

Monografia de Graduação

Avaliação da Solubilidade de Novo Antioxidante em Sistemas Microemulsionados

Indira Carla Carlos da Costa

Natal, fevereiro de 2007

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis-ANP, que através da comissão gestora PRH14 contribuiu financeiramente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	8
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1- GASOLINA	9
2.1.1- Aspectos gerais	9
2.1.2- Octanagem da gasolina	11
2.1.3- Métodos de obtenção da gasolina brasileira.....	13
2.1.3.1- Craqueamento	14
2.1.3.2- Hidrocraqueamento	15
2.1.3.3- Alquilação	15
2.1.3.4- Reforma	15
3.1.4- Oxidação da gasolina	15
2.2- ANTIOXIDANTES.....	18
2.2.1- Considerações gerais.....	18
3.2.2- Antioxidantes comerciais.....	19
2.2.3- β -naftol.....	20
2.2.3.1- Aspectos gerais.....	20
2.2.3.2- Aplicações do β -naftol.....	21
2.2.4- Microemulsão	21
2.2.4.1- Tensoativos.....	21
2.2.4.1.1- Propriedades dos tensoativos	23
2.2.4.1.2- Balanço Hidrófilo-Lipófilo (HBL).....	25
2.2.4.2- Estrutura das microemulsões.....	26
2.2.4.3- Classificação de Winsor	28
2.2.5- Medidas de estabilidade na estocagem	29
2.2.5.1- Método da Goma Lavada e Não Lavada (ASTM D381)	29

3- METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	29
3.1- MICROEMULSÃO	30
3.2- METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM	31
3.3- METODOLOGIA DE ANÁLISE	31
3.3.1- Goma lavada (ASTM D381)	31
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1- GOMA LAVADA	32
5- CONCLUSÃO	34
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

Lista de Figuras:

Figura 01: Motor à explosão.

Figura 02: Esquema de funcionamento do motor de explosão a quatro tempos

Figura 03.A: isoctano (2,2,4-trimetil-pentano).

Figura 03.B: n-heptano.

Figura 04: Esquematização da reação de formação de goma.

Figura 05: Butil Hidroxi Tolueno (BHT).

Figura 06: Para-fenilenodiamina.

Figura 07.A: Estrutura química do β -naftol.

Figura 07.B: Estrutura química do β -naftol.

Figura 08: Representação esquemática de uma molécula tensoativa.

Figura 09: Representação esquemática dos tipos de tensoativos.

Figura 10: Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.

Figura 11: Representação esquemática de micelas diretas e inversas.

Figura 12: Diferentes estruturas