

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO DE GOMAS DE
GASOLINA DEPOSITADAS EM VEÍCULOS AUTOMOTIVOS

Geovana do Socorro Vasconcelos Martins

Campina Grande
Dezembro/2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO DE GOMAS DE
GASOLINA DEPOSITADAS EM VEÍCULOS AUTOMOTIVOS

Geovana do Socorro Vasconcelos Martins

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial
à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientadores: Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais
Dr. Antônio Gouveia de Souza

Campina Grande
Dezembro/2006

UFCC BIBLIOTECA - CAMPUS I	
740	26-03-07

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

M379c Martins, Geovana do Socorro Vasconcelos.
2006 Caracterização e comportamento térmico de gomas de gasolina depositadas em veículos automotivos / Geovana do Socorro Vasconcelos Martins. — Campina Grande, 2006.
66fs.: il.

Referências.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Crislene Rodrigues da Silva Morais e Antonio Gouveia de Souza.

1— Goma de Gasolina – Comportamento Térmico 2— TG – Goma de Gasolina 3— Gasolina – Veículos (tanque) 4— Gasolina - Oxidação 5— Goma da Gasolina – Efeitos no Motor (veículos) I – Título

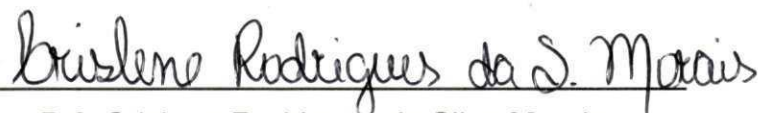
CDU 665.652.2

**CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO DE GOMAS DE
GASOLINA DEPOSITADAS EM VEÍCULOS AUTOMOTIVOS**

Geovana do Socorro Vasconcelos Martins

Dissertação aprovada em 28 de Dezembro de 2006, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:



Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais

(orientadora)

UAEMa – UFCG



Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Examinador Interno

UAEMa - UFCG



Dr^a. Luciana de Figueiredo Lopes Lucena

Examinador Externo

UAEMa - UFCG

VITAE DO CANDIDATO

Mestrado em Engenharia Química UFCG (2006).

Licenciatura Plena em Química pela UEPB (2002).

AGRADECIMENTOS

A Deus, Pai, criador e guia, sempre presente em minha vida.

A minha Família em especial aos meus Pais (Joana e Geová) que muito contribuíram para minha educação.

Paulo pela sua paciência e compreensão que muito me ajudou nas horas mais difíceis.

A orientadora Prof^ª.Dr^ª. Crislene Rodrigues da Silva Morais, pela sua atenção, amizade, agradeço pela oportunidade e pelos os conhecimentos transmitidos ao longo desse trabalho.

Ao orientador Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza pela o apoio na realização na parte experimental e oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Materiais da Universidade Federal de Campina Grande pela Oportunidade de realizar o curso de mestrado.

A Elmer pela companhia e ajuda nas coletas das amostras.

Aos colegas do curso Jozilene, Norma, Hely, René e em especial a Eddy pelo o incentivo e ajuda nas análises.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO DE GOMAS DE GASOLINA DEPOSITADAS EM VEÍCULOS AUTOMOTIVOS

RESUMO

Em virtude da instabilidade dos hidrocarbonetos principalmente na gasolina e pela presença dos compostos insaturados, a mesma pode sofrer oxidação formando um produto, que é conhecido como goma de gasolina. Esta goma se apresenta como um material de característica resinosa e é constituída por moléculas de grandes cadeias carbônicas, que tende a precipitar causando depósitos nos sistema de distribuição de combustível, prejudicando o funcionamento do motor do veículo. Este trabalho buscou caracterizar e compreender a composição desses materiais, além de estudar o comportamento térmico desses resíduos. Foram coletadas quatro amostras de gomas de gasolina geradas em peças de diferentes veículos automotivos (G1, G2, G3 e G4), as quais foram analisadas através das técnicas de IV, UV-Vis, DRX, TG/DTG. Também foram comparadas as características físico-químicas de gasolinas de diferentes procedências (GASA e GASC). Verificou-se ainda, se elas apresentaram resultados (cor, teor de AEAC, destilação, número de Octanagem) conforme os limites especificados no Regulamento técnico ANP nº005/2001, constante na Portaria ANP nº309. No entanto apenas a gasolina (GASA) foi reprovada quanto ao quesito aspecto, apresentando impurezas. Os resultados de DRX revelaram que as gomas apresentaram cristalinidade devido à presença dos metais ferro e níquel que constituem as peças de onde foram retiradas as gomas. Através do IV foi possível observar que as gomas apresentam em sua estrutura diversas funções orgânicas como aromáticos, peróxidos produtos da oxidação da gasolina como os ácidos carboxílicos e presença dos metais ferro e níquel. Quanto ao comportamento térmico, a goma (G2) extraída da câmara de combustão gerada pela gasolina ativada apresentou uma estabilidade térmica mais baixa quando comparada às demais gomas. É importante observar que as gomas dos pistões G1 e G4 são termicamente mais instáveis que as gomas extraídas das válvulas de admissão.

CHARACTERIZATION AND THERMAL BEHAVIOR OF GASOLINE GUMS DEPOSITED IN VEHICLE' S AUTOMOTIVOS

ABSTRACT

The instability of the hydrocarbons and the presence of unsaturated composites, especially in the gasoline, may provoke an oxidation process constituting a product known as gasoline gum. This new product can be defined as a resinous material, formed by extensive carbonic chain molecules which tend to precipitate and to deposit itself in the fuel distribution system, prejudicing the perfect functioning of the vehicle's engine. This work aimed to characterize and to understand the composition of these materials, beyond studying their thermal behavior. Four samples of gasoline gums generated in parts of different automotives vehicles (G1, G2, G3 and G4) were collected and analyzed through the IV, UV-Vile, XRD, TG/DTG techniques. It was also compared and characterized two types of gasoline of different origins (GASA and GASC). The achieved results of color, text of AEAC and distillation octane number tests were in agreement with the specified limits of the ANP n° 005/2001, constant in Portaria ANP n ° 309. However, only the gasoline (GASA) was disapproved by the aspect, due to the impurities presented. The XRD results had disclosed that the gums had presented crystallinity due to the presence of iron and nickel that constitute the parts of where the gums had been removed. It was also observed that the structure of the gums presents several organic functions, as aromatic, peroxides, and products of the oxidation of the gasoline as carboxylic acid, and presence of metals like iron and nickel. Relatively to the thermal behavior, the G2 gum extracted from the combustion chamber generated by the activated gasoline, presented a lower thermal stability in comparison to the another ones. It is important to observe that the gums of the G1 e G4 pistons are thermally more unstable than the extracted gums of the admission valves.

PUBLICAÇÕES

- MARTINS, G. S. V, MORAIS, C.R. S., SOUZA, A. G., CAPISTRANO, B. J. S. & FREITAS, J. C. O., *Estudo do comportamento térmico de resíduos formados em tanques de combustíveis dos Automóveis*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANALISE TÉRMICA E CALORIMÉTRICA. **Anais**.117- Poços de caldas - MG -Maio, 2006.

- ARAÚJO, A. S.; OLIVEIRA M. D.; MARTINS, G.S.V., RODRIGUES, M. G.F. *Análise Termodiferencial e Termogravimétrica em zeólita do tipo L suportadas com níquel*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANALISE TÉRMICA E CALORIMÉTRICA. **Anais**.116.,Poços de caldas - MG -.Maio, 2006.

- NETO, A. F. A., MARTINS, G. S. V., DIAZ, F. R. V., RODRIGUES, M. G. F *Caracterização Térmica de Argilas Organofílicas destinadas à separação óleo/água*. **Anais**.118- Poços de caldas - MG -.Maio, 2006.

- SOUSA, B. V., MARTINS, G. S. V. *Avaliação dos catalisadores Bifuncionais através das análises para serem aplicados na isomerização do n-hexano*. ,135 -, realizado em forma de Painel no V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, realizado no período de 02 a 05 de Abril de 2006.

- SOUSA, B. V.; MARTINS, G.S. V., ARAÚJO, A. S.; RODRIGUES, M. G.F. *Reforma do n-Octano sobre catalisadores bifuncionais Pt-Ni/Mordenita* apresentado no XX Simpósio Ibero-ameriano de catálise (XX SICAT) realizado de 17 a 22 de setembro de 2006 em Gramado, Rio Grande do Sul.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
PUBLICAÇÕES.....	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	viii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1. Gasolina.....	4
2.1.1. Tipos de gasolina.....	6
2.1.2. Características da gasolina.....	8
2.1.2.1.-Aspecto - Método visual.....	8
2.1.2.2- Cor – Método visual.....	8
2.1.2.3 Teor de Álcool Etílico Anidro combustível –Norma NBR 13992.....	9
2.1.2.4 Densidade 20/4°C – Normas ASTM D4052/ NBR 14065.....	9
2.1.2.5 Destilação – Normas ASTM D86/ NBR 9619.....	10
2.1.2.6 Número de Octano (Octanagem) - NORMAS ASTM D 2699/ASTM D 2700.....	11
2.2 Oxidação da gasolina.....	12
2.3 Goma de gasolina	14
2.3.1 Fatores que contribuem para aceleração da formação da goma de gasolina.....	15
2.3.1.1 Adulteração de Gasolina.....	17
2.3.2 Os Problemas ocasionados pelos depósitos de goma de gasolina nos sistemas dos automóveis (motores de combustão interna).....	20
2.3.3. Características da goma de gasolina e medidas que devem ser adotadas para evitar a formação.....	23
2.3.4. Mecanismo de formação de goma.....	24

2.4. Caracterização das gomas de gasolina obtidas experimentalmente.....	28
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1. Gasolinas e gomas utilizadas.....	31
3.2 Análises de caracterização da gasolina.....	32
3.2.1 Cor e Aspecto.....	32
3.2.2 Teor de álcool Etílico Anidro Combustível - Norma NBR 13992.....	33
3.2.3 Densidade relativa.....	34
3.2.4 Destilação - Normas ASTM D 86/ NBR 9619.....	34
3.2.5 Número de Octano Pesquisa - RON, número de Octano Motor - MON e índice Antidetonante - Normas ASTM D 26 99/MB 457 e ASTM D 2700/ MB 457.....	35
3.3 Caracterização das gomas de gasolinas.....	36
3.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....	36
3.3.2 Espectrofotometria de absorção eletrônica na região do UV-Visível.....	36
3.3.3 Difração de raios X.....	36
3.3.4 Termogravimetria.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 Análises e caracterização físico-química das gasolinas.....	40
4.1.1 Aspecto e cor - análise visual.....	40
4.1.2 Teor de álcool Etílico Anidro Combustível.....	41
4.1.3 Densidade relativa.....	41
4.1.4 Destilação.....	42
4.1.5 Número de Octano Pesquisa - RON, número de Octano Motor - MON e índice Antidetonante.....	43
4.2. Difração de Raios-X (DRX).....	45
4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	47
4.4 Espectroscopia da região UV-Visível.....	49
4.5. Análise térmica (TG/DTG).....	50
5. CONCLUSÕES.....	59
6. SUGESTÕES.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
ANEXOS.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos utilizados na indústria petroquímica para obtenção de gasolinas sintéticas.....	06
Tabela 2. Resultados do teor de goma lavada na gasolina automotiva tipo C, com adição de diferentes solventes.....	19
Tabela 3. Resultados do aspecto e da cor das gasolinas analisadas.....	40
Tabela 4. Resultados do teor de álcool etílico anidro e densidade relativa das gasolinas analisadas.....	42
Tabela 5. Resultados da destilação das amostras de gasolina estudadas.....	43
Tabela 6 - Resultados da Octanagem, substâncias detonantes e compostos orgânicos presente na gasolina.....	44
Tabela 7 - Comparação das distâncias interplanares das fichas e das amostras de gomas.....	46
Tabela 8 - Resultados de tamanhos médios de cristalitos.....	47
Tabela 9 - Atribuições das principais bandas de absorção no IR das gomas extraídas das peças dos veículos.....	48
Tabela 10 - Faixas de temperatura e correspondentes perdas de massa para a goma G1.....	52
Tabela 11 - Faixas de temperatura e correspondentes perdas de massa para a goma G2	53
Tabela 12 - Faixas de temperatura e correspondentes perdas de massa para a goma G3.....	55
Tabela 13 - Valores de temperatura e respectivas perdas de massa para a goma G4	56
Tabela 14 - Comparação das perdas de massa total entre as diferentes gomas à razões de aquecimento distintos.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Isomerização(a), craqueamento catalítico(b) e reforma catalítica(c) .	6
Figura 2 - Esquemática da reação de formação de "goma".....	15
Figura 3 - Representação do corte transversal de um motor de 4 cilindros.....	20
Figura 4 - Os cilindros de um motor de 4 tempos.....	21
Figura 5 - Comparação entre uma válvula limpa e outra com depósito de goma.....	22
Figura 6 - Comparação da eficiência entre um bico injetor e outro sujo devido ao depósito de goma.....	22
Figura 7 - Câmara de combustão.....	22
Figura 8 - Pistão de onde foi extraída a goma G1.....	31
Figura 9 - Câmara de combustão de onde foi extraída a goma G2.....	31
Figura 10 - Válvula de admissão de onde foi extraída a goma G3.....	32
Figura 11 - Câmara de admissão de onde foi extraída a goma G4.....	32
Figura 12 - Ensaio de determinação do teor de álcool nas gasolinas GASC(a) e GASA(b).....	33
Figura 13 - Destilador automático de combustíveis.....	34
Figura 14 - Analisador de gasolina GS 1000.....	35
Figura 15 - Termobalança utilizada nas análises termogravimétricas.....	38
Figura 16 - Os difratogramas das gomas G1(a), G2(b), G3(c) e G4(d).....	45
Figura 17 - Espectro de absorção no IR das gomas de gasolina G1 e G2.....	47
Figura 18 - Espectro de absorção do IR das gomas de gasolina G3 e G4.....	48
Figura 19 - Espectros no UV-Visível das gomas G2, G3, G4.....	50
Figura 20 - Curvas TG da goma G1, em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 15 e 20°C/min.....	51
Figura 21 - Curvas DTG da goma G1, em atmosfera de dinâmica de nitrogênio a razões de 15 e 20°C/min.....	51
Figura 22 - Curvas TG da goma G2, em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 15 e 20°C/min.....	52
Figura 23 Curvas DTG da goma (G2), em atmosfera dinâmica de nitrogênio e	

razões de aquecimento de 15 e 20°C/min.....	53
Figura 24 - Curvas TG da goma G3, em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.....	54
Figura 25 - Curvas DTG da goma G3, em atmosfera de dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.....	54
Figura 26 - Curvas DTG da goma G4, em atmosfera de dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.....	55
Figura 27 - Curvas DTG da goma G4, em atmosfera de dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.....	56

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	American society for testing and materials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DRX	Difração de raios X
G1	Goma 1 extraída do pistão
G2	Goma 2 extraída da câmara de combustão
G3	Goma 3 extraída da válvula
G4	Goma 4 extraída do pistão
GASC	Gasolina do tipo C
GASA	Gasolina aditivada
IAD	Índice Antidetonante
MON	Número de Octano de Motor
NBR	Normas Brasileiras
RON	Número de Octano de Motor
TG	Termogravimetria

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A gasolina é o combustível fóssil mais utilizado nas máquinas de combustão interna em virtude do seu alto potencial energético. É um líquido inflamável, constituído por uma mistura de extremamente complexa de hidrocarbonetos, praticamente por hidrocarbonetos parafínicos, isoparafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, com predominância de 4 a 12 átomos de carbonos, podendo ser obtida através da destilação do petróleo ou por processos de conversão (isomerização, alquilação, reforma, polimerização) para melhoria do desempenho dos motores de combustão, além de suprir a demanda do mercado (ZANIER,1998).

