

## CARACTERIZAÇÃO POR MEIO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS DO RESÍDUO SÓLIDO FORMADO EM MOTOR AUTOMOTIVO À GASOLINA

D. de Mello<sup>1</sup> e W.A. Monteiro<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> GM do Brasil, São Paulo – SP, Brasil(djalma.mello@gm.com)

<sup>2</sup> Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, IPEN-CNEN, São Paulo-SP, Brasil

<sup>3</sup> Centro de Ciências e Humanidades, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo-SP, Brasil

### RESUMO

*As principais causas da formação do resíduo sólido no motor são: alta temperatura que leva a oxidação do óleo; combustível de má qualidade; diluição do óleo por combustível e gases de combustão; óleo de baixa qualidade (recuperado) e a não troca do óleo no motor, apenas adição para acertar o nível. O resíduo é formado pela reação de oxidação e o catalisador deste processo pode ser o calor (acima de 50-60°C). A cada 10°C de aumento na temperatura, dobra-se a oxidação resultando na polimerização do óleo (borra). Assim, torna-se importante caracterizar o resíduo para propor meios de minimização ou eliminação deste. Sabe-se que por técnicas instrumentais de espectrometria de absorção no infravermelho há presença de grupos funcionais. Neste trabalho é utilizada a espectrometria de emissão atômica e a microscopia eletrônica de varredura com microanálise que caracteriza a presença dos metais e identifica presença de elementos químicos no resíduo sólido.*

Palavras-chave: resíduo sólido, microscopia eletrônica EDS, combustível.

### INTRODUÇÃO

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, com odor característico, menos denso que a água (em geral) e com coloração que pode variar desde o incolor ou castanho claro até o preto, passando por verde e marrom. É uma mistura de compostos orgânicos, cujos principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes são compostos orgânicos contendo elementos químicos como nitrogênio, enxofre, oxigênio (chamados genericamente de compostos NOS) e metais, principalmente níquel e vanádio, os quais têm pouca aplicação em seu estado natural. Nas refinarias, a separação destes componentes permite a geração de diversos produtos (mais de 350 tipos) com características distintas, o que traz grande utilidade<sup>(1)</sup>. A destilação é o modo mais comum de se efetuar a primeira fase desta

separação. Outros processos podem vir em seqüência e no final de todos estes processos, os produtos derivados de petróleo são obtidos e comercializados.

De forma resumida, podem-se classificar os produtos do petróleo em: gases de refinaria, gás liquefeito de petróleo, produtos leves, produtos intermediários e produtos pesados. Os gases de refinaria são formados em maioria por metano e etano e, em geral, consumido nas próprias refinarias em função de sua dificuldade de armazenagem (é bastante similar ao gás natural). Gás liquefeito de petróleo (GLP) é formado em sua maioria por propano e butano; como pode ser facilmente armazenado, por se liquefazer a baixas pressões (15 kgf/cm<sup>2</sup>), geralmente é envazado e vendido para uso domiciliar.

Produtos leves são considerados a gasolina, querosene e nafta. Produtos intermediários são considerados o óleo diesel e alguns óleos lubrificantes. Produtos pesados são considerados óleos comestíveis e alguns lubrificantes, parafina, asfalto, coque e vaselina<sup>(2)</sup>.

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Esses hidrocarbonetos são, em geral, mais “leves” do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (isômeros de 4 a 12 átomos de carbono). Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, nitrogênio e metais, todos eles em baixas concentrações. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 40 a 220°C. A gasolina básica (sem oxigenados) possui uma composição complexa.<sup>(3)</sup>

Os tipos de gasolina são atualmente especificados pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) e indica cinco tipos de gasolina para automóveis, sendo estas: Tipo A, Tipo A *Premium*, Tipo C, Tipo C *Premium* e Tipo C *Podium* (nome comercial)<sup>(4,5)</sup>.

A gasolina Tipo A é produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras antes da adição do etanol anidro. Esta gasolina constitui-se basicamente de uma mistura de naftas numa proporção tal que enquadre o produto na especificação prevista. Este produto é a base da gasolina disponível nos postos revendedores. A gasolina Tipo A *Premium* é a gasolina que apresenta uma formulação especial. Ela é obtida a partir da mistura de naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, alquilada e

reformada) e que fornecem ao produto maior resistência a detonação, do que aquela fornecida pela gasolina Tipo C comum. Esta gasolina é entregue diretamente às companhias distribuidoras e constitui a base da gasolina 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, entre outras. 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 24 a 26 % em volume, conforme prevê a legislação atual (Resolução 35 do CIMA - Conselho Interministerial do Açúcar e Álcool, de 2006). Esta gasolina apresenta uma octanagem no mínimo igual a 80 (MON).

