naphthol]. The microemulsified compound, named AO3 micro, and the original compound (AO3) were subjected to Washed Gum storage assay (ASTM D381) during six months, with naphtha provided by catalytic cracking. The results for the derivatives were compared to those for commercial additives [DBPC (2,6-di-*t*-butyl-4-methyl-*p*-cresol) and PDA (N,N'-di-*sec*-butyl-*p*-phenylenediamine)] which were also added to the cracked naphtha produced at the moment of sampling. From all tested antioxidants, the AO3 micro (derived from β -naphthol) yielded a better global performance due the solubility improve. This result can be explained by the oil little drops dispersed into water containing surfactant in oil/water interface, that make easy the carbonic group incorporation into oily phase.

Introdução

A composição da gasolina é bastante diversificada em função do processo utilizado para a sua produção, das características do petróleo e dos aditivos nela adicionados. O tipo de hidrocarboneto presente influencia diretamente na formação de complexos conhecidos como goma, proveniente da oxidação da fração que fica fortemente aderida às paredes do carburador e das válvulas, impedindo um melhor desempenho do motor (Nagpal et al.; 1995). Essas substâncias são levemente solúveis em gasolinas e sua formação é retardada através de uso de inibidores, conhecidos como antioxidantes. As diaminas aromáticas e os alquilfenóis representam os dois tipos de antioxidantes mais utilizados atualmente, sendo que o primeiro tipo é recomendado quando o teor de olefinas na gasolina é alto (Schrepfer & Stansky; 1981). As principais refinarias nacionais utilizam os antioxidantes comerciais PDA (Para-fenilenodiamina) ou DBPC (Di-*terc*-butil-*p*-cresol) na formulação de aditivos que estabelece as especificações para comercialização de gasolinas automotivas. Apesar desses critérios, o ensaio que quantifica o teor de goma (Goma Lavada – ASTM D381) vem registrando limites que excedem o valor permitido para a formação desse complexo - 5mg/100mL (Dantas et al.; 2008).

Nesse contexto, um composto sintético - AO3 [(2-diethylamino (etano)- β -naftol), derivado do β -naftol], desenvolvido por Dantas (2008), foi avaliado quanto a sua performance antioxidativa em amostras de naftas obtidas por craqueamento catalítico e mostrou resultados compatíveis aos antioxidantes comerciais PDA e DBPC. Apesar das características favoráveis ao retardamento oxidativo, esse composto mostrou-se parcialmente solúvel em gasolinas.

Atwood e Florence (1983) comentam que as microemulsões representam um estado intermediário entre as soluções micelares e as emulsões verdadeiras. As principais características das microemulsões estão relacionadas com a sua baixa tensão interfacial, grande estabilidade e seu alto poder de solubilização de substâncias tanto aquosas como oleosas. Esse fator motivou o desenvolvimento de um sistema microemulsionado, utilizando o antioxidante AO3, para melhorar a solubilidade e, com isso, potencializar o seu desempenho antioxidativo.

Metodologia

Foram estudados nove tensoativos comerciais não-iônicos (Spans 20, 40, 60, 80, e 85, Brijs 52 e 92, Tweens 20 e 85), dentre os quais o Span 80 (Sorbitan Monooleate) mostrou uma melhor região monofásica próximo à região oleosa, utilizando butanol como cotensoativo a uma razão C/T = 0,5, conforme mostra o diagrama pseudoternário (sistema de microemulsão com quatro constituintes: água, óleo e mistura cotensoativo/tensoativo) - Figura 1. Uma vez definido o melhor sistema, utilizou-se água destilada como fase aquosa e o antioxidante AO3 para a fase orgânica. Essa amostra foi denominada AO3 micro e foi completamente solúvel em gasolinas em ensaios feitos previamente antes da amostragem em unidade industrial.