As gasolinas geralmente são muito instáveis na presença de oxigênio, porque os hidrocarbonetos insaturados presentes na gasolina podem reagir sob ação do calor e sofrer uma degradação natural que comumente é denominada de oxidação da gasolina. O principal produto da oxidação é denominado de goma de gasolina. A goma é uma substância que normalmente está dissolvida no combustível, embora quando o combustível for totalmente evaporado, permaneça na superfície como uma resina aderente e insolúvel. (DANTAS, 2005).

A goma de gasolina caracteriza-se como um material resinoso, constituído de moléculas de grandes cadeias carbônicas, resultante da polimerização dos hidrocarbonetos. Então o mecanismo da formação da goma é complexo, envolvendo processo radicalares em cadeia, os quais só podem ser promovidos por meio da formação de peróxidos, que são catalisados pela presença de alguns íons metálicos tais como: ferro, cobre, zinco e níquel, presentes nas peças dos tanques de armazenamento e nas peças dos veículos (TAVARES, 2004).

Os metais catalisam as reações de oxidação de vários componentes da gasolina podendo afetar os seus parâmetros de avaliação como a destilação e a octanagem, além de influírem na formação da goma, que por sua vez ocasiona desgaste prematuro do sistema de injeção e das peças internas dos

veículos tais como: carburador, depósito na bomba e no sistema de alimentação, entupimento do bico de injetor, etc. A modificação das características da gasolina afeta o rendimento do motor, ou seja, diminui seu desempenho, podendo comprometer a sua vida útil (CARDOSO, 2002).

Visto que vários estudos já foram realizados para obtenção e caracterização de gomas de gasolina em laboratório, se faz necessário um estudo mais detalhado destas gomas quando depositados em motores de automóveis, visando estudar os fenômenos que possivelmente influenciam a sua formação. Além do estudo das gomas, também serão analisados os parâmetros físico-químicos das gasolinas do posto de abastecimento do tipo C e gasolina coletada no tanque de automóvel.

Visando compreender o comportamento térmico das gomas acumuladas em diversas peças dos motores de automóveis, foram extraídas de diferentes partes do motor de veículos distintos, quatro gomas. As gomas foram caracterizadas através das técnicas espectroscópicas por absorção na região do infravermelho (IV) e ultravioleta UV/Vis e Difração de raios X, termogravimetria (TG/DTG).

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Gasolina

A gasolina é um combustível derivado do petróleo constituído basicamente por uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, que apresenta em sua estrutura, 4 a 12 átomos de carbonos. Apresenta-se em uma faixa de temperatura de destilação que varia de 30°C a 220°C. Além dos hidrocarbonetos, a gasolina contém em menores quantidades, compostos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e compostos metálicos em baixas concentrações (ZANIER, 1997).

Os hidrocarbonetos presentes na gasolina são divididos em quatro classes:

- **Parafinas normais (C_nH_{2n+2})** são hidrocarbonetos de cadeia aberta, formadas por ligações simples entre carbonos. Muitas gasolinas são constituídas por n-parafinas que normalmente possuem baixa octanagem.
- **Parafinas ramificadas (C_nH_{2n+2})** formadas por ligações simples entre carbonos.
- **Cicloparafinas ou naftênicos (C_nH_{2n})** correspondem aos hidrocarbonetos saturados de cadeia cíclica.
- **Olefinas (C_nH_{2n})** são hidrocarbonetos que apresentam dupla ligação entre os carbonos. Isso confere grande instabilidade química à gasolina, pois tendem a reagir entre si e com outros hidrocarbonetos na presença de oxigênio, luz ou calor gerando polímeros que são denominados de goma de gasolina.
- **Aromáticos** correspondem aos hidrocarbonetos que possuem anel benzênico em sua estrutura molecular. Esses compostos quando presentes na gasolina conferem uma boa resistência à detonação. A sua principal desvantagem durante a queima é que gera mais fumaça e depósitos de carbono.

A gasolina é um líquido inflamável, volátil e pode ser obtida por meio de processos de físicos como a destilação direta que consiste na separação das frações mais voláteis e mais valiosas do petróleo cru e também pode ser obtida

por processos químicos (processos de conversão) cuja obtenção é realizada por reações químicas utilizando catalisadores. As gasolinas obtidas por meio desses processos são denominadas de gasolina sintéticas (PIVESSO, 2004).

Os processos aplicados na indústria petroquímica para produção dessas gasolinas são: craqueamento térmico, reformação, alquilação e isomerização (ALMEIDA, 2003).

A Tabela 1 apresenta os processos utilizados na obtenção da gasolina, bem como do produto obtido e seus respectivos índices de octanagem.

Tabela 1 - Processos utilizados na indústria petroquímica para obtenção de gasolinas sintéticas.

Processos de obtenção de gasolina	Conversão	Constituintes	Índice de Octano (Motor)
Craqueamento catalítico	Processo que consiste em provocar a ruptura ou quebra das moléculas de hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição para produzir outros de menor ponto de ebulição na faixa de gasolina.	Os hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos apresentam baixa octanagem, são convertidos em olefinas e aromáticos de alto índice de octanagem.	78-80
Craqueamento térmico		70-76	
Alquilação	Processo que produz hidrocarbonetos de cadeia maiores partindo de hidrocarbonetos menores (olefinas e parafinas).	A partir do isobutano e butenos produz octanos	90-100
Isomerização	Os hidrocarbonetos de cadeia linear em seus isômeros de cadeia ramificada	A partir do butano produz o isobutano	75
Reforma	Processo usado para melhora as propriedades antidetonantes das gasolinas obtidas do craqueamento e da destilação direta através da formação de hidrocarbonetos aromáticos	Converte o ciclohexano em Benzeno.	80-85
Polimerização	Consiste em produzir gasolina partir de olefinas gasosas	Isobuteno	80-100

Esses processos de conversão aplicados na produção de gasolina sintética têm o objetivo de melhorar o desempenho dos motores de combustão além de suprir a demanda do mercado. Atualmente, essa gasolina representa mais de 50% do volume comercializado como combustível para veículos automotores Petrobrás (2000).

A Figura 1 (a, b e c) mostra os exemplos dos processos de obtenção de gasolina sintética.

Figura 1 – Isomerização(a), craqueamento catalítico(b) e reforma catalítica(c)
(Fonte: BLOOMFIELD, 2007).

Os processos de obtenção de gasolina sintética são constituídos pelas seguintes etapas:

1ª etapa - a molécula do reagente se aproxima da superfície do catalisador sólido, é adsorvida formando a ligação com superfície;

2ª etapa - a reação ocorre entre a molécula do agente e o catalisador;

3ª etapa - os produtos são dessorvidos;

4ª etapa - o desligamento dos produtos formados da superfície do catalisador.

2.1.1 Tipos de gasolina

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP) são definidos e especificados dois tipos de gasolinas: as gasolinas do tipo A e do tipo C. Mas essas gasolinas podem ser ainda classificadas como sendo do tipo:

- gasolina automotiva tipo A;
 - gasolina tipo A - Premium;
 - gasolina tipo C e
 - gasolina tipo C - Premium.
- **Gasolina automotiva tipo A** - É a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Esta gasolina constitui-se basicamente de uma mistura de naftas numa proporção tal que enquadre o produto na especificação prevista. Este produto é à base da gasolina disponível nos postos revendedores.
 - **Gasolina tipo A - Premium** - É uma gasolina que apresenta uma formulação especial e é constituída de mistura de nafta craqueada, alquilada (combinação de isobutano com hidrocarbonetos olefínicos, em compostos de elevada octanagem) e reformada (transformação dos compostos olefínicos em compostos aromáticos de maior octanagem). Ela fornece ao produto uma resistência à detonação maior do que aquela fornecida pela gasolina tipo A. Esta gasolina é entregue diretamente às companhias distribuidoras e constitui a base da gasolina tipo C - Premium disponibilizada para os consumidores finais nos postos de revenda.
 - **Gasolina tipo C** - É a gasolina comum que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos revendedores e utilizada em automóveis. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à gasolina tipo A. O teor de álcool na gasolina final atinge à faixa de 21 a 23 por cento em volume, conforme prevê a legislação atual. Esta gasolina apresenta uma octanagem no mínimo igual a 80 (MON).
 - **Gasolina tipo C - Premium** - É a gasolina elaborada pela adição de 21 a 23% de álcool anidro à gasolina tipo A - Premium. Essa gasolina foi desenvolvida com o objetivo principal de atender aos veículos nacionais e importados, de altas taxas de compressão e alto desempenho, e que tenham

- a recomendação dos fabricantes de utilizar um combustível de elevada resistência à detonação, o que no caso da gasolina Premium, é expresso pelo índice antidetonante (IAD).

As principais características que diferenciam a gasolina tipo C - Premium da gasolina C comum são: maior índice antidetonante (IAD), para a gasolina C – Premium, o mínimo é de 91 e para gasolina C comum este valor é em média 87; e o menor teor de enxofre, a gasolina C - Premium apresenta um máximo de 0,10% e gasolina C comum, um máximo de 0,20%.

2.1.2 Características da gasolina

As características mais importantes previstas na especificação da gasolina, assim como seus significados e influência no funcionamento dos motores e no meio ambiente, são descritas a seguir.

2.1.2.1 Aspecto - Método Visual

É um teste que dá uma indicação visual da qualidade e da possível contaminação do produto. A gasolina deve apresentar-se límpida e isenta de materiais em suspensão como água, poeira, ferrugem, etc. Estes, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros de combustível dos veículos e prejudicar o funcionamento dos motores. O teste é feito observando-se contra a luz natural uma amostra de 0,9 litros do produto contida em recipiente de vidro transparente e com capacidade total de 1 litro.

2.1.2.2 Cor - Método Visual

Indica a tonalidade característica do produto. No caso da gasolina tipo A e tipo C, sem aditivo, a cor pode variar de incolor a amarelo. Quando a gasolina é aditivada, recebe um corante para diferenciá-la das demais, podendo apresentar qualquer cor, exceto azul (reservada para a gasolina de aviação) e

rosa (reservada para a mistura formada por Metanol, Etanol e Gasolina – MEG). A gasolina aditivada comercializada pela Petrobras DISTRIBUIDORA (BR), apresenta cor verde. Alterações na cor da gasolina podem ocorrer devido à presença de contaminantes ou devido à oxidação de compostos instáveis nela presentes (olefinas e compostos nitrogenados).

2.1.2.3 Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível - Norma NBR 13992

A avaliação dessa característica é de grande importância, pois se álcool etílico anidro for adicionado em excesso ou em quantidade menor que o especificado poderá comprometer o funcionamento dos veículos que, no Brasil, são regulados para consumir uma gasolina com teor de álcool na faixa de especificada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel - ANP. Segundo a Portaria ANP 309 de 27/12/01, pode-se adicionar $25\pm 1\%$ de álcool.

A adição de álcool contribui para a elevação da octanagem do combustível. Se o teor de álcool for inferior ao permitido, o motor pode apresentar problemas com detonação, formação de depósitos generalizados de fuligem e carbonização das velas de ignição, podendo causar falhas no seu funcionamento. Isto por que haverá menos oxigênio disponível para participar da queima da gasolina o que poderá gerar o aumento de monóxido de carbono. Se o teor for superior ao valor exigido, poderá ocorrer perda de potência pelo motor acompanhada de aumento de consumo de combustível, que pode ser explicado pelo menor valor energético do álcool.

2.1.2.4 Densidade 20/4°C – Normas ASTM D 4052 / NBR 14065

Este teste determina a relação entre a massa específica da gasolina a 20°C e a massa específica da água a 4°C.

A densidade é uma característica da gasolina que pode ser relacionada ao seu potencial total, pois, quanto maior ela se apresenta, maior será massa de combustível que estará sendo injetada no motor para um mesmo volume considerado. Grandes variações na densidade levam a uma significativa variação na massa de combustível injetada, impossibilitando a obtenção de uma mistura de ar/ combustível balanceada.

2.1.2.5 Destilação – Normas ASTM D 86/ NBR 9619

A destilação é um dos testes que tem como objetivo avaliar as características de volatilidade da gasolina. O teste é feito tomando-se 100 mL da amostra do produto que é colocado em um balão de vidro especial que, a seguir, é submetido a aquecimento para destilação em condições controladas. Com esse aquecimento, o produto se vaporiza sendo, então, condensado e recolhido em uma proveta de vidro. 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. Esse teste, além de ser usado no controle da produção da gasolina, pode ser utilizado para identificar a ocorrência de contaminação por derivados mais pesados como o óleo diesel, óleo lubrificante, querosene etc.

Sabendo que a gasolina é composta por várias substâncias que apresentam pesos moleculares diferentes classificadas como: leves, médias e pesadas. Ao ser submetido ao processo de destilação, as substâncias vaporizam-se em temperaturas diferentes, gerando uma curva de vaporização ou de destilação. Dentro deste intervalo de temperatura, são identificadas em porcentagem de volume total em teste (SÁ, 2004).

Segundo Portaria ANP 309 de 27/12/2001, para a análise de gasolina do tipo C quanto ao ensaio de destilação, devem-se seguir as seguintes determinações:

- O ensaio de destilação a 10% do evaporado (temperatura máxima de 65°C, utilizando o método ASTM D86) garante que a gasolina possua uma

- quantidade mínima de frações leves que vaporizem e queimem com facilidade, na temperatura de partida a frio do motor facilitando o início do seu funcionamento. Uma concentração muito alta pode dificultar a partida a quente e prejudicar a dirigibilidade do veículo devido à geração de bolhas na linha de combustível.
- O ensaio de destilação para a gasolina do tipo C a 50% do evaporado (temperatura máxima de 80°C, utilizando o método ASTM D86) garante que, a geração de quantidade de energia superior àquela fornecida pelas frações mais leves, contribuindo para que o motor entre em regime de operação permanente.
- O ensaio de destilação para a gasolina do tipo C a 90% do evaporado (temperatura máxima de 145 a 190°C e utilizando o método ASTM D86) demonstra que a limitação dessa temperatura visa minimizar a formação de depósitos na câmara de combustão e nas velas de ignição, o que ocorre é que se a temperatura for muito elevada. A porção do combustível que não queima tende a vazar para o cárter do motor, “lavando” o cilindro e contaminando o óleo lubrificante. Hidrocarbonetos pesados proporcionam potência e contribuem para a economia de combustível, mas, a sua presença deve ser limitada, pois são difíceis de vaporizar e queimar.
- O ensaio de destilação para a gasolina do tipo C a um Ponto Final de Ebulição (P.F.E.) de 220°C (utilizando o método ASTM D86) diz que, os valores não devem ser elevados para não provocar depósitos, carbonizações, diluição do óleo no cárter e aumento de emissões.

2.1.2.6 Número de Octano (Octanagem) - NORMAS ASTM D 2699/ASTM D 2700

A octanagem é uma medida do desempenho antidetonante de uma gasolina, isto é a habilidade para resistir à pressão promovida pelo pistão na câmara de combustão, sem que ocorra a decomposição química do

combustível e a conseqüente pré-ignição, levando a um máximo aproveitamento da energia gerada pelo combustível.

A qualidade da gasolina é constantemente avaliada levando-se em conta a sua octanagem ou o seu índice antidetonante (IAD). A octanagem de uma gasolina indica sua resistência à detonação, em comparação com uma mistura contendo iso-octano (ao qual é creditado um número de octano igual a 100) presente em uma mistura com n-heptano (número de octano igual a zero). Exemplificando, uma gasolina terá uma octanagem igual a 80 se, durante o teste, apresentar a mesma resistência à detonação apresentada por uma mistura que contém 80% em volume de iso-octano e 20% em volume de n-heptano.