Gasolina Tipo C *Premium* é a gasolina elaborada pela adição de 24 a 26 % de álcool anidro à gasolina Tipo A *Premium*. Essa gasolina foi desenvolvida com o objetivo principal em 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 Tipo C comum são: maior IAD (gasolina Tipo C *Premium*: 91 mínimo; gasolina Tipo C comum: 87 em média) e menor teor de enxofre (gasolina Tipo C *Premium*: 0,10 % máximo; gasolina Tipo C comum: 0,20 % máximo).

A gasolina *Premium* já existe há muito tempo nos países da Europa e nos Estados Unidos. Nesses países a disponibilização pela indústria automobilística de veículos com motores de alto desempenho exige um combustível de maior desempenho, antidetonante e que possibilite atingir potência máxima prevista em seus projetos. A característica antidetonante da gasolina *Premium* produzida pela Petrobrás no Brasil apresenta um desempenho no mesmo nível daquela existente na Europa e nos Estados Unidos. O que basicamente, diferencia a gasolina brasileira da gasolina existente nesses países é o produto oxigenado utilizado na mistura; enquanto lá utilizam MTBE (Metil, Terc-Butil-Éter), no Brasil utiliza-se o etanol anidro, tanto na gasolina *Premium* quanto na gasolina comum. As companhias

distribuidoras adicionam a uma parte da gasolina Tipo A, comum ou *Premium*, além do álcool etílico, produtos (aditivos) que conferem à gasolina características especiais. Nesse caso, a gasolina comum passa a ser comercializada como gasolina aditivada. A gasolina *Premium*, quando aditivada continua a ser denominada como gasolina *Premium*.

O aditivo multifuncional adicionado na gasolina possui, entre outras, características detergentes e dispersantes e tem a finalidade de melhorar o desempenho do produto. Testes efetuados em motores com a gasolina aditivada da Petrobrás distribuidora demonstraram que o aditivo contribui para minimizar a formação de depósitos nos bicos injetores, assim como no coletor e hastes das válvulas de admissão. A gasolina aditivada recebe um corante que lhe confere uma cor distinta daquela apresentada pela gasolina comum (a gasolina aditivada Br-SUPRA apresenta cor verde).

Lançada em 2002, a gasolina Petrobrás *Podium* é classificada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) como gasolina Tipo Premium, com características diferenciadas: octanagem de 95 unidades (IAD - Índice Antidetonante), menor teor de enxofre (30 mg/L) e composição especial que evita acúmulo de depósitos no motor. Pela maior octanagem, esta gasolina permite que os veículos obtenham um melhor desempenho, principalmente nas retomadas de velocidade. Seu baixo teor de enxofre faz com que se torne uma gasolina de menor impacto ambiental. Além dessas vantagens, em razão de sua formulação especial, a gasolina *Podium* também reduz o acúmulo de depósitos nos motores, possibilitando intervalos maiores entre as manutenções, e possui maior capacidade de resistir à oxidação quando comparada às gasolinas comum, aditivada e *Premium*.

Pode ser utilizada em qualquer veículo movido à gasolina ressaltando-se que o benefício de melhor desempenho, é percebido em veículos com alta taxa de compressão (a partir de 10:1) e que, em qualquer motor, a gasolina *Podium* proporciona menor emissão de fases poluentes e nenhum efeito negativo. À exemplo das demais gasolinas automotivas comercializadas no país recebe a adição de álcool anidro, na proporção determinada pela legislação vigente. Considerando que o álcool anidro está recebendo um corante de cor laranja, desde 06/01/06, a gasolina *Podium* que antes era incolor, passa a ser levemente alaranjada.

Além destes tipos básicos, existe a gasolina padrão que é uma gasolina especialmente produzida para uso na indústria automobilística, nos ensaios de avaliação do consumo e das emissões de poluentes como gases de escapamento e hidrocarbonetos (emissões evaporativas), dos veículos por ela produzidos. A gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos definidos de qualidade, tais requisitos visam garantir que o produto apresente condições de atender a todas as exigências dos motores e permitir que a emissão de poluentes seja mantida em níveis aceitáveis<sup>(6,7)</sup>.