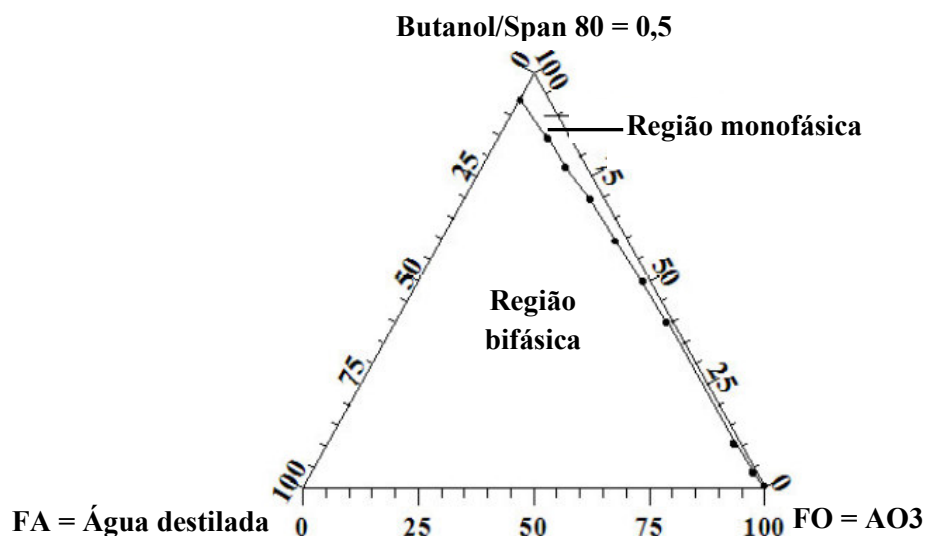


Figura 1 – Região de microemulsão utilizando álcool butílico, Span 80, água destilada e antioxidante

Para facilitar a solubilidade optou-se por preparar soluções-mãe concentradas em microemulsão de forma que a introdução de pequenas quantidades destas (0,1% em volume) na nafta levasse à concentração final de (30 ppm) do antioxidante AO3 micro, do antioxidante AO3 e dos aditivos comerciais PDA e DBPC. As amostras foram coletadas na saída de unidade industrial e, imediatamente, estocadas durante 24 semanas a 43°C. Durante a estocagem, a cada duas semanas, todas as amostras foram analisadas quanto ao resíduo solúvel por meio da determinação da Goma Lavada (ASTM D 381).

O objetivo principal do método da Goma Lavada (GL), quando aplicado à gasolina automotiva, é a medição de produtos de oxidação formados na amostra antes ou durante as condições comportamentais do procedimento do ensaio. Provou-se que altos teores de goma podem formar depósitos no sistema de indução e emperramento de válvula de admissão, e que na maioria das vezes pode-se assumir que baixo teor de goma acusará ausência de deficiência no sistema de indução.

Resultados e Discussão

Recomenda-se como procedimento para a avaliação do desempenho de antioxidantes usar os ensaios GP (Goma Potencial) e PI (Período de Indução) como testes indicativos (“screening”) e que os resultados mais promissores sejam comprovados por meio dos testes de estocagem. Estes testes

quantificam o teor de goma formada em 4 horas de ensaio (GP) e indicam o tempo de estabilidade de em uma amostra (PI). Segundo D'Ornellas (1996), considera-se que uma amostra será estável por 24 semanas à temperatura ambiente se for estável por 8 semanas à 43°C.

A Tabela 1 mostra as médias dos resultados encontrados, para a GL durante 24 semanas de estocagem a 43°C, em amostras contendo os antioxidantes AO3, AO3 micro, PDA e DBPC, em soluções com concentração de 30ppm. Todas as amostras foram analisadas, periodicamente, a cada duas semanas.

Tabela 1: Médias dos resultados dos ensaios de Goma Lavada (GL) referentes ao estudo do potencial antioxidativo de compostos derivados do β -naftol (AO3 e AO3 micro) e aditivos comerciais (DBPC e PDA) em naftas craqueadas

Semanas	Aditivos Antioxidantes			
	AO3	AO3 micro	DBPC	PDA
2	3,5	2,8	0,4	0,2
4	3,5	2,8	3,0	9,1
6	3,1	5,8	4,7	4,2
8	7,2	5,5	1,5	4,5
10	4,9	4,5	6,2	5,0
12	7,0	6,6	9,4	5,4
14	5,7	2,2	4,5	6,2
16	5,6	7,5	2,4	2,8
18	10,6	8,2	4,8	10,8
20	5,4	5,5	5,5	4,8
22	8,2	3,8	8,4	6,2
24	6,0	1,8	7,9	8,2