Existem dois métodos para avaliar a performance antidetonante da gasolina. O primeiro fornece o Número Octano de Pesquisa (RON), e o segundo, o Número Octano de Motor (MON). O RON apresenta uma melhor correlação com um motor realizando trabalho à baixa velocidade e condições de detonação intermediárias; o MON representa melhor o funcionamento do motor quando submetido a altas velocidades, condução de cargas e condições de detonação com altas temperaturas. A média aritmética do MON e RON fornece o Índice Antidetonante (IAD), que representa, de forma generalizada, a octanagem dos motores automobilísticos (SINFRÔNIO, 2002).

2.2 Oxidação da gasolina

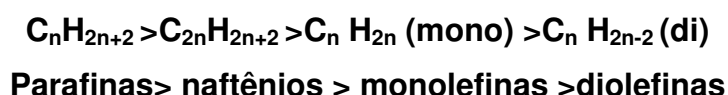
A gasolina automotiva, desde a sua produção até a queima nos motores, pode ficar estocada por algum tempo no tanque da refinaria, da distribuidora, do posto de serviço e até mesmo no próprio tanque do veículo. Durante este período, a gasolina sofre uma degradação natural, comumente denominada de oxidação, cuja velocidade depende da sua composição química que pode ser bastante variável em função do petróleo que deu origem e do processo de produção Petrobrás, (2001). Além da composição, o contato com oxigênio do ar, temperatura e a exposição à luz também são fatores que interferem no fenômeno da oxidação (OWEN & COLEY, 1995).

Em virtude da sua principal composição a gasolina apresenta a tendência natural de sofrer oxidação, de forma que os hidrocarbonetos presentes, quando em contato com ar, podem reagir com o oxigênio ou também entre si, resultando em produtos que alteram as características físico-químicas das gasolinas (GANDE, et. al.; 2000 ; PEREIRA, 2003).

O principal produto da oxidação da gasolina é a goma, substância que normalmente está dissolvida no combustível, mas quando este é totalmente evaporado, permanece na superfície como uma resina aderente e insolúvel (DANTAS, et. al.; 2005).

Essa goma constitui um composto macromolecular que apresenta elevado ponto de ebulição, que é difícil de evaporar e tende a precipitar tornando-se uma substância insolúvel à gasolina. Assim, formam-se depósitos conhecidos como goma de gasolina ou laca que se acumulam nas peças de motor (DANTAS,et.al.; 2005).

Como a gasolina é uma mistura de vários hidrocarbonetos, são inúmeras as reações de oxidação que podem ocorrer. É comum avaliar a estabilidade desses hidrocarbonetos na reação oxidação. O esquema abaixo representa a ordem de estabilidade dos hidrocarbonetos presentes na gasolina.



A tendência dos produtos primários da oxidação é continuarem reagindo para formar compostos de altas massas moleculares, por meio de reações de polimerização.

Em estudos realizados por (PEREIRA, et.al.; 2006) sobre o efeito das olefinas e diolefinas conjugadas e não conjugadas na estabilidade da gasolina automotiva, observou-se que a adição das olefinas (1-hexeno, 1-octeno e a diolefinas 1,5 hexadieno) proporcionou maior estabilidade para formação da goma, quando comparada com as olefinas cíclicas (ciclohexeno) e diolefinas conjugadas (2,4 hexadieno) que foram os principais precursores na formação das gomas de gasolina. Isto porque as olefinas cíclicas, dicíclicas e com ramificações catalisam fortemente a formação de goma, em especial as

olefinas ramificadas nos carbonos que contêm a dupla ligação. Os radicais peróxidos podem ser considerados como produtos intermediários da oxidação e funcionam como catalisadores, acelerando o processo de formação da goma (PIVESSO, 2004).

Outros compostos também aceleram a formação de goma, como os compostos de enxofre puros ou tióis, sulfetos, dissulfetos e tiofenóis condensados, (TAYLOR & WALLACE, 1968).

Alguns fatores externos que também favorecem a formação de goma são as radiações solares e o ar, que provocam modificação na cor e a formação de depósitos.

2.3 Goma de gasolina

Algumas classes de hidrocarbonetos presentes na gasolina, particularmente as olefinas e diolefinas podem reagir lentamente à temperatura ambiente com o oxigênio do ar. A oxidação destes hidrocarbonetos é responsável pela formação de um sólido insolúvel que geralmente é denominado de depósito ou goma (

incompletas emitindo gases poluentes como o monóxido de carbono e monóxido de nitrogênio (PEREIRA, 2006).

A reação de formação da goma ocorre principalmente sob a presença do oxigênio que “ataca” a ligação dupla da cadeia insaturada dos componentes presentes na gasolina, formando um composto iônico que, por sua vez, reage com outros hidrocarbonetos, num processo que ocorre em cadeia formando assim um composto polimérico (Figura 2) (SANTOS, 2003).

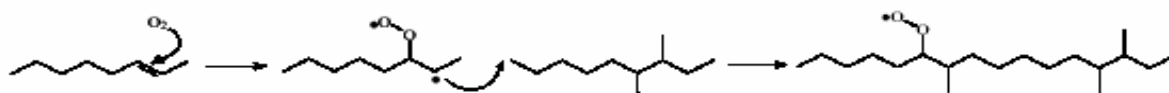


Figura 2 - Esquemática da reação de formação de "goma".

Fonte: SANTOS, 2003.

2.3.1 Fatores que contribuem para aceleração da formação da goma de gasolina.

A aceleração e a formação da goma de gasolina podem acontecer pelo aumento da temperatura, condições e tempo de armazenamento, presença de íons de metais pesados, adição de solventes e, principalmente, pela composição e tipo de petróleo do qual é extraída a gasolina.

Os produtos petroquímicos principalmente as gasolinas e os óleos lubrificantes, destacam-se em possuir maior instabilidade na presença de oxigênio. Geralmente, os combustíveis automotivos são consumidos logo após a sua produção, mas na maioria das vezes permanece uma ou duas semanas nos tanques de armazenamento ficando estocada durante esse tempo na refinaria. Além do mais, a gasolina nos postos de combustíveis pode permanecer muito tempo até a sua venda. Então pode ocorrer da gasolina, por ser muito instável, se oxidar pela presença dos íons de ferro (DANTAS, et. al.; 2005).

Normalmente, nos postos de combustíveis e nas refinarias os tanques de armazenamento são constituídos por materiais metálicos como o ferro, cobre, zinco, etc., que em contato com álcool presente na gasolina pode ocasionar a corrosão desses metais. Essa corrosão favorece o aparecimento

de íons metálicos que podem atuar como catalisador na oxidação da gasolina (TEIXEIRA, 2006).

Um outro fator que se deve à contaminação dos metais na gasolina, leva em conta as peças dos veículos do próprio consumidor. Normalmente nas tubulações, os tanques de combustíveis são constituídos por materiais de metálicos que podem contaminar a gasolina favorecendo a sua auto-oxidação pela presença dos metais com ferro, cobre e zinco. Estes metais catalisam as reações de oxidação de vários componentes da gasolina podendo afetar os parâmetros de avaliação como a destilação e a octanagem, além da formação da goma.

O outro fator que deve ser considerado é que nos postos de combustíveis não são realizadas limpezas nos tanques e que no abastecimento realizado em postos há sempre o contato das gasolinas antigas com as novas. Portanto, é provável que as gasolinas antigas já apresentem íons de ferro e cobre que favorecem ainda mais a oxidação.

Em estudos realizados por (CARDOSO, et al.; 2003) verificou-se que o ferro é o metal pesado mais comumente encontrado na gasolina e quando encontrado apresenta concentrações na faixa de 1,8 mg/L. Esse metal não afeta a octanagem e a destilação da gasolina, mas favorece o aumento do teor de goma.

Da mesma forma, estudos realizados por (TEIXEIRA, et al. 2006) sobre a influência dos íons de cobre, ferro, níquel, chumbo e zinco e o tempo de armazenamento na formação da goma nas gasolinas brasileiras, verificou-se que a presença de metais de ferro e cobre afetam fortemente a formação da goma, já quando comparada aos íons de níquel e zinco, enquanto que para presença do chumbo o efeito foi quase insignificante.

(NERY, et al 2003) estudou a influência do cobre na formação de goma de gasolina automotiva e percebeu que mesmo em quantidades da ordem de 0,3mg/L, o cobre é capaz de catalisar a formação da goma. Constatou-se também que o maior tempo de armazenagem do combustível contaminado contribui para aumentar o teor de “goma” formada, podendo chegar a um valor

20 vezes maior do que o da amostra sem contaminação para o mesmo período.

Então, a presença de contaminação por metais pesados tais como o ferro e cobre encontrado na gasolina, deve-se ao contato do combustível com as paredes de tubulações e tanques de armazenagem do próprio veículo. Estes metais catalisam as reações de oxidação de vários componentes da gasolina podendo afetar os parâmetros de avaliação da gasolina como a destilação e a octanagem. Além da formação da goma, que por sua vez ocasiona desgaste prematuro do sistema de injeção e das peças internas dos veículos tais como depósitos no carburador, na bomba e sistema de alimentação, entupimento do bico de injetor. Deste modo modificando as características da gasolina e afetando o rendimento do motor (CARDOSO, 2003).

2.3.1.1 Adulteração de Gasolina

Nas últimas décadas o aumento do consumo de combustíveis e derivados de petróleo originou também um crescente número de casos de adulteração do combustível automotivo.

A adulteração da gasolina envolve a modificação de sua composição original através da adição de álcool anidro em porcentagens superiores ao estabelecido pela ANP, ou adição de solventes diversos, como refinados petroquímicos e diesel (TAKESHITA, 2006).

Quando a gasolina é adulterada, não está dentro das especificações legais, ou seja, possui mais álcool ou mais solventes como aguarrás, óleo diesel e querosene do que a lei permite. Apesar da lei fixar em 2% o limite máximo de solventes a serem misturados na gasolina e em $25\pm 1\%$ de álcool, muitos postos não estão respeitando estes valores. Isso ocorre porque ao adulterar a gasolina aumentando a mistura de solventes que são produtos químicos mais baratos, o dono do posto melhora a rentabilidade do negócio em até 10%.

A adição de compostos ilegais aos combustíveis pode trazer prejuízos diretos e desagradáveis à população como, por exemplo, danos ao motor dos veículos e ao meio ambiente acarretando problemas relacionados à saúde da população e, principalmente, dos trabalhadores que manipulam e analisam os produtos. Pode-se observar também o aumento na emissão de vapores e gases tóxicos, como o monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio, além do veículo perder desempenho e conseqüentemente, consumir mais combustível, levando o consumidor a gastar mais em manutenção, já que a gasolina adulterada representa um risco para o bom funcionamento do carro.

O uso freqüente de combustível adulterado pode causar vários defeitos, ou seja, vários “sintomas” para o veículo dentre eles (WIEDMANN, 2003):

- Corrosão do sistema de injeção eletrônica e a formação de depósito, ou seja, goma de gasolina que acarreta entupimento da bomba de gasolina;
- A performance do motor piora, principalmente em subidas;
- Fica difícil dar a partida pela manhã;
- O carro estanca em pequenas paradas, como semáforos;
- A combustão acontece antes do tempo certo.

Dentre os solventes mais usados na adulteração da gasolina estão: o diesel, o querosene e refinados petroquímicos (TEIXEIRA, et al. 2001), além do solvente de borracha (DAGOTIN, 2003) e o excesso de álcool anidro (OLIVEIRA, et al. 2004). Muitos destes solventes possuem componentes que podem promover um aumento da formação da goma. Logo, é importante compreender quais as composições dos principais solventes utilizados na adulteração dos combustíveis:

- **Aguarrás ou essência de terebintina** é um líquido incolor de odor similar a querosene, insolúvel em água em solventes orgânicos como benzeno e tolueno, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos C₈-C₁₆.
- **Solventes de borracha** é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos.
- **Rafinado petroquímico** é constituído por parafinas de seis átomos de carbonos, com naftênios de 6 e 7 ou mais átomos de carbono, olefinas e

- aromáticos de com oito átomos de carbonos. Este solvente é insolúvel em água e solúvel em etanol.
- **Diesel** é um combustível derivado do petróleo formado por 8 a 40 átomos de carbono, inflamável, tóxico, volátil e com odor forte e característico. Constituído por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e em menor quantidade, por substância cuja fórmula química contém substância de enxofre, nitrogênio, metais e oxigênio.

(SANTOS, 2002) trabalhando com a influência dos solventes (aguarrás, tiner, refinados, óleo diesel e querosene) na formação da goma em gasolina automotiva percebeu que dos solventes testados, o refinado e óleo diesel apresentou maior tendência à formação da goma de gasolina. Como pode-se observar na Tabela 2 os resultados do teor de goma lavada na gasolina automotiva Tipo C, com adição de diferentes solventes.

Tabela 2 - Resultados do teor de goma lavada na gasolina automotiva tipo C, com adição de diferentes solventes.

Amostra	Teor de goma lavada encontrado (mg/100mL)
Aguarrás	0,5
Tiner	0,0
Rafinado	9,5
Óleo diesel	2,5
Querosene	0,5
Especificação da ANP	5mg/100mL

Fonte: (SANTOS, 2002).

Entre os solventes testados, o refinado e o óleo diesel mostraram fomentar a formação de goma na gasolina de maneira mais acentuada, estes valores apresentados estão fora dos valores permitidos segundo as especificações da ANP.

2.3.2 Os Problemas ocasionados pelos depósitos de goma de gasolina nos sistemas dos automóveis (motores de combustão interna)

Para compreender melhor o problema que a goma causa nas peças dos motores é necessário o conhecer as peças do motor de um veículo. A Figura 3 representa o corte transversal de um motor de 4 cilindros e as peças que o compõem.

Figura 3 - Representação do corte transversal de um motor de 4 cilindros

Figura 4 - Os cilindros de um motor de 4 tempos.

Fonte: PERUZZO & CANTO, 2002.

A goma depositada resiste até a queima e pode acumular-se nas seguintes partes do motor:

- Depósitos no tanque e nos filtros que restringindo o fluxo de combustível;
- Hastes das válvulas de admissão; quando a goma é depositada nessa região afetam a dirigibilidade, comprometendo a potência do motor, além de provocar a combustão incompleta pois o acúmulo pode ocasionar até aprisionamento na tulipa da válvula e interfere no fluxo de ar e combustível na câmara de combustão (Figura 5), além de lançar gases poluentes e materiais particulados ao meio ambiente.
- Nos carburadores;
- Injetores são utilizados para controlar o fluxo de combustível na câmara de combustão. Pequenas quantidades de goma depositada no bico do injetor ocorrem sérios problemas: como entupimento, que afeta o fluxo ao alterando a injeção do spray (Figura 6). Deste modo acarretando diminuição na potência do motor, emissões de partículas nocivas e problemas na dirigibilidade.
- Acúmulo de depósitos no pistão e na câmara de combustão (Figura 4).

Figura 5 - Comparação entre uma válvula limpa e outra com depósito de goma Fonte: (PIVESSO, 2004).

Figura 6 - Comparação da eficiência entre um bico injetor e outro sujo devido ao depósito de goma Fonte: (Santos, 2002).

Figura 7 - Câmara de combustão, Fonte : (PIVESSO, 2004).

