



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

GASOLINA CONTAMINADA COM FERRO: MUDANÇAS NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Tarcisio Nunes Cardoso¹, Leonardo Sena Gomes Teixeira¹,
Jurema de Castro Souza¹, Selmo Queiroz Almeida¹,
Luiz Antônio Magalhães Pontes¹, Eledir Vítor Sobrinho¹,
Paulo Roberto Britto Guimarães¹ e Regina Ferreira Vianna¹

¹ Universidade Salvador – Unifacs, Departamento de Engenharia e Arquitetura.
Av. Cardeal da Silva, 132 – Federação, 40.220-141, Salvador-BA, Brasil,
leonardoteixeira@unifacs.br

Resumo – O ferro é um dos metais pesados mais comumente encontrados na gasolina, podendo ser proveniente do petróleo, dos aditivos ou de contaminações do combustível. Esses metais catalisam reações de oxidação de vários componentes da gasolina e, desse modo, podem influenciar os parâmetros de avaliação da qualidade da gasolina. Neste trabalho, avaliou-se a influência da presença do ferro na formação de goma, nos pontos de destilação e na octanagem da gasolina. Trabalhou-se com concentrações de ferro na faixa de 0,0 a 1,8 mg/l. Os resultados mostraram que a octanagem e destilação não são afetados por contaminações de até 1,8 mg/l de ferro. Entretanto, o teor de goma lavada mostrou-se altamente influenciada pela presença do metal na gasolina.

Palavras-Chave: ferro, gasolina, formação de goma

Abstract – Iron is one of the most common heavy metals found in gasoline. Its source may be, the crude oil itself, fuel additives or contamination. Heavy metals are known to catalyze oxidation reactions of several gasoline components and, therefore, may have an effect on some of gasoline quality parameters, such as gum formation, distillation curve and octane number. This study is concerned with an evaluation of the influence of copper on these parameters, and involved iron concentrations of up to 1.8 mg/L. The results have shown that that level of contamination does not affect the octane number and the distillation curve of gasoline. However, there is a sharp increase in gum formation, even at very low iron concentrations.

Keywords: iron, gasoline, gum formation

1. Introdução

O ferro é um dos metais pesados mais comumente encontrados na gasolina. Esta contaminação pode ser oriunda do contato do combustível com as paredes de tubulações e tanques de armazenagem, do transporte ou do tanque do próprio veículo do consumidor. Caso os tanques não estejam em perfeitas condições de uso, o ferro, constituinte da liga metálica dos mesmos, pode se oxidar contaminando o combustível. A literatura especializada relata que os metais pesados podem interferir na qualidade da gasolina comercializada e essas mudanças podem causar danos aos automóveis (Neiva, 1996). Dentre os problemas causados pela presença dos mesmos destacam-se: desgaste prematuro do sistema de injeção e das peças internas do veículo, modificação nas características da gasolina afetando o rendimento do motor e aceleração do processo de formação de goma.

Esses metais pesados catalisam as reações de oxidação de vários componentes da gasolina (Campos *et al.*, 1990), podendo afetar os parâmetros de avaliação da qualidade da gasolina como a destilação e a octanagem, além da formação de goma. Assim sendo, o estudo da influência do teor de metais pesados na formação de goma, na curva de destilação e na octanagem da gasolina são de suma importância. Nesta contribuição, simulou-se contaminações de ferro em amostras de gasolina que atendiam a os parâmetros de qualidade especificados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo).

2. Materiais e Métodos

Para a realização dos testes, foi selecionada uma amostra de gasolina dentro das especificações da ANP. A contaminação da amostra foi feita com nitrato férrico diluído em etanol. O sal de ferro foi adicionado em diferentes quantidades de modo a se obter as seguintes concentrações em ferro nas amostras: 0,4; 1,1; 1,4 e 1,8 mg/l. As amostras foram armazenadas por 14 dias antes da realização dos ensaios físico-químicos, permitindo-se a formação de um maior teor de goma.

Para a determinação da goma foram usados o método ASTM D 381 e o evaporador a jato modelo Walter Hezorg GmbH. Este método consiste em pesar o becker vazio e previamente limpo, adicionar 50 ml da amostra e evaporar por 30 min, um jato de ar a uma temperatura entre 160 – 165°C e pressão numa faixa de 0,2 – 0,35 bar. Posteriormente o becker é colocado em um dessecador por 2 h e pesado novamente. O resíduo é lavado com 25 ml de n-heptano PA e espera-se por 10 min para que ocorra a decantação. Este procedimento é repetido 3 (três) vezes, com o objetivo de se retirar completamente a quantidade de resíduos não voláteis existente no becker. Em seguida o becker é transferido para o evaporador por mais 5 min e para o dessecador por mais 2 h, para secagem total do resíduo. O teor de goma lavada é calculado por diferença de massa.