As características de qualidade da gasolina e seus valores limites, são aqueles que constam no quadro de especificações definido pela ANP. As principais características na especificação da gasolina são: aspecto, cor, teor de enxofre, destilação, pressão de vapor (RVP *Reid Vapor Pressure*) e número de octano (octanagem)<sup>(8)</sup>.

Os aditivos são produtos químicos solúveis na gasolina que são misturados para realçar determinadas características de desempenho ou para fornecer as características não inerentes na gasolina. Sendo estes: antioxidantes, anticorrosivos, desativadores de metais, demulsificadores, compostos antidetonantes, anticongelamento, corantes, detergentes/dispersantes e *drag reducers* <sup>(9,10)</sup>.

As principais causas do resíduo (*borra*) no motor são: a alta temperatura que leva a oxidação do óleo; combustível de má qualidade; diluição do óleo por combustível e gases de combustão; óleo de baixa qualidade (recuperado) e a não troca do óleo no motor, apenas adição para acertar o nível. O resíduo é formado por meio de reação de oxidação e o catalisador deste processo pode também ser o calor. Acima de 50-60°C, a cada 10°C de aumento na temperatura, dobra a oxidação, isto resulta na polimerização (*borra*) do óleo (insaturação na cadeia carbônica do óleo – peróxidos orgânicos).

São estudadas, pelas técnicas de espectrometria de absorção no infravermelho, espectrometria de emissão atômica, microscopia eletrônica de varredura e microanálise eletrônica com espectro de energia dispersiva (MEV-EDS), respectivamente, a presença de grupos funcionais, presença de metais e não metais e caracterização da microestrutura no resíduo (*borra*) presente no motor automotivo à gasolina. A presença deste resíduo prejudica a funcionabilidade do motor, sendo as principais causas de sua formação: a alta

temperatura que leva a oxidação do óleo; combustível de má qualidade; diluição do óleo por combustível e gases de combustão; óleo de baixa qualidade (recuperado) e a não troca do óleo no motor e sim, apenas adição para acertar o nível do mesmo.

Cabe ressaltar que por meio destas técnicas analíticas é possível distinguir o resíduo (*borra*) proveniente do óleo no motor, do resíduo oriundo de combustível de má qualidade. São estudadas também as relações entre as espécies presentes no resíduo (*borra*) com intuito de efetuar mudanças no processo, ou mesmo adicionar algum aditivo para evitar ou mesmo minimizar tal formação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Serão estudadas por meio de técnicas analíticas as espécies presentes no resíduo (depósito) em motor automotivo à gasolina. Estas técnicas são: espectrometria de absorção no infravermelho, com o intuito de verificar os grupos funcionais existentes; espectrometria de emissão atômica, visando caracterizar a presença de metais bem como não metais; e a microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de caracterizar a microestrutura bem como microanálise eletrônica elementar. Após a obtenção dos resultados, estudos serão efetuados com o intuito de verificar se tal resíduo é proveniente do óleo no motor, ou mesmo da gasolina de má qualidade.

Inicialmente foram obtidas amostras de resíduos (depósitos), retirados do motor à gasolina; estes foram retirados do cilindro do motor, da válvula de admissão e do sistema de injeção de combustível (bico injetor). A presença do resíduo, principalmente na válvula de admissão é o que causa maior incômodo para o consumidor e danos para o motor, como desgaste e durabilidade. No total foram realizadas análises em 30 motores, nas quais os resíduos foram caracterizados pelas técnicas descritas.

### 1. PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para esta análise o resíduo foi mergulhado em solução de acetona P.A., com o intuito de remover a graxa ou óleo presente. Em seguida a mesma foi seca e levada para a identificação da partícula e composição do resíduo.

## 2. PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

Para esta análise o resíduo foi transferido para um balão de fundo redondo de 250mL, adicionou-se 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% em volume e 0,2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. O balão foi colocado numa manta de aquecimento até a solução entrar em ebulição. Após esse processo adicionaram-se alíquotas de 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% em volume, sempre após o resfriamento para oxidar todo material orgânico até digestão total da amostra. Em seguida, transferiu-se a solução para o balão volumétrico de 100 mL completou-se o volume e levou-se para análise.