2.3.3. Características da goma de gasolina e medidas que devem ser adotadas para evitar a formação.

A goma apresenta-se como espécie de verniz, quando quente é

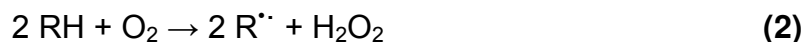
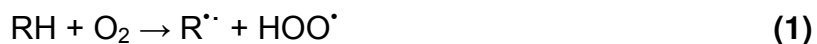
2.3.4. Mecanismo de formação de goma

Então, a gasolina por ser composta por grande quantidade de hidrocarbonetos, os mecanismos de sua oxidação são explicados em função da degradação dos hidrocarbonetos.

Muitos estudos realizados sobre degradação da gasolina são processados por meio de reações de adição em cadeia via radicais livres, onde os radicais peróxidos são os produtos intermediários e promotores dessa degradação, com a formação de hidroperóxidos e radicais dos hidrocarbonetos reagentes como produtos primários, o que promove a continuidade da reação em cadeia (WALTERS, 1994 ; PEREIRA, 2003).

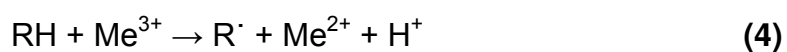
Os mecanismos da oxidação dos hidrocarbonetos são compostos pelas seguintes etapas: iniciação, propagação e terminação.

Na etapa de iniciação, o oxigênio do ar ataca a molécula de hidrocarbonetos, principalmente (olefínicos) de acordo com as seguintes reações:



Além da ação do oxigênio outros fatores promovem a formação do radical alquil (SYKES, 1969), tais como:

- Efeito da ação térmica (calor);
- Fotoquímica (luz);
- Presença de outros elementos com caráter eletronegativo como os halogênios (Reação 3).
- Compostos metálicos com valência variável (Reação 4).



Após a formação dos radicais alquila gerados (R^\bullet) agem como iniciadores, dando continuidade à reação em cadeia com o oxigênio, formando radicais peróxidos (ROO^\bullet):



As Reações 1 e 2 mostram que os hidrocarbonetos mesmo na ausência do peróxido ou em quantidade significativa do radical peróxido (ROO^\bullet), podem sofrer uma ruptura radicalar, conforme reação (6).



A etapa de propagação ocorre quando os radicais peróxidos são formados e catalisam reagindo com os hidrocarbonetos (RH), resultando outros radicais alquila (R^\bullet) e hidroperóxidos (ROOH).



As reações 8 e 9 representam o ataque dos radicais peróxidos (ROO^\bullet) às olefinas, resultando em outros radicais alquila, polímeros e óxidos de alquenos:

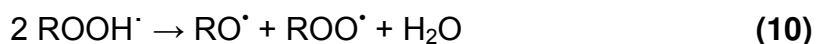
(8)

(9)

Estas reações apresentam velocidades com etapas mais lentas. Enquanto a Reação 6 é extremamente rápida na seqüência da ligação do radical alquila ao oxigênio.

Os processos de polimerização não controlados ocorrem entre os radicais iniciadores e cadeias em crescimento, havendo ou não participação do hidroperóxido (ROOH).

Reações de decomposição do (ROOH) podem ocorrer com formação de radicais peróxidos (ROO•) (Reação 10) ou hidróxi (HO•) (Reação 11), além de radicais alcoóxi (RO•), comuns para ambas as reações.



Os radicais peróxidos (ROO•) gerados também são fontes de radicais alcoóxi (RO•)



Outras reações podem se processar como consequência da decomposição dos hidroperóxidos e de seus radicais, conforme:



Segundo (PIVESSO, 2004), as diversas classes de produtos de oxidação (óxidos, peróxidos, álcoois, cetonas, ácidos, etc.) gerados nas reações de adição e ruptura dos radicais livres, participam de etapas posteriores de propagação como complexos intermediários, tornando seus mecanismos de reação bastante complexos:



As gomas de gasolina constituem um produto final resultante da oxidação da gasolina que apresentam moléculas de grandes cadeias ramificadas com elevados pontos de ebulição.

Pereira et al. (2006) propôs o mecanismo de oxidação do radical alquila do 2,4 - hexadieno e suas estruturas ressonantes.

Etapa inicial:



Etapa de Propagação:

Etapa de Terminação:

Os produtos da oxidação da gasolina são constituídos por ésteres, ácidos carboxílicos ou cetonas.

2.4. Caracterização das gomas de gasolina obtidas experimentalmente

Estudos realizados por (PIVESSO, 2004) avaliaram vários aditivos químicos na formação de goma de gasolina, as gomas foram geradas por evaporação das gasolinas segundo método ASTM D 381. Foram estudados o comportamento térmico das gomas sem aditivo e com aditivo, utilizando termogravimetria (TG/DTG) com razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min. Pôde-se verificar que as gomas sem aditivo e com aditivo apresentaram perfis de decomposição parecidos, porém com distintos comportamentos.

Para a goma sem aditivo à razão de 20°C/min, a decomposição ocorreu com perda de massa em três etapas. A primeira etapa ocorreu na faixa de temperatura de 120 a 287°C e foi atribuída à decomposição de hidrocarbonetos leves constituintes da gasolina, correspondente a 12% de massa. Já na segunda etapa, ocorreu uma perda de massa de 20% na faixa de temperatura 287 a 396°C, que pode ser atribuída aos hidrocarbonetos pesados, principalmente olefínicos e aromáticos, constituintes da gasolina. Na perda de massa observada na terceira etapa, correspondente à faixa de temperatura entre 396 a 646°C, atribui-se a maior perda ao material carbonáceo pesado que constitui 60% da goma, que se encontra termicamente estável até a temperatura de aproximadamente 400°C.

As gomas provenientes das gasolinas aditivadas mostraram se termicamente menos estáveis quando comparadas à da goma sem aditivo, pois sua primeira perda de massa foi em torno de 32 a 55% para faixa de temperatura entre 120 a 405°C; no segundo evento observou uma perda de massa de 11% para uma faixa de temperatura de 405 a 465°C; já no terceiro evento a perda de massa foi de 43% na faixa de temperatura de 465 a 658°C. É possível que nesta etapa a massa residual obtida durante análise térmica da goma possuisse material carbonáceo estável em temperaturas de 900°C.

Estudos realizados por Tavares (2004) para avaliar a estabilidade térmica oxidativa das gomas geradas a partir de gasolinas tipo C e aditivada obtidas pelo método de jateamento de ar pré-aquecido utilizando a norma ASTM D381. Na quais as gomas foram analisadas por Termogravimetria (TG) sob a atmosfera dinâmica de nitrogênio e ar sintético as razões de aquecimento 2,5°C/min, 5°C/min e 10°C/min. Verificou-se que as gomas proveniente da gasolina do tipo C e aditivada mesmos analisadas em atmosferas diferentes mostrou comportamento térmico semelhantes apresentando 3 etapas principais de decomposição. Sob a atmosfera de nitrogênio a decomposição ocorreu na faixa de temperatura de 85 a 600°C. Enquanto, na atmosfera de ar a decomposição térmica da goma analisada ocorreu na temperatura de 87 a 700°C.

O autor constatou que utilizando a razão de aquecimento 10°C/min sob a atmosfera de ar sintético o resíduo da goma originada da gasolina do tipo C foi de 2,0% enquanto, sob a atmosfera de gás nitrogênio o resíduo final apresentado foi de 7 %.

CAPÍTULO III
PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo descreve toda metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho, que vai desde a coleta das gasolinas e gomas que se acumularam nas peças dos automóveis, até as caracterizações físico-químicas das gasolinas e estudos químicos, térmicos e mineralógicos das gomas.

3.1. Gasolinas e gomas utilizadas

Neste trabalho foram coletadas quatro amostras de gomas de gasolina de diversas partes dos motores automotivos. Foram escolhidas para esse estudo as gomas extraídas das seguintes peças dos veículos: duas gomas retiradas de pistões de automóveis diferentes (G1 e G4), uma goma retirada da câmara de combustão (G2) e uma última goma retirada da válvula de admissão (G3). As Fotos 3, 4, 5 e 6 mostram parte das peças de onde foram extraídas as gomas.

Figura 8 - Pistão de onde foi extraída a goma G1.

Figura 9 - Câmara de combustão de onde foi extraída a goma G2.

Figura 10 - Válvula de admissão de onde foi extraída a goma G3.

Figura 11 - Câmara de admissão de onde foi extraída a goma G4.

Foram coletadas e analisadas também amostras da gasolina para um estudo comparativo entre uma gasolina tipo C (GASC) retirada de um posto de abastecimento e uma gasolina aditivada (GASA) retirada de um tanque de automóvel do qual foram extraídos acúmulos da goma (G2) da câmara de combustão.

3.2 Análises de caracterização da gasolina

As análises das gasolinas GASC e GASA foram realizadas no LACOM - Laboratório de Combustíveis da ANP, localizada no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba / João Pessoa.

3.2.1 Cor e Aspecto

A análise da cor e o aspecto das amostras foram realizadas segundo método visual utilizando alíquotas das gasolinas, que foram colocadas numa proveta transparente, contra a luz natural, e verificando-se a presença de possíveis partículas em suspensão presente na mesma.

3.2.2 Teor de álcool Etílico Anidro Combustível - Norma NBR 13992

O teor de álcool na gasolina foi determinado utilizando uma proveta de 100mL. Em que foi adicionando 50mL de gasolina e 50mL de água destilada, como mostra a Figura 12 (a) e (b). Em seguida foi adicionado à solução gotas de uma solução de NaCl a 10%, para se extrair o álcool etílico da fase orgânica para a fase aquosa. A proveta é tampada e invertida brandamente por dez vezes. Após repouso por 15 minutos, anotou-se o volume da camada de gasolina e da camada aquosa.

(a)

(b)

Figura 12 - Ensaio de determinação do teor de álcool nas gasolinas GASC(a) e GASA(b).

3.2.3 Densidade relativa

O teste foi realizado segundo as normas ASTM D 4052/ NBR 14065, em um densímetro digital da Mettler Toledo para determinar a densidade relativa (20°C/4°C) das amostras de gasolina. Colocou-se no erlenmeyer cerca de 100mL de amostra, em seguida preencheu-se a célula contida no densímetro. Depois de estabilizada a temperatura a 20°. C, o equipamento forneceu o resultado em g/cm³.

3.2.4 Destilação - Normas ASTM D 86/ NBR 9619

Os ensaios de destilação foram realizados em um destilador automático, modelo ISL AD 865G (Figura 13). Utilizou-se uma alíquota de 100mL de gasolina, a qual foi transferida para um balão de destilação confeccionado conforme as dimensões especificadas pela ASTM. Os resultados são expressos em graus Celsius. Os pontos de destilação da gasolina comum tipo C especificados pela ANP são: 10% evaporado = 65,0°C máx.; 50% evaporado = 80,0°C máx.; 90% evaporado = 190,0°C máx.; ponto final de ebulição (PFE) = 220,0°C máx. e resíduo = 2,0% volume máximo.

Cada fração da gasolina exerce influência sobre o desempenho de funcionamento do motor. O ponto inicial (PI) e os 10% evaporados estão relacionados à facilidade de partida do automóvel. Neste caso, a temperatura de evaporação deve ser suficientemente baixa para assegurar uma partida rápida; os 50% representam as características de aquecimento, aceleração e economia de combustível; os 90%, PFE e resíduo final representam as frações mais pesadas, as quais devem ser controladas para evitar a formação de gomas. Esta fração contém os compostos que possuem maiores pesos moleculares.

3.2.5 Número de Octano Pesquisa - RON, número de Octano Motor - MON e índice Antidetonante - Normas ASTM D 26 99/MB 457 e ASTM D 2700/ MB 457.

Neste trabalho a técnica de infravermelho foi realizada para obter informações sobre a octanagem, substâncias detonantes e compostos orgânicos. Foi utilizado o analisador portátil de combustível GS1000 da marca PETROPEC (Figura 14), que funciona pela técnica da espectroscopia do infravermelho médio e fornece a composição de compostos olefínicos, parafínicos, aromáticos e oxigenados, através das quantidades de luz absorvida por cada componente.

3.3 Caracterização das gomas de gasolinas

As amostras de gomas de gasolina (G1, G2, G3 e G4) que se acumularam nas peças dos automóveis foram caracterizadas através de técnicas de espectroscopia infravermelho, do UV-Visível, difração de raios-X termogravimetria.

3.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A espectroscopia por absorção na região do infravermelho foi realizada no equipamento da marca AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P, pertencente ao Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr e em seguida, expostas ao feixe de radiação. Os espectros foram obtidos na região espectral de 4000 a 450cm^{-1} , para visualização das bandas relacionadas às vibrações estruturais do material de interesse.

3.3.2 Espectrofotometria de absorção eletrônica na região do UV-Visível

Para obtenção dos espectros de absorção das gomas, foram utilizadas soluções n-hexano com concentrações diversas. Os espectros foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro BECKMAN DU 70, operando com lâmpada de tungstênio, que abrange a região de 800 a 350nm e com lâmpada de deutério que abrange a região de 350 a 190nm e fenda de 2mm. Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.3.3 Difração de raios X

Foi utilizado o método do pó

mA, tamanho do passo de 0,010 e tempo do passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2\theta/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de $1,5^\circ$ a 80° , pertencente ao Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. O emprego desta técnica teve a finalidade de obter informações sobre estruturas cristalinas do material, sendo possível observar informações detalhadas sobre dimensões de partículas, presença de defeitos e orientação da rede cristalina. Deste modo, utilizou-se esta técnica para identificar a presença de óxidos metálicos nas gomas.

3.3.4 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, da marca SHIMADZU, modelo TGA-50 (Figura 15), utilizando-se o método não isotérmico de análise, com o objetivo de estudar o comportamento térmico (estabilidade e decomposição) das gomas. Para tanto foi utilizada uma atmosfera de nitrogênio, com vazão de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura que vai da ambiente a 950°C , com razão de aquecimento de 10, 15 e $20^\circ\text{C}/\text{min}$ em cadinho de alumina, sem tampa, e massa em torno de $4,0\pm 0,5\text{mg}$.

Figura 15 - Termobalança utilizada nas análises termogravimétricas.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas da gasolina do tipo C proveniente de um posto de abastecimento (GASC) e da gasolina aditivada envelhecida num tanque de veículo (GASA), bem como as caracterizações das gomas de gasolinas (G1, G2, G3 e G4) coletadas em peças dos automóveis, através das técnicas de, Difração de Raios-X, Infravermelho(IV), UV-Visível, Termogravimetria.

4.1 Análises e caracterização físico-química das gasolinas

4.1.1 Aspecto e cor - análise visual

A Tabela 3 apresenta os resultados no que diz respeito ao aspecto e cor das gasolinas GASA e GASC analisadas.

Tabela 3 - Resultados do aspecto e da cor das gasolinas analisadas.

Caracterização	Amostra	
	GASC	GASA
Cor	Amarela	Verde
Aspecto	L.I.I.	L.C.I

Através do método visual, a gasolina retirada do posto de abastecimento (GASC) apresentou cor amarela e aspecto límpido e isento de impurezas (L.I.I.), conforme o regulamento técnico da ANP (Regulamento Técnico N°005/2001). A gasolina retirada do tanque do veículo (GASA) apresentou coloração esverdeada com pequenas partículas em suspensão, provavelmente de sujeira no tanque como incrustações que se acumulam nesta parte do automóvel. É importante verificar segundo ANP (2001) que estes ensaios são muito utilizados para avaliar a qualidade da gasolina, pela sua coloração são possíveis observar as alterações na cor do combustível, que podem ocorrer

devido à presença de contaminantes ou devido de compostos instáveis presentes nela (olefinas e compostos nitrogenados).

Tabela 4 - Resultados do teor de álcool etílico anidro e densidade relativa das gasolinas analisadas.