Em uma análise rápida nessa Tabela, observa-se que a gasolina tem um comportamento muito instável, o que já era esperado, pois as amostras são oriundas de uma unidade de craqueamento catalítico e desta forma rica em olefinas, que são os principais compostos precursores de goma.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que os antioxidantes comerciais se mostraram insatisfatórios para o seu uso em gasolinas. É importante salientar que estes antioxidantes estão sendo utilizados atualmente, apesar de não satisfazerem as exigências das normas da ANP (Agência Nacional do Petróleo), que permite a presença de 5mg/100mL de goma na gasolina, ao final de 24 semanas de estocagem. Ao final das análises de GL, percebeu-se que o melhor desempenho antioxidativo foi do composto AO3 micro, uma vez que este sistema apresentou o menor desvio dentre o limite permitido para este ensaio, além de menor valor registrado: 1,8 mg/mL frente a 7,9 mg/mL e 8,2 mg/mL para amostras contendo os aditivos DBPC e PDA, respectivamente, assim como quando comparado a 6,0 mg/mL registrado pela mesma molécula (AO3) sem o sistema microemulsionado.

Considerando que o composto AO3 micro apresenta em sua composição química gotículas de óleo dispersas em água, contendo o tensoativo na interface óleo/água, justifica-se, portanto, o excelente resultado devido a incorporação da cadeia hidrocarbônica na fase interna oleosa, facilitando, portanto a sua solubilização, e potencializando o comportamento do antioxidante avaliado. Pode-se supor também que a fase externa aquosa conteve o teor de umidade presente neste tipo de nafta, o que prejudica a ação antioxidativa, uma vez que antioxidante fenólicos possuem grande afinidade por água.

O comportamento oscilante da quantidade de goma registrada é função da instabilidade da gasolina, a formação de moléculas de goma, seguida de sua quebra, devido ao grande tamanho da cadeia polimérica formada, ocorre alternadamente e são registrados, no teste de goma lavada, valores altos e baixos também alternadamente. Este mecanismo foi comprovado por Dantas (2005).

Conclusões

A melhor solubilidade, devido ao sistema microemulsionado, explica o fato de o antioxidante AO3 micro apresentar resultados mais promissores do que o composto AO3.

Todos os compostos antioxidantes citados nesse estudo apresentam estrutura molecular do tipo fenólica. Esta disposição estrutural favorece a doação de átomos de hidrogênios, devido o efeito de ressonância passível em compostos com esta estrutura molecular, mais rapidamente que compostos de cadeias lineares; apesar dos resultados insatisfatórios mostrados para os aditivos comerciais DBPC e PDA.

Neste trabalho os antioxidantes foram testados em uma gasolina proveniente de craqueamento catalítico e por este motivo, rica em olefinas e de baixa qualidade. Pode-se esperar, portanto, que o desempenho antioxidativo deles seja melhorado em correntes de gasolina de melhor qualidade, observando-se que normalmente o combustível comercializado é na verdade uma mistura de várias correntes de gasolinas provenientes de diversos processos de uma refinaria.

Agradecimentos

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Melo – CENPES.

À Agência Nacional de Petróleo (ANP) – PRH/14

Referências Bibliográficas

ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T. *Surfactants Systems*. 1º ed., London: Chapman and Hall, 1983.

DANTAS, M. S. G. *Obtenção de novos derivados de β -naftol e cardanol hidrogenado e avaliação dos seus efeitos oxidativos em gasolina automotiva*. 2005. Tese – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DANTAS, M. S. G.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; D'ORNELAS, C. V. Antioxidative efficiency of novel β -naphthol derivatives in storage assays of cracked naphtha. *Fuel*, v.87, p.3445-3454, 2008.

D'ORNELLAS, C. V. Estabilidade à oxidação da gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL 1996. Rio de Janeiro, 1996.

NAGPAL, J. M.; JOSHI, G. C.; RASTOGI, S. Stability of cracked naphthas from thermal response. Part I: Evaluation of stability and additive response. *Fuel*, Great Britain: Elsevier Science Ltda, v.74, n.5, p.714-719, 1995.

SCHREPFER, M. W.; STANSKY, C. A. Gasoline stability testing and inhibitor and application. In: NATIONAL FUELS AND LUBRICANTS MEETING, 1981, Technical Work, Houston (Texas): National Petroleum Refiners Association, November 5-6, p.1-8.