## 3. PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER

Para esta análise o resíduo foi colocado sobre pastilhas de KBr, com auxílio de uma espátula, até a obtenção de espessura fina (2mm). As pastilhas obtidas foram inseridas no compartimento de leitura do espectrofotômetro de infravermelho. O KBr foi previamente dessecado em estufa à 120°C até peso constante e triturado em almofariz de ágata. Posteriormente foram colocados 100 mg de KBr no pastilhador seguido de compressão em prensa hidráulica com pressão de 10 toneladas por 2 minutos, para obtenção de pastilhas finas e transparentes.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico da Merck e Aldrich. Prensa hidráulica Perkin Elmer, modelo 4037. Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo 60508. Espectrofotômetro de emissão por plasma acoplado indutivamente Varian, modelo 1275.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, Figuras 1 e 2, têm-se as análises efetuadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, mapeamento de cores e também o espectro de energia dispersiva para algumas das análises efetuadas.

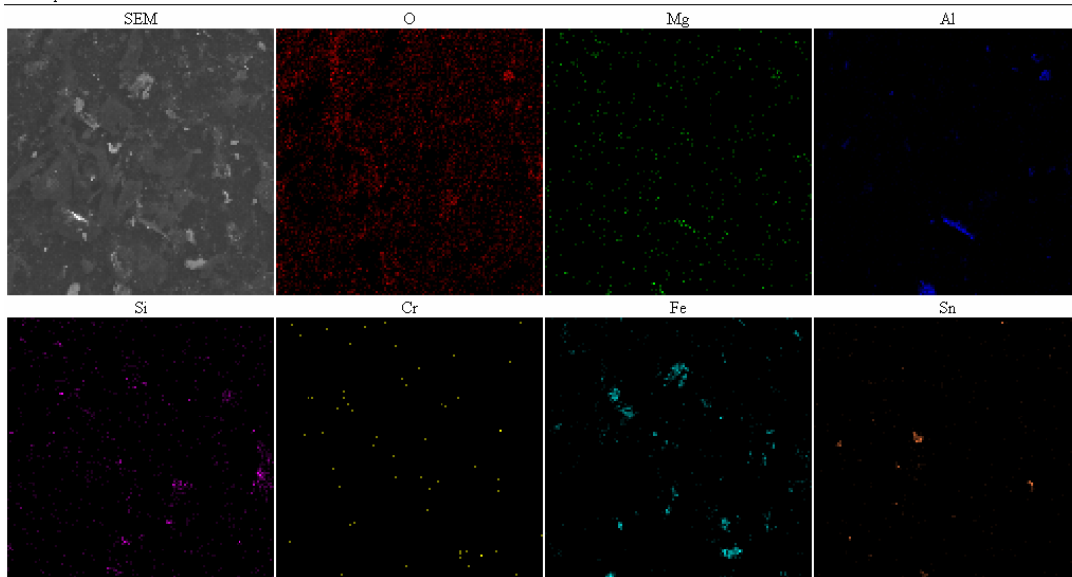


Figura 1 – Análise do resíduo por Microscopia Eletrônica de Varredura– Mapeamento de Elementos por Cores.

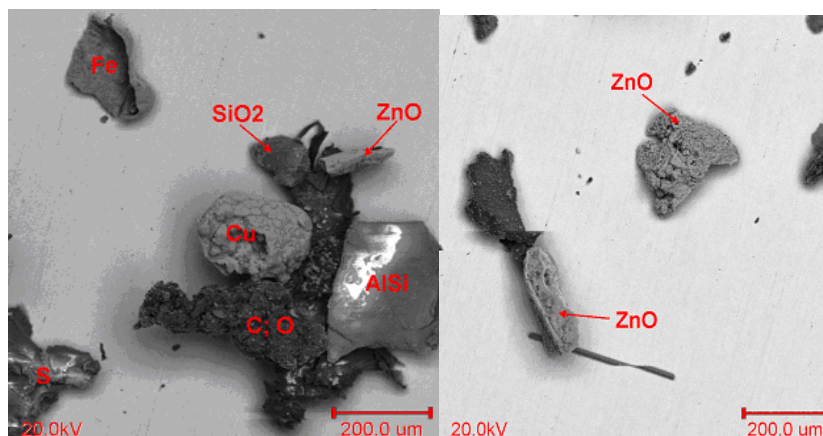


Figura 2 – Análise do resíduo por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Estas duas técnicas acopladas permitem identificar a partícula, bem como o composto presente, como, por exemplo, na Figura 2, partícula de ferro e composto de carbono, enxofre, com partículas de alumínio, silício, ferro e zinco.

Pela técnica de espectrofotometria de emissão por plasma acoplado indutivamente notou-se a presença dos elementos descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Elementos encontrados em 10 amostras de resíduos analisadas.