Caracterização	Amostra		Métodos		
	GASC	GASA	Reg.Téc. Nº005/2001	ABNT	ASTM
AEAC (% Volume)	25,0	24,6	25±1	NBR 13992	-----
Densidade Relativa 20°C/4°C	0,7542	0,7655	Nota (Anexos)	NBR 14065	D4052

4.1.4 Destilação

A Tabela 5 apresenta os resultados da destilação das amostras GASA e GASC. Quanto aos pontos de destilação registrados para as amostras estudadas, as gasolinas GASA e GASC mantiveram as mesmas características de volatilidade, corroborando com a origem de preparação. As amostras apresentaram resultados que estão dentro dos limites estabelecidos pela ANP de volatilidade.

De acordo com as normas estabelecidas pela (ANP, 2001) prever que o máximo da temperatura do ensaio de destilação deve-se atender os seguintes limites para 10%, dos evaporados a temperatura máxima é de 65°C enquanto para 50%, 90% dos evaporados podem atingir 80°C; 145 a 190°C e para a temperatura do ponto final de ebulição (P.F.E) no máximo 220°C. Enquanto que os resíduos permitidos é 2% em volume, isto significa que esses resíduos são correspondentes à presença de compostos pesados, que quando gasolina q apresenta um alto teor de resíduo contribui para maior formação depósitos no motor.

Tabela 5 - Resultados da destilação das amostras de gasolina estudadas

Caracterização		Amostra		Reg.Téc. ANP N° 005/2001		Métodos	
		GASC	GASA	Gasolina comum	Gasolina aditivada	ABNT	ASTM
Destilação máximo	10% evaporado, (°C)	53,6	57,0	61,8	65	NBR 9619	D 86
	50% evaporado, (°C)	70,4	74,2	75,0	80		
	90% evaporado, °C	163,2	178	182,1	190		
	PFE, (°C)	195,2	210,9	202,4	220		
	Resíduo, (%Volume)	1,4	1,2	1,3	2,0		

4.1.5 Número de Octano Pesquisa - RON, número de Octano Motor - MON e índice Antidetonante.

A Tabela 6 mostra os resultados das análises de octanagem, substâncias detonantes e compostos orgânicos presente nas gasolinas GASA e GASC, por espectroscopia na região do infravermelho.

Tabela 6 - Resultados da Octanagem, substâncias detonantes e compostos orgânicos presente na gasolina.

Caracterização	Amostra		Métodos		
	Gasolina comum	Gasolina Aditivada	Reg.Téc. Nº Nº005/2001	ABNT	ASTM
Nº de Octano motor-MON	82,0	83,9	82,0	MB 457	D2700
Nº de Octano pesquisa-RON	95,0	101,4	Não especificado	MB 457	D2699
IAD	88,5	92,7	-	-	-
Benzeno, % volume máximo.	0,3	0,91	1,0	-	-
Hidrocarbonetos aromáticos, % volume máximo.	16,0	27,8	45,0	-	-
Hidrocarbonetos olefínicos, % volume máximo.	19,0	23,9	30,0	-	-

É possível observar através da análise de infravermelho, que as gasolinas GASA e GASC apresentaram resultados em conformidade com as normas ASTM D 2700 e ASTM D 2699.

O índice de octanagem (IAD) que consiste na média aritmética dos valores RON e MON, com seus valores apresentados na Tabela 6, indica que a octanagem da gasolina analisada encontra-se conforme as exigências da ANP, uma vez que os valores foram superiores a 80. Com relação às olefinas e aromáticos, para as gasolinas automotivas tipo C e aditiva foi verificado que as amostras analisadas apresentaram valores distintos. Esses elevados índice de octanagem apresentados na gasolina GASA são reflexos de aromáticos que se encontram nessa gasolina. É importante notar que esses dois fatores contribuem na formação de gomas, pois causam certa instabilidade nas gasolinas (TAVARES, 2004).

4.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados de difração de raios X das amostras de gomas G1, G2, G3 e G4 estão apresentados nas Figuras 8(a, b, c e d), respectivamente.

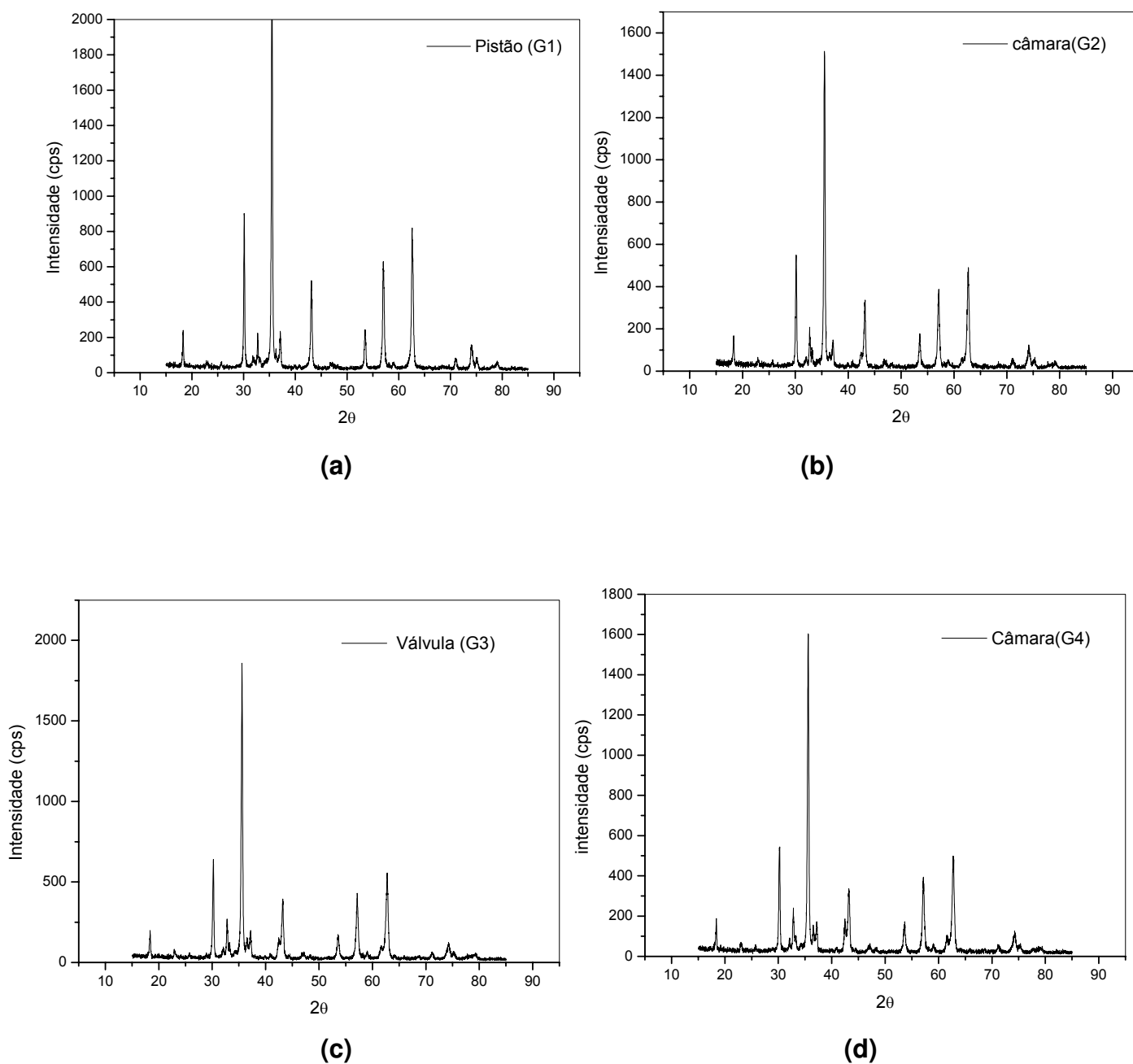


Figura 16 - Os difratogramas das gomas G1(a), G2(b), G3(c) e G4(d).

Através dos difratogramas apresentados, verificam-se umas semelhanças entre as amostras de gomas (G1, G2, G3 e G4), onde se podem observar picos característicos em $2\theta = 30,07; 35,31; 43,06; 57,03$ e $62,55^\circ$. É possível observar também que as amostras de gomas apresentam certa cristalinidade, devido possivelmente ao ferro e suas ligas provenientes do material que constituem as peças de onde foram retiradas.

Utilizando o banco de dados do PDF (Ficha 897047), foi possível encontrar os compostos de ferro (Fe_2O_3) e de níquel (NiO) que possivelmente encontram-se nas gomas analisadas. A Tabela 7 relaciona as distâncias planares das gomas.

Tabela 7 - Comparação das distâncias interplanares das fichas e das amostras de gomas.

Distância interplanar (d)					
Ficha Nº 897047 PDF	Ficha Nº 44-1159 JCPDS – ICDD	Amostras			
Fe_2O_3	NiO	G1	G2	G3	G4
2,97	-	2,94	2,94	2,99	2,99
2,54	-	2,50	2,50	2,50	2,51
2,08	2,08	2,09	2,09	2,09	2,09
1,61	-	1,60	1,60	1,61	1,62
1,49	-	1,49	1,49	1,49	1,47

Os resultados de tamanhos médios de cristalitos das gomas calculados pelo Programa XRD-6000 v4.1, que utiliza a equação de Scherrer, estão apresentados na Tabela 8. Podemos observar que os tamanhos médios cristalitos foram de 36,53nm, 35,02 nm, 32,09 nm e 38,4 nm , para amostras G1, G2 G3 e G4 respectivamente.

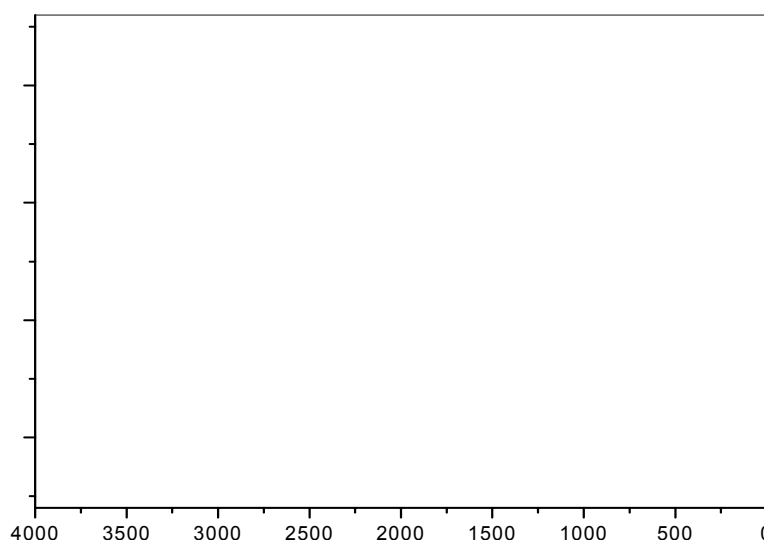
Tabela 8 - Resultados de tamanhos médios de cristalitos.

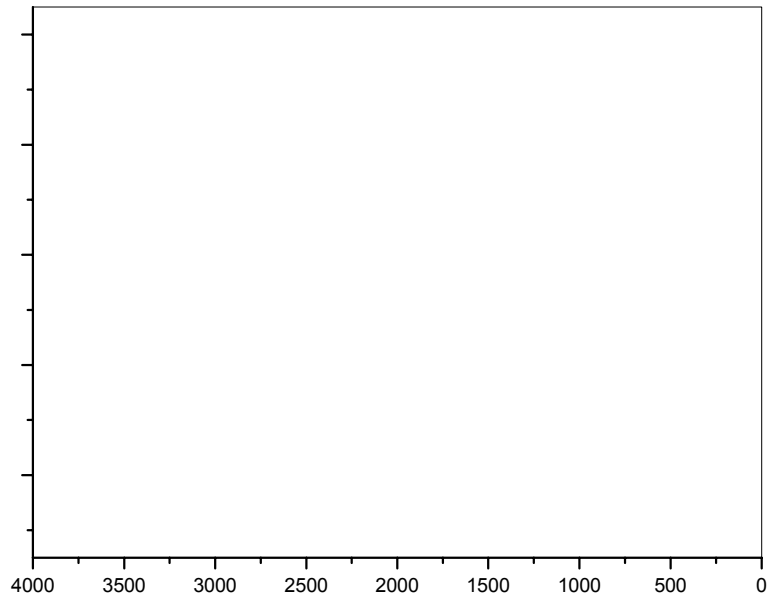
Amostras			
Tamanhos médios dos cristalitos (nm)			
G1	G2	G3	G4
36,53	35,02	32,09	38,40

Pode-se observar a proximidade destes valores para as gomas extraídas de diferentes partes do motor, o que leva a refletir sobre a composição destes materiais, ou seja, apesar de terem sido retiradas de diferentes peças, pode-se verificar que essas peças são formadas pelo mesmo tipo de material, que provavelmente formadas de ferro e suas ligas, bem como níquel.

4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das gomas G1, G2, G3 e G4, extraídas das peças do pistão e da câmara de combustão dos veículos são apresentadas nas Figuras 12 e 13, e as principais bandas na Tabela 9.





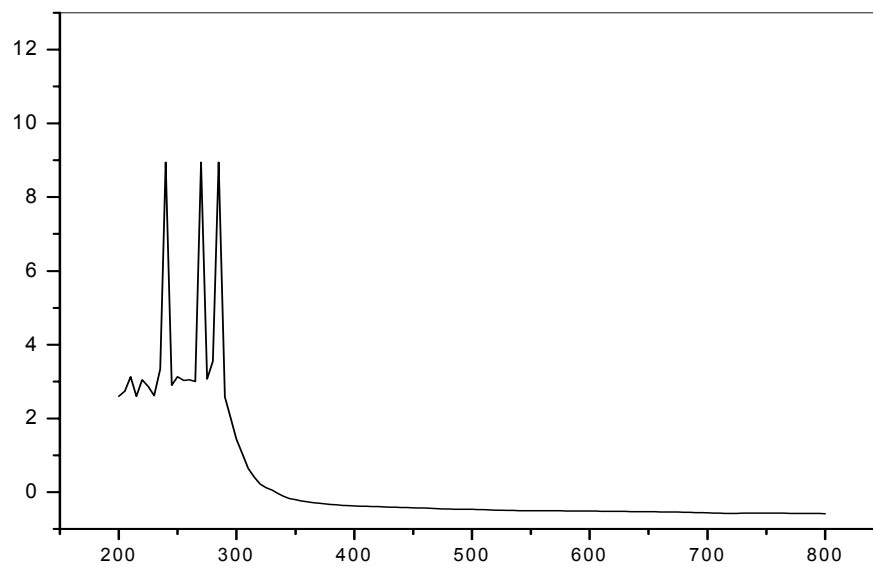
Observa-se que os espectros de infravermelho das gomas G1, G2, G3 e G4 apresentaram semelhanças, com uma larga banda em torno de 3395, 3395, 3420 e 3343 cm^{-1} respectivamente, que podem ser atribuídas à presença da deformação axial de **OH** em ligação hidrogênio intermolecular do álcool, que normalmente absorve na faixa de 3.550-3.200 cm^{-1} . A banda de 2928 e 2852 cm^{-1} são assignadas as vibrações simétricas e assimétricas dos grupos **-CH₂** e **-CH** conectados ao carbono aromáticos que durante a queima da gasolina (coque) se acumulam na válvula de admissão, pistão e da câmara de combustão (LIA, 2000). As bandas 1120 e 1037 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos das vibrações de deformações **C-O** do álcool. Na amostra da goma (G3) apareceu um pico em 1103 cm^{-1} correspondente a deformação axial de álcoois secundários presentes na goma. Segundo (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000) as vibrações de deformação axial **C-O** para o álcool secundário saturado, insaturado ou terciário cíclico aparece na faixa de 1124-1087, mas para o álcool 2-butanol ocorre absorção em 1105 cm^{-1} . Como o principal composto iniciador da oxidação da gasolina é o peróxido de alquila pode ser também que nesta faixa de presença dos peróxidos de alquila sua absorção **C-C-O** na faixa de 1.198 e 1.176 cm^{-1} (WEBSTER, 2000)

Os estiramentos a 1718 e 1609 cm^{-1} são atribuídos às ligações de **C=O** dos ácidos carboxílicos. Isto indica a oxidação do álcool presente na gasolina. Como o principal produto da oxidação da gasolina é a goma, existem indícios de que há presença da goma depositada sobre as peças na câmara de combustão.