Os ensaios de destilação foram realizados de acordo com as normas NBR-9619 (Produtos de Petróleo – Determinação da Faixa de Destilação) e ASTM D-86 (Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products), propiciando medidas em termos de volatilidade e das proporções relativas de todos os hidrocarbonetos componentes de uma gasolina. A destilação foi feita num destilador automático HEZORG, modelo HDA 628. O procedimento consiste na destilação de 100ml da amostra da gasolina, considerando-se o destilado e refrigerando-se para 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 do Número de Octanas Motor (MON), Número de Octanas Pesquisa (RON) e do índice antidetonante (IAD) foi um analisador portátil - Irox 2000 – Grabner instruments. Este aparelho usa emissões na região do infravermelho para determinar vários parâmetros da amostra, por meio de comparação dos dados de absorção da amostra com um banco de dados de amostras padrões.

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para a tendência a formação de goma estão apresentados na Tabela 1. Pode ser observado que a amostra sem adição intencional de ferro apresentou um teor de goma de 3,9mg/100ml de gasolina, após 14 dias de armazenamento, apresentando-se, portanto, dentro das especificações da ANP (Portaria nº 197, 1999) que estabelece um limite de 5 mg/100ml do combustível. A adição de apenas 0,4mg/l de ferro já é suficiente para tirar a amostra das especificações da ANP, após os 14 dias de estocagem. Observa-se ainda que a adição de 1,4mg/L de ferro foi suficiente para dobrar o teor de goma da amostra original e que a adição de 1,8mg/l de ferro provocou a formação de mais de 10mg/100ml de goma no combustível. A Figura 1 mostra o efeito da presença de ferro na formação de goma na gasolina. Fica evidente que o teor de goma aumenta linearmente com a concentração de ferro na amostra, sendo que essa relação pode ser representada pela equação $y = 3,35x + 3,90$, com coeficiente de correlação de 0,990, onde y é o teor de goma e x a concentração de ferro adicionada.

Tabela 1. Resultados de goma lavada em função da concentração de ferro adicionado a uma amostra de gasolina

| Concentração de Ferro (mg/L) | Teor de Goma (mg/l), n=3 |
|------------------------------|--------------------------|
| 0,0 | 3,9 ± 0,1 |
| 0,4 | 5,4 ± 0,7 |
| 1,1 | 7,5 ± 1,1 |
| 1,4 | 8,1 ± 0,3 |
| 1,8 | 10,3 ± 0,7 |

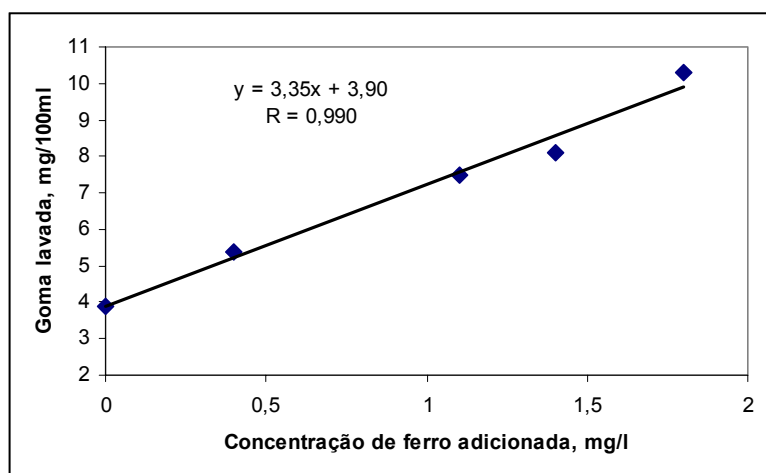


Figura 1. Efeito da presença de ferro na formação de goma em gasolina automotiva.