Elemento Encontrado	Porcentagem (%)
Al	0,04
Ca	0,02
K	0,16
Mg	0,03
Na	17,5
S	0,19
Si	0,05
Zn	0,07
Fe	0,02
Cu	0,01

As amostras se referem aos resíduos retirados do cilindro do motor, da válvula de admissão e do sistema de injeção de combustível (bico injetor). Nota-se que dentre os elementos encontrados destaca-se a presença sódio caracterizando como sendo proveniente de combustíveis de má qualidade. Os demais elementos se encontram em porcentagem dentro dos padrões estabelecidos pela agência nacional do petróleo. A técnica de espectrofotometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier para caracterização dos grupos funcionais foi também utilizada na qual a presença de substâncias nitrogenadas, aminas indica que o resíduo tem origem pela presença de óleo do motor.

## CONCLUSÕES

A técnica de espectrofotometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier indicou a presença de várias espécies orgânicas, sendo estas: do grupo amina, poliisobutilenoamina e poliaminas de alta massa molecular, amida, isobutilenoimida e hidroxila. A presença de compostos nitrogenados, aminas e amida, são constituintes do aditivo detergente e dispersante utilizado pelos distribuidores de gasolina. A hidroxila é proveniente do álcool etílico anidro combustível misturado a gasolina.

Ambas as técnicas de espectrofotometria de emissão e a microscopia eletrônica de varredura indicaram a presença dos metais: ferro, alumínio, cobre, zinco, sódio, potássio, cálcio e magnésio; e não metais, enxofre e silício. A presença de metais alcalinos: sódio e potássio, caracteriza adulteração do combustível por água contaminada por estes metais. Os metais alcalinos terrosos, cálcio e magnésio, caracterizam a presença de óleo de motor no resíduo (borra)

por serem componentes da formulação do óleo com a propriedade de manter uma reserva alcalina no mesmo. A presença dos metais, ferro, alumínio e cobre caracteriza desgaste causado por deficiência de lubrificação, bem como adulteração da gasolina pela presença elevada de álcool e água. A presença de zinco na composição do resíduo indica a existência de óleo de motor, que é um aditivo anti-desgaste de composição organometálico, sendo este o dialquilditilfosfato de zinco.

A partir destes estudos e somados a adulteração de álcool combustível, foi desenvolvido e patenteado um aditivo com função detergente e dispersante para manter o sistema de alimentação, a câmara de combustão e válvula de admissão sem a presença de resíduo.

#### AGRADECIMENTOS

A General Motors do Brasil (GMB) e ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN).

#### REFERÊNCIAS

1. CAMPOS, A.C.; LEONTSIINIS, E.; **Petróleo & Derivados** – Obtenção – Especificações - Requisitos de Desempenho, Ed. Técnica Ltda: Rio de Janeiro, 1990.
2. <http://www.petrobras.com.br>, acessado em 20/04/2006.
3. CATALUÑA, R.; SILVA, R.; **Quim. Nova**, 29, 580-585, 2006.
4. <http://www.br.com.br>, acessado em 02/05/2006.
5. AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the A.O.C.S.** Champaign: A.O.C.S., 1998.
6. GUIBET, J. FAURE-BIRCHEM, E.; **Fuels and Engines**, ED. Technip: Paris, 1999.
7. ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Regulamento Técnico no. 04/2004.
8. <http://www.anp.gov.br>, acessado em 09/05/2006
9. HEYWOOD, J.B.; **Internal Combustion Engine Fundamentals**, McGraw-Hill: New York, 1988.
10. WAUQUIER, J. P. **Petroleum Refining Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets**, Editions Technip, 1995.

## TITLE

### **CHARACTERIZATION OF SOLID DEPOSIT FORMED IN AUTOMOTIVE GASOLINE ENGINE BY THE ANALYTICAL TECHNIQUES**

## ABSTRACT

The main issues for solid deposit in engine are: high temperature that causes oil oxidation, bad quality fuel, dilution by fuel and combustion gases, low engine oil quality (recouped) and the engine oil not changed, but only added up to the level required. The deposit is formed as a reaction to oxidation and the heat (above 50-60°C) can catalyze the process. At every 10°C of increase in temperature, oxidation will be doubled, that will result in oil polymerization. Therefore, it's important to defines the deposit so as to minimizes or eliminate it. It is known that by means of infrared absorption spectrometry functional groups. It's used atomic emission spectrometry that defines the metals content and electronic microscopic EDS, with microanalysis, that define the microstructure and identify the chemical elements in solid deposits.

**KEYWORDS:** solid deposit, electronic microscopic EDS.