Bandas por volta de 800 cm^{-1} são atribuídas às vibrações da ligação de **Fe-O** que segundo (NIQUIST, et al., 1971) absorve vibrações nessa faixa de número de onda.

4.4 Espectroscopia da região UV-Visível

A Figura 19 mostra os espectros UV/Vis das gomas G2, G3 e G4.



visualizar o início e final de cada evento de perda de massa, indicando a faixa de temperatura em que ocorreu a decomposição.

As Figuras 20 e 21 apresentam as curvas TG e DTG da goma G1, respectivamente. A Tabela 10 apresenta os percentuais de perdas de massa da goma (G1), bem como as faixas de temperatura em que ocorre cada etapa.

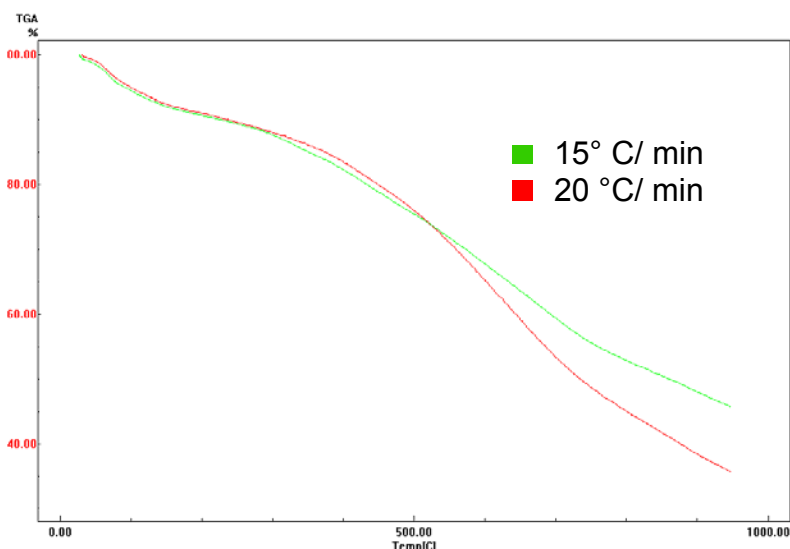


Figura 20 - Curvas TG da goma G1, em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 15 e 20°C/min.

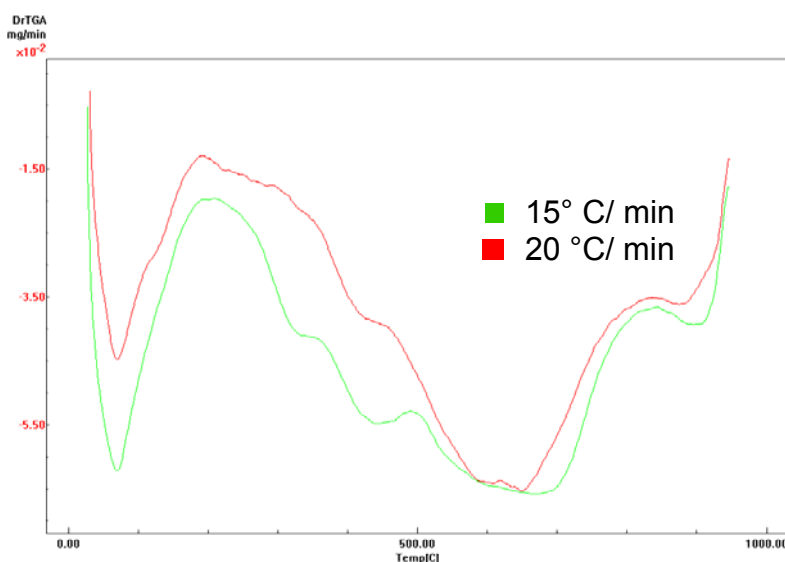


Figura 21 - Curvas DTG da goma G1, em atmosfera de dinâmica de nitrogênio a razões de 15 e 20°C/min

Tabela 10 - Faixas de temperatura e correspondentes perdas de massa para a goma G1.

Razão de Aquecimento (°C/min)	Faixa de Temperatura (°C)				Perda de Massa (%)			
	Evento				Evento			
	1º	2º	3º	4º	1º	2º	3º	4º
15	31-195	195-839	840-948	—	0,70	49,00	6,40	-
20	28-211	212-494	495-829	830-948	9,33	14,56	24,29	5,36

As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas TG e DTG da goma G2, respectivamente. A Tabela 11 apresenta os percentuais de perdas de massa da goma (G2), bem como as faixas de temperatura em que ocorre cada etapa.

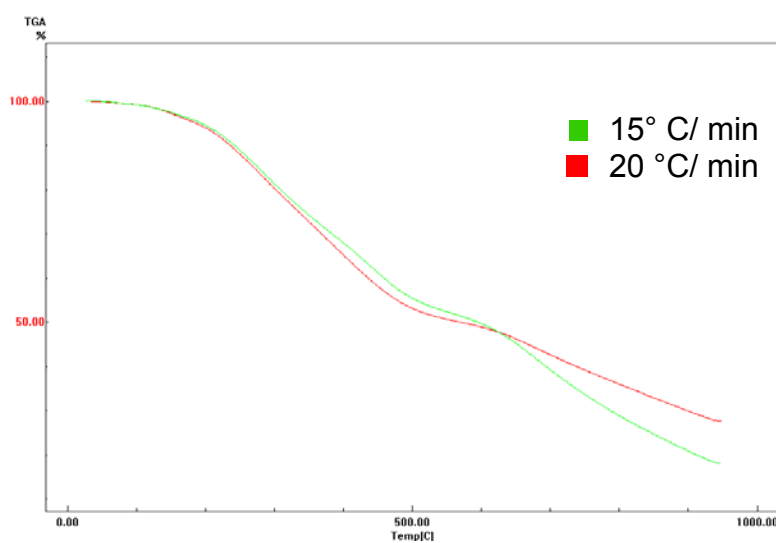


Figura 22 - Curvas TG da goma G2, em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 15 e 20°C/min

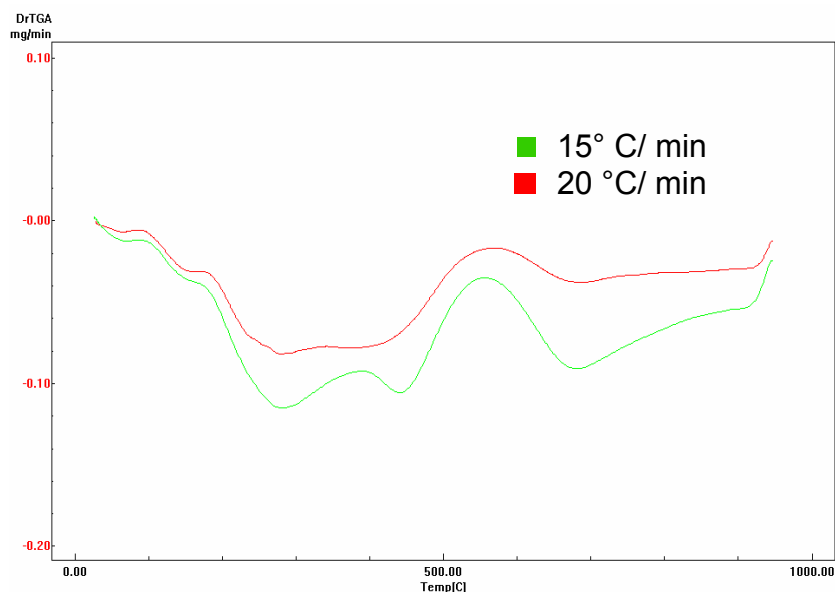


Figura 23 - Curvas DTG da goma (G2), em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 15 e 20°C/min

Tabela 11 - Faixas de temperatura e correspondentes perdas de massa para a goma G2.

Razão de Aquecimento (°C/min)	Faixa de Temperatura (°C)				Perda de Massa (%)			
	Evento				Evento			
	1º	2º	3º	4º	1º	2º	3º	4º
15	29-90	91-571	572-949	—	0,76	49,48	22,42	—
20	27-88	90-392	394-560	561-948	0,80	30,52	16,82	33,92

As Figuras 24 e 25 apresentam as curvas TG e DTG da goma G3, respectivamente. A Tabela 12 apresenta os percentuais de perdas de massa da goma (G3), bem como as faixas de temperatura em que ocorre cada etapa.

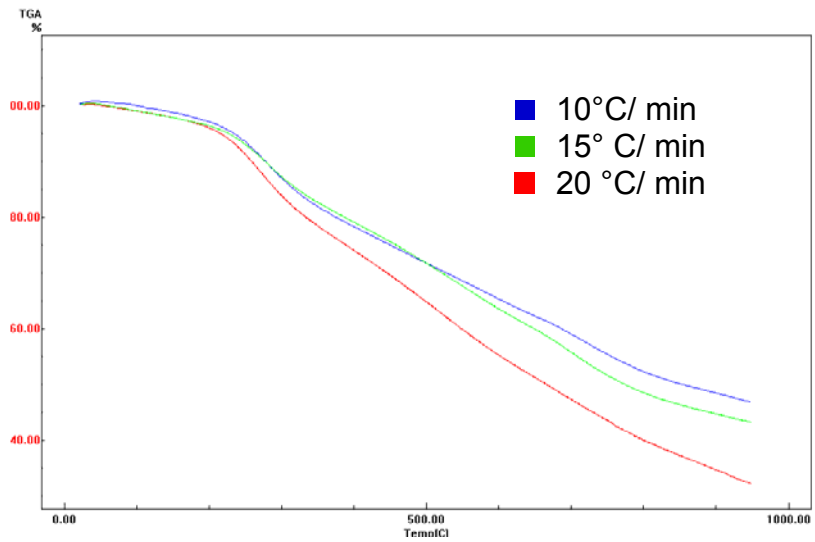


Figura 24 - Curvas TG da goma G3, em atmosfera dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.

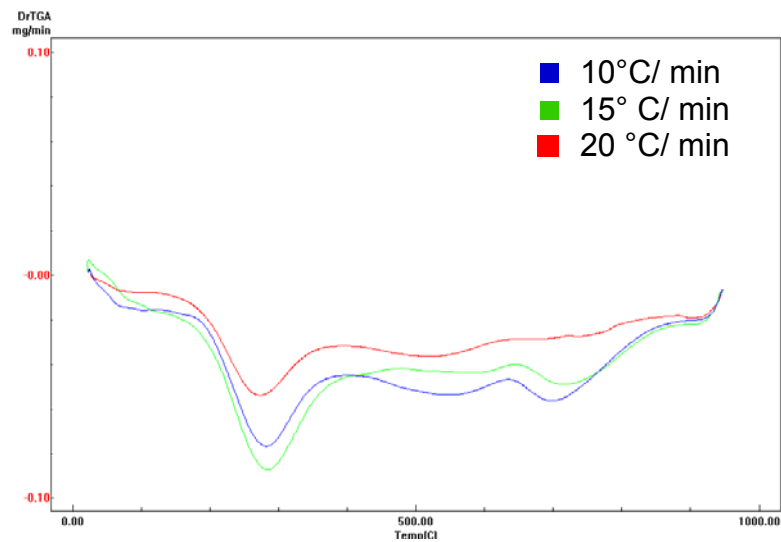


Figura 25 - Curvas DTG da goma G3, em atmosfera de dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.

Tabela 12 - Faixas de temperatura e correspondentes perdas de massa para a goma G3.

Razão de Aquecimento (°C/min)	Faixa de Temperatura (°C)				Perda de Massa (%)			
	Evento				Evento			
	1º	2º	3º	4º	1º	2º	3º	4º
10	29-186	188-364	361-604	614-843	10,58	26,62	61,20	12,99
15	26-174	260-404	404-613	647-899	3,14	18,48	17,92	15,35
20	23-165	167-476	493-655	658-905	2,10	25,00	10,27	13,50

As Figuras 26 e 27 apresentam as curvas TG e DTG da goma G4, respectivamente. A Tabela 13 apresenta os percentuais de perdas de massa da goma (G4), bem como as faixas de temperatura em que ocorre cada etapa.

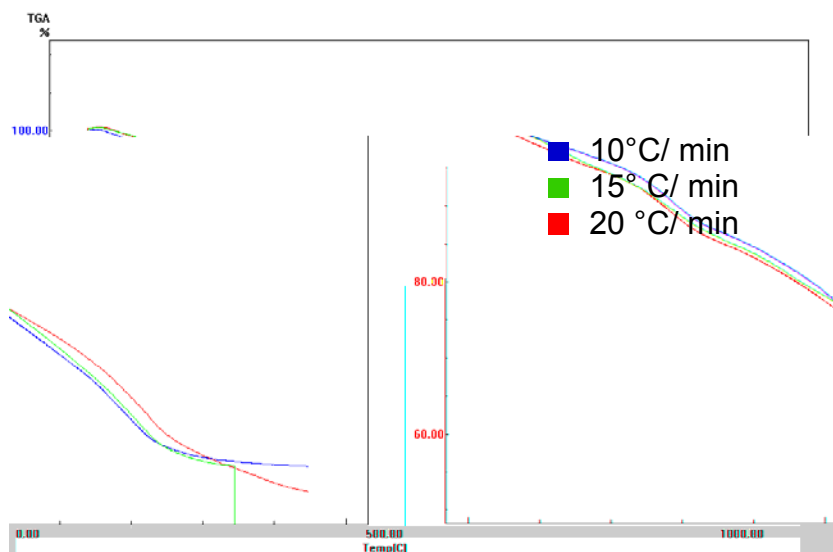


Figura 26 - Curvas DTG da goma G4, em atmosfera de dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.

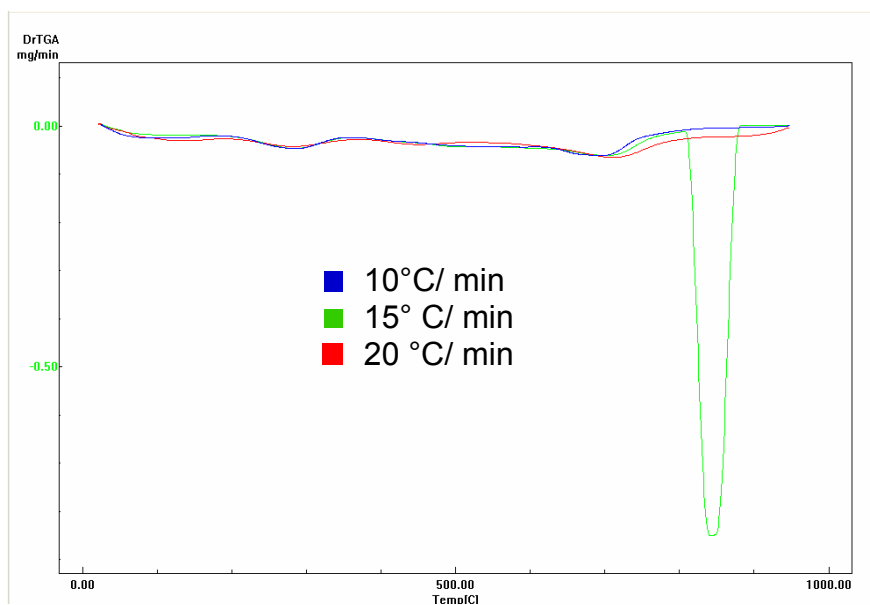


Figura 27 - Curvas DTG da goma G4, em atmosfera de dinâmica de nitrogênio e razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.