Outro parâmetro físico-químico estudado foi a octanagem através da medida do MON, RON e IAD. Na Tabela 2 são mostrados os resultados desses parâmetros obtidos para a gasolina contaminada com diferentes concentrações de ferro. Observou-se que estes parâmetros não diferiram significativamente entre si pelo teste t-pareado (nível de 95% de confiança). Isso significa que a octanagem não foi influenciada pela contaminação de até 1,8mg/l de ferro. Os resultados obtidos estão dentro dos valores estabelecidos pela portaria N° 197, da Agência Nacional do Petróleo (ANP), de 28 de dezembro de 1999, que estabelece como para a octanagem motor (MON) o valor mínimo de 82,0 e para o índice antidetonante (IAD) o valor mínimo de 87,0.

Tabela 2. Índices de octanagem da amostra de gasolina em função do teor de ferro (n=3)

| Parâmetros Analisados | Contaminação com Fe (mg/l) | | | | |
|-----------------------|----------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | 0 | 0,4 | 1,1 | 1,4 | 1,8 |
| MON | 82,1 ± 0,3 | 82,4 ± 0,6 | 82,4 ± 0,2 | 81,9 ± 0,1 | 82,0 ± 0,1 |
| RON | 96,2 ± 0,8 | 97,0 ± 1,3 | 96,1 ± 0,1 | 95,7 ± 0,2 | 95,9 ± 0,3 |
| IAD [(MON+RON)/2] | 89,2 ± 0,1 | 89,7 ± 0,9 | 89,3 ± 0,1 | 88,9 ± 0,1 | 89,0 ± 0,2 |

Na Tabela 3 são mostrados os resultados dos ensaios de destilação para as amostras de gasolina analisadas. Observa-se que a contaminação com ferro não altera o perfil de destilação das amostras. A aplicação do teste t-pareado (nível confiança de 95%) mostrou que não há diferenças significativas entre os resultados obtidos para as diversas amostras, sejam para os pontos de destilação correspondentes aos 10%, 50% e 90% evaporados ou para o ponto final de ebulição (PFE).

Tabela 3. Resultado de pontos da curva de destilação em função da concentração de ferro (n=3)

| Amostra | Ferro Adicionado (mg/l) | 10% evap. (°C) | 50% evap. (°C) | 90% evap. (°C) | PFE (°C) |
|----------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| 1 | 0 | 60,1 ± 0,3 | 74,7 ± 0,2 | 178,0 ± 0,2 | 211,1 ± 4,6 |
| 2 | 0,4 | 60,6 ± 0,2 | 74,8 ± 0,1 | 177,6 ± 0,5 | 211,5 ± 2,6 |
| 3 | 1,1 | 61,9 ± 0,2 | 75,1 ± 0,1 | 178,4 ± 0,7 | 215,3 ± 0,6 |
| 4 | 1,4 | 59,3 ± 0,1 | 74,5 ± 0,1 | 176,4 ± 0,4 | 211,9 ± 3,5 |
| 5 | 1,8 | 60,4 ± 0,8 | 74,7 ± 0,3 | 177,8 ± 0,9 | 211,0 ± 1,5 |
| Especificação da ANP | | Máx. 70°C | Máx. 80°C | 145 a 190°C | Máx. 220°C |

4. Comentários Finais

Tendo em vista que o ferro é um contaminante comumente encontrado na gasolina automotiva, estudou-se o efeito dessa substância em alguns parâmetros físico-químicos que medem a qualidade deste combustível. Dentre os parâmetros testados neste trabalho, o teor de goma lavada foi o único afetado pela contaminação com o ferro. Observou-se que mesmo pequenas contaminações são suficientes para tirar a amostra das especificações estabelecidas pela ANP, no que se refere a esse parâmetro. Entretanto, não foram observadas alterações significativas na octanagem e no perfil de destilação das amostras estudadas, para concentrações de até 1,8mg/l de ferro. Esses resultados revelam-se de suma importância, pois se sabe que a formação de goma causa danos ao motor dos veículos e provoca queda de rendimento, prejudicando o consumidor.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro fornecido pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), através do Fundo Setorial CTPetro, pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), através do PRH/ANP-23, e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. Referências

- BRASIL. Portaria nº 197, de 28 de Dezembro de 1999. Estabelece Especificações mínimas a serem observadas para comercialização de gasolinas automotivas em todo território nacional e define responsabilidade dos diversos agentes da cadeia logística. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 29 de dezembro. 1999.
- CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. Petróleo & Derivados. São Paulo: Editora Técnica, 1990.
- NEIVA, J. Conheça o Petróleo. 6.Edição. Rio de Janeiro: Expressão e Cultura, 1993.