Tabela 13 - Valores de temperatura e respectivas perdas de massa para a goma G4.

Razão de Aquecimento (°C/min)	Faixa de Temperatura (°C)				Perda de Massa (%)			
	Evento				Evento			
	1º	2º	3º	4º	1º	2º	3º	4º
10	26-170	177-376	379-405	589-799	5,02	10,64	15,19	10,64
15	24-176	176-366	366-804	563-846	3,84	10,37	29,53	12,32
20	22-185	184-377	378-563	584-849	5,52	10,11	9,86	15,19

A Tabela 14 representa os valores comparativos das perdas de massa total das gomas G1, G2, G3 e G4.

Tabela 14 - Comparação das perdas de massa total entre as diferentes gomas à razões de aquecimento distintos.

Razão de Aquecimento (°C / min)	Perda de Massa Total (%)			
	Evento			
	G1	G2	G3	G4
10	-----	-----	98,4	30,8
15	63,8	72,7	54,9	59,4
20	53,6	82,1	50,9	44,5

É possível perceber através da termogravimetria que todas as etapas de decomposição aconteceram com perdas de massa das gomas analisadas (G1, G2, G3 e G4). Foram observados entre

óleos lubrificantes e à contaminação nas peças, como nas hastes das válvulas de admissão, nos pistões e na câmara de combustão.

Deve-se observar que nesta etapa, também ocorre a decomposição das olefinas e aromáticos presentes à temperatura 250 a 452°C. Através do IR foi possível observar a presença de compostos carbonáceos na goma de gasolina, e grande parte desses compostos se decompõe a acima de 500°C. Então nesse evento ocorreu possivelmente a decomposição oxidativa do coque acumulado junto à goma.

Na terceira etapa ocorre uma perda de massa decorrente dos compostos carbonáceos insolúveis que não são termicamente estáveis. Nesse caso, utilizando uma taxa de aquecimento 15°C/min ocorreu aproximadamente uma 64% então como nessa região que ocorre um grande acúmulo de carbono em virtude da queima da gasolina incompleta, que pode ocasionar a grande quantidade de coque.

É importante notar que, ao comparar as perdas de massa total das gomas de gasolina a razão de aquecimento de 20°C/min, pode-se perceber que para a goma G2 ocorreu uma perda de massa de 82,1%, enquanto para as gomas G1, G3, e G4 as perdas foram respectivamente de 53,6; 50,9 e 44,5%, logo pode-se dizer que a goma G2, acumulada na câmara de combustão apresenta-se menos estável termicamente quando comparada às demais gomas (G1, G3 e G4). Segundo (TAVARES, 2004) as gomas originadas por gasolinas aditivadas apresentam um comportamento térmico menos estável. Provavelmente, pode ocorrer que as gomas encontradas nas partes dos pistões, nas válvulas do motor carbonizado ocorram um acúmulo de coque formado por vários anéis aromáticos que são resistentes termicamente aderindo às peças dos veículos formando as incrustações.

Quanto à influência da razão de aquecimento é importante notar que a para razão de 15 °C/min, as gomas G1, G3 e G4, apresentaram maior perda de massa, isto significa que ocorreu uma maior oxidação da goma de gasolina, pelo incremento nas trocas térmicas entre a amostra e o forno da termobalança. Enquanto que a G2 a razão de 20°C/min apresentou maior perda de massa.

CAPÍTULO V CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na caracterização físico-química das gasolinas e comportamento térmico e espectroscópico das gomas G1, G2, G3 e G4, depositadas em veículos automotivos, expostos ao longo deste estudo, nos permitem chegar as seguintes conclusões abaixo relacionadas:

Para as gasolinas:

- As gasolinas (GASC e GASA) apresentaram resultados (cor, teor de AEAC, destilação, Número de Octanagem) conforme os limites especificados no Regulamento técnico ANP n°005/2001, constante na Portaria ANP n°309. No entanto a gasolina (GASA) foi reprovada quanto ao quesito aspecto, por apresentar impurezas, proveniente do prolongado tempo que ficou dentro do tanque de combustível do veículo.

Para as gomas:

- De acordo com os difratogramas, as gomas apresentaram uma certa cristalinidade devido a presença de metais ferro e níquel que constituem as peças de onde foram retiradas.
- As gomas apresentam estruturas com diversas funções orgânicas tais como: aromáticos, peróxidos e produtos da oxidação da gasolina (ácidos carboxílicos) além da presença de ferro.
- Na caracterização por espectroscopia da região do UV/Vis verificou-se a presença das duplas ligações das olefinas e aromáticos.
- As curvas TG/DTG demonstraram que a goma (G2) extraída da câmara de combustão gerada pela gasolina ativada (GASA) apresentou uma estabilidade térmica mais baixa quando comparada às demais gomas.
- É importante os locais de onde foram extraídas as gomas. Aquelas extraídas dos pistões G1 e G4 são mais instáveis termicamente quando comparada às gomas acumuladas nas válvulas de admissão G3.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após ter sido realizado o estudo da caracterização e comportamento térmico das gomas de gasolina depositadas em veículos automotivos, sugere-se as seguintes propostas para trabalhos futuros:

1. Caracterizar as gomas por análise de espectrometria de raios X por energia dispersiva para observar a composição química das gomas e uma microscopia eletrônica de transmissão e de varredura para verificar melhor a superfície e os formatos dos cristalitos.
2. Estudar as gomas dos veículos provenientes de motores com injeção eletrônica.
3. Estudar e comparar as gomas extraídas de motocicletas e automóveis.
4. Comparar as gomas formadas por veículos automotores que circulam frequentemente e outros que trafegam em vez em quando.
5. Realizar o estudo cinético destas gomas e compará-las com as obtidas em laboratório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional do Petróleo; Portaria ANP N° 309/2001, de 27 de dezembro de 2001, *diário Oficial da União*, Brasília, DF, 28 de dezembro de 2001.

ALMEIDA, S. Q., *estudo do efeito da adição de solventes nos parâmetros físico-químicos que caracterizam a qualidade da gasolina automotiva*. Dissertação de mestrado. UNIFACS-2003.

American Society for Testing and Materials, *ASTM D 4052 test method for density and relative density of liquids by digital density meter*. Philadelphia, 2003.

Associação Brasileira de normas técnicas. *Normas brasileiras NBR 14525 combustíveis determinação de goma por evaporação*. Rio de Janeiro, 2003.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Normas Brasileiras NBR 13992 Gasolina Automotiva Determinação do Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)*. Rio de Janeiro, 2003.

ATKINS & JONES, *Química Geral e meio ambiente*, 2 ed. São Paulo: LTC. único, 2006

Bloomfield *How Everything Works; making Physics out of ordinary*. Hoboken, John Wiley, 2007. p. 614-615.

CARDOSO, T. N, Teixeira, L. G., *Gasolina contaminada com ferro: mudanças nas características físico – químicas*, 2° Congresso Brasileiro P&D em Petróleo e Gás , 2003

DAGOTIN, A. P.D., *Estudo da Contaminação da Gasolina com solvente de Borracha*. Trabalho de conclusão de Curso de graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina –UFSC, Florianópolis-SC, 2003.

DANTAS, M.S. G., DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D., D'ornellas V., ALVES J.K.P; COSTA, I. C.C.; RIBEIRO W.G., *Avaliação do comportamento*

Antioxidativo de Novos compostos em Gasolinas Automotivas

Universidade Federal de Minas Gerais UFMG, 27 de fevereiro de 2003.

PERUZZO, F. M., CANTO, E. L. *Química na Abordagem do cotidiano, Química Orgânica*, vol. 3, 2ª ed. Moderna, 2002

PETROBRAS. Disponível em: [_www.br-petrobras.com.br/bus/prod/prod13.html_](http://www.br-petrobras.com.br/bus/prod/prod13.html)
Acessado: 28 jan. 2001.

PIVESSO, P. R.; *Avaliação de Aditivos Químicos na Formação de Goma em Gasolina Automotiva Nacional*; Dissertação Mestrado em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte UFRN, 2004.

SÁ, R. A. B., *Propriedades da Gasolina – centro de desenvolvimento de tecnologia Mecânica (CDTM)*, 2004

SAAVEDRA, A. *Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura*. 2º Iberoamericano sobre Peneira Molecular, São Carlos, 1995.

SHUGAR, G. J. The chemist' Ready refernce Handbook., *Magrawhill Inc. USA*, 1990.

SINFRÔNIO, M.S.F. *Influência da Adição de oxigenados nas propriedades Físico-químicas da Gasolina Tipo A*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba/UFPB, João Pessoa, PB, 2002

SIILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, G. C., *Identificação Espectroscopica de compostos orgânicas* , 4ª ed., Ed. Ganabara Dois, 65 -140, 2000.

SYKES, P., *Guia de mecanismo da química orgânica*, ed. Ao livro técnico S.A., rio de Janeiro, 259, 1969.

SZEKELY, G., Nebuloni, M. and OINASHIRO, M., *Introdução à análise térmica*, apostila . São Paulo, AbQ. 1989

TAKESHITA, V. E. *Adulteração de Gasolina por Adição de solventes Análise*

dos parâmetros físico-químicos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC, Florianópolis, SC, 2006.

TAYLOR, W. F., WALALCE, T. J., Kinetics of deposit formation from hydrocarbon- effect of trace sulfur compounds, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 7 3 198-202, 1968.

TAVARES, M. S. *Estudo da Estabilidade Térmica da Goma produzida por gasolina automotiva*, Dissertação Mestrado em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte UFRN, 2004.

TEIXEIRA L.S. G, Pontes L. A. M. , GUIMARÃES P. R.B. , L.A >M et al., Studies on the Effects of Solvents on the Physicochemical Properties of Automotive Gasoline , *Society of Petroleum Engineers –SPE*, vol 69587, 1-6, 2001

TEIXEIRA L.S. G, et.al. SOUZA J. C., SANTOS H. C. , PONTES L. A. M. , GUIMARÃES P. R.B. , SOBRINHO E..V. , Vianna R. F. The influence of Cu, Fe, Ni, Pb and Zn on gum formation in the Brazilian automotive gasoline, *Fuel Processing Technology* (2006) (prelo).

WIEDMANN, L.S.M., *Curso em qualidade de combustíveis Automotiva cromatografia gasosa e espectrometria de Massa na caracterização da gasolina* 2º Congresso Brasileiro de P&D , Rio de Janeiro, RJ, 2003

WENDLAND T, W. W.; *Thermal Methods of Analysis*, Wiley, New York, 3º ed., 1986.

ZANIER, A.; Thermal oxidative stability of motor gasoline by pressure d.sc. *Fuel Science and Technology Intl*, vol 77, 8 , 865-870, 1998.

ANEXOS

ANEXOS

Anexo A

A. Notas (inseridas no regulamento Técnico ANP n° 005/2001)

(1) De incolor a amarelada se isenta de corante, cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm, com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação;

(2) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no método NBR 7148[90] ou ASTM D 1298[91];

(3) Límpido e isento de impurezas;

(4) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina comum tipo C, deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor (Portaria n° 266, de 21 de junho de 2002, do Ministério da Agricultura, pecuária e de Abastecimento – MAPA);

(5) No intuito de garantir a qualidade e a segurança do produto, a utilização de corantes de origem sintética é permitida, desde que estejam em conformidade com as especificações técnicas estabelecidas no Regulamento Técnico ANP nº 005/2001, e não sejam de origem vegetal ou animal.

Anexo B

B. Os dados cristalográficos do óxido de níquel

Tabela C-1.1. Dados cristalográficos do NiO *.

(JCPDS – ICDD, Ficha 44-1159)

Ângulo de difração (2θ)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa	Plano
74,409	1,2595	14	(1 1 3)
62,912	1,4761	25	(1 0 4)
62,856	1,4773	30	(1 1 0)
43,287	2,0885	100	(0 1 2)
37,25	2,4120	60	(0 0 3)

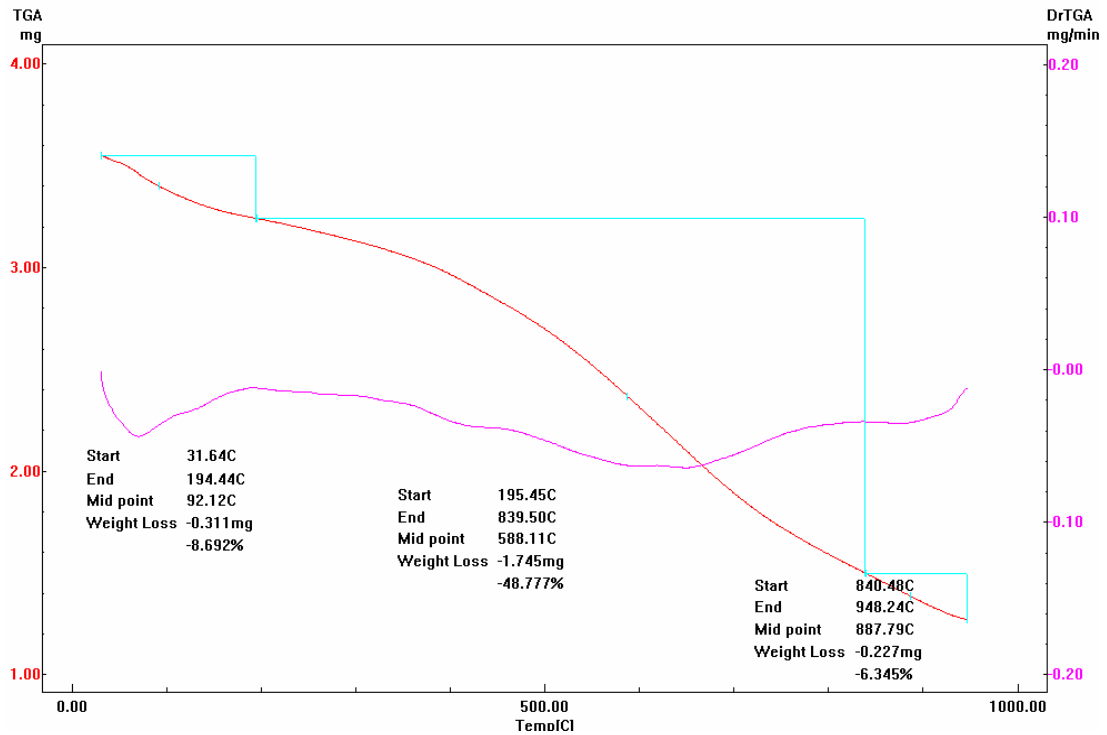
- Sistema Hexagonal, Grupo Espacial R-3m (166)

Ficha N°897047 PDF (óxido de Ferro)

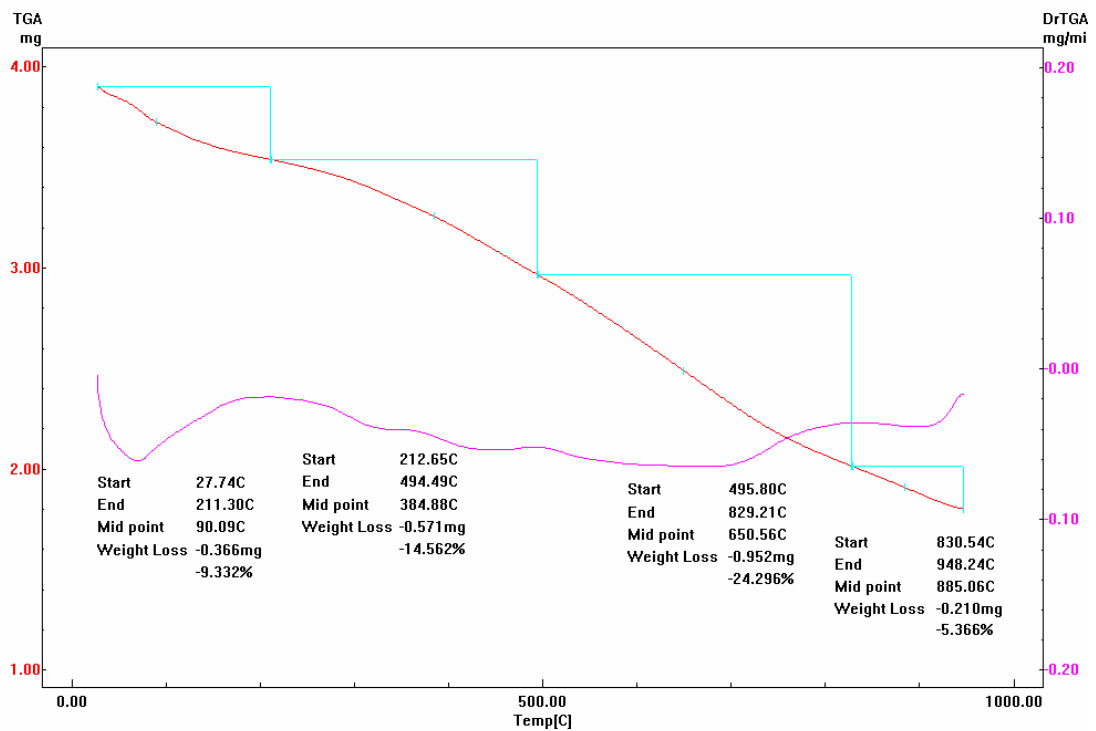
ANEXO C

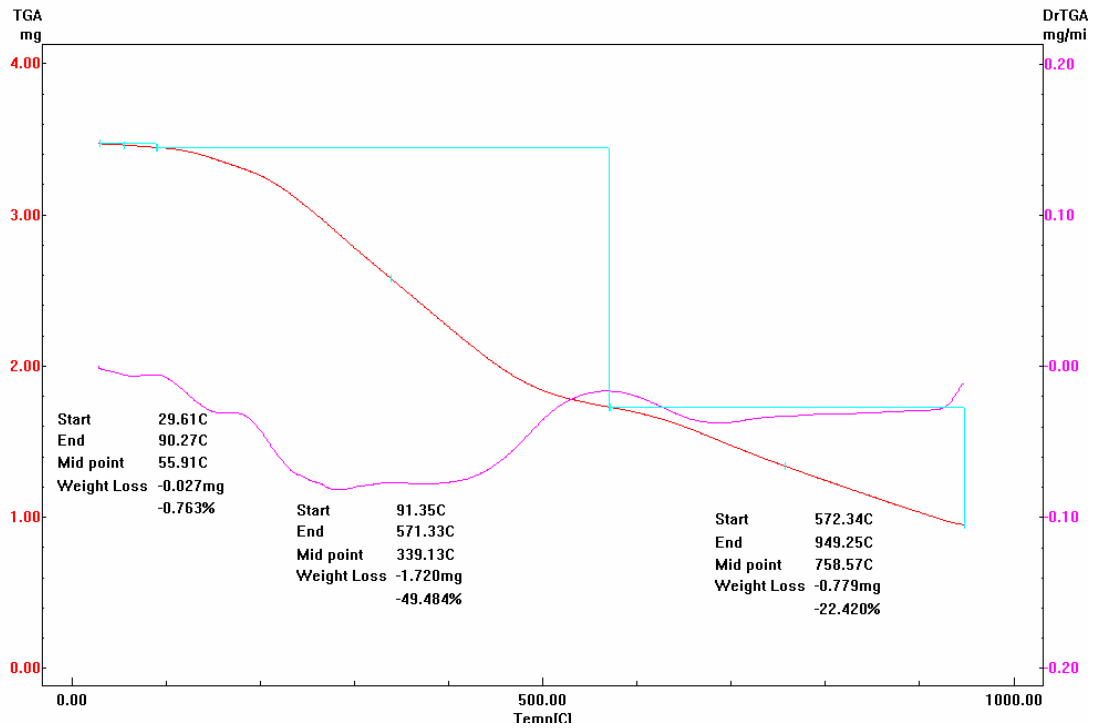
As curvas T.G

Goma (G1) a razão de aquecimento de 15°C/min.

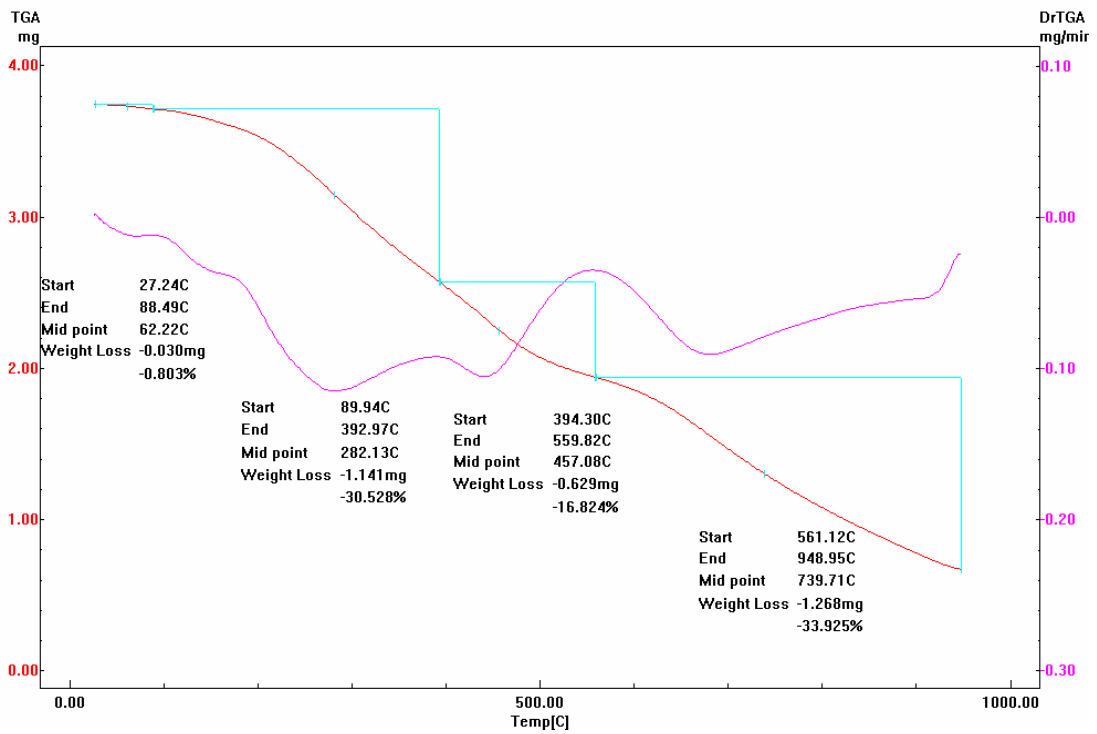


Goma (G1) a razão de aquecimento de 20°C/min.

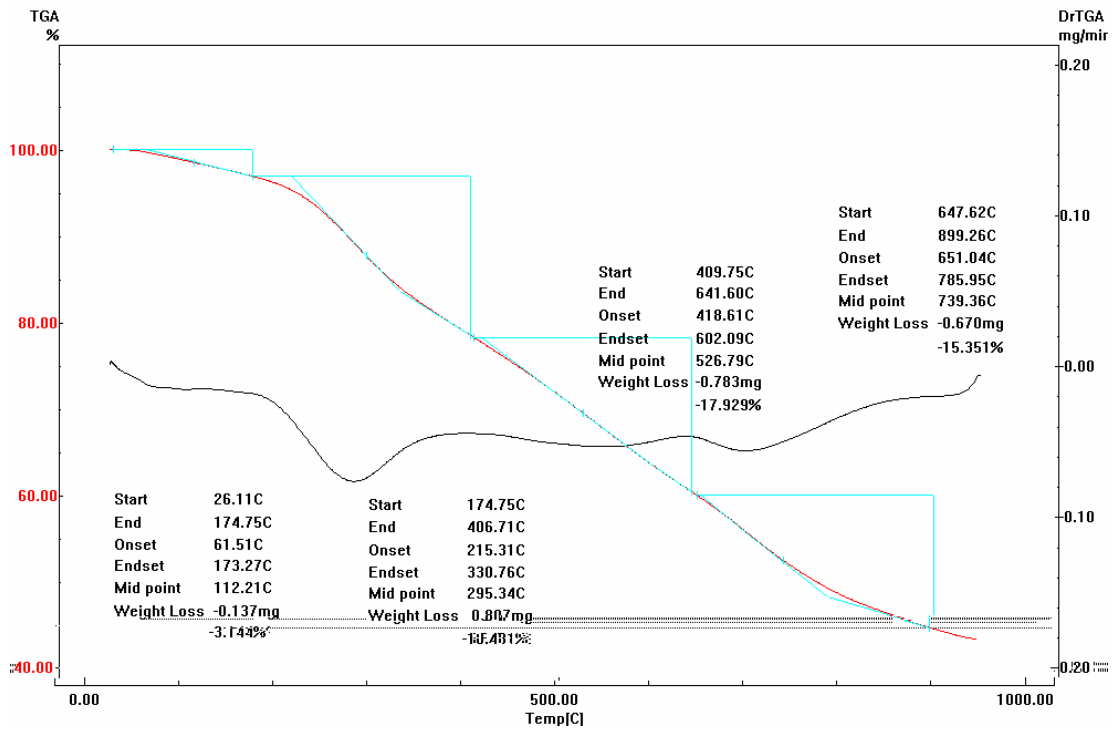




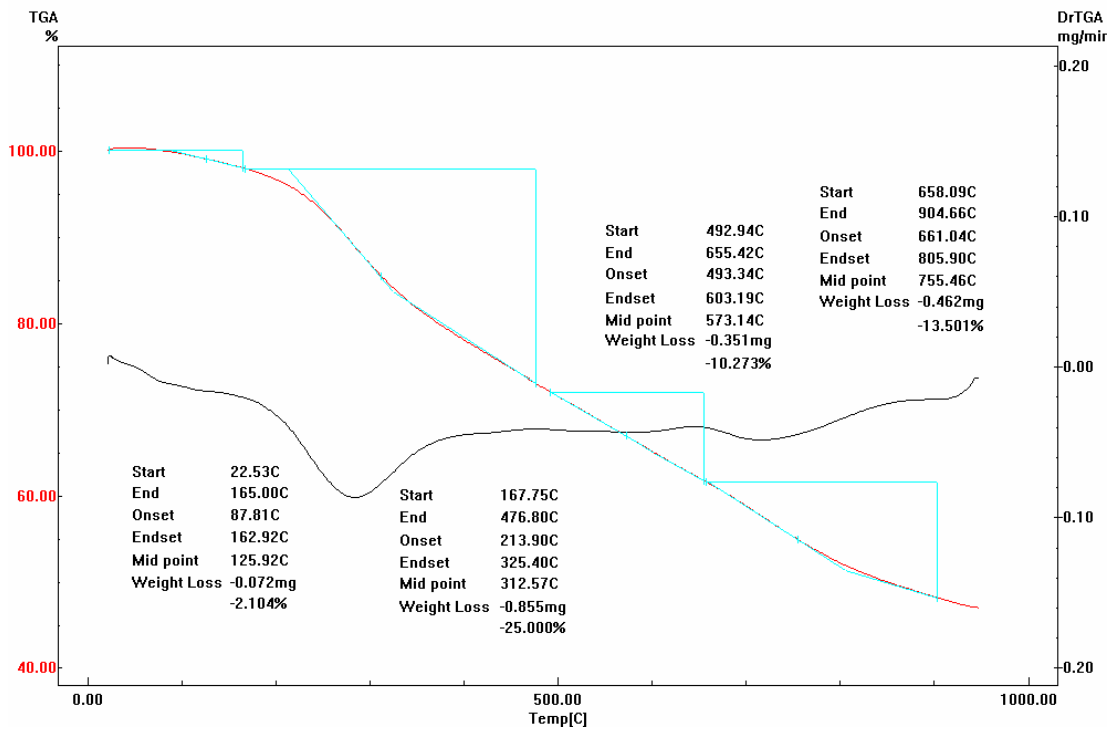
Goma (G2) a razão de aquecimento de 20°C/min



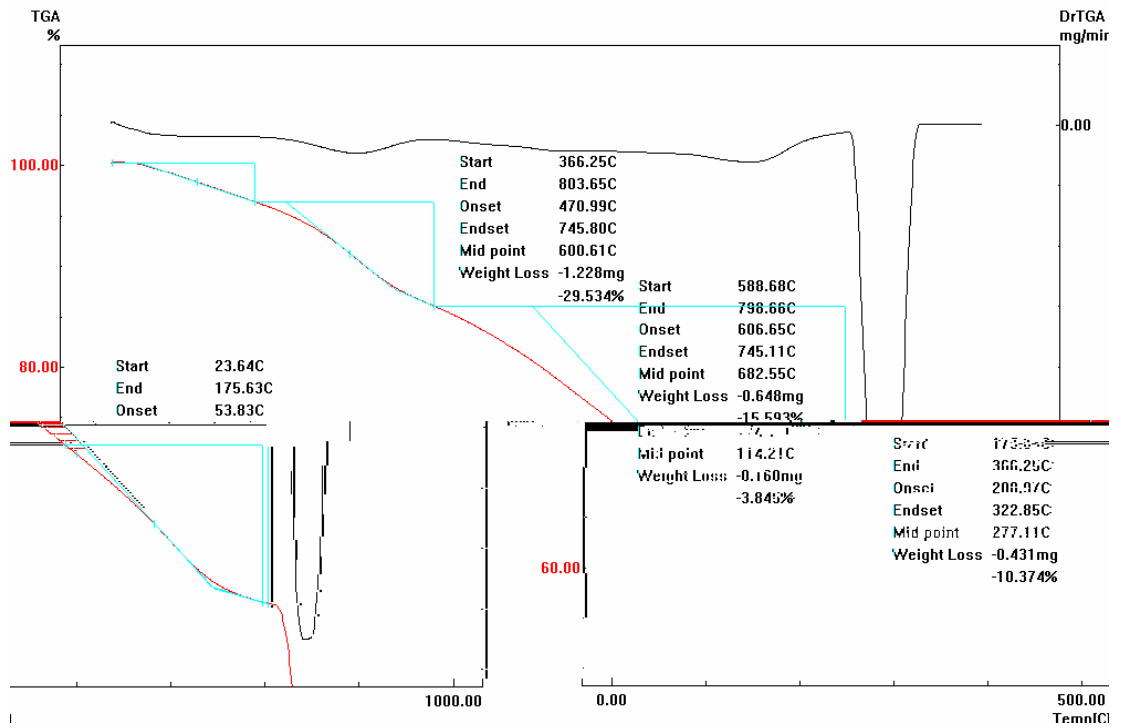
Goma (G3) a razão de aquecimento de 15°C/min



Goma (G3) a razão de aquecimento de 20°C/min



Goma (G4) a razão de aquecimento de 15°C/min



Goma (G4) a razão de aquecimento de 20°C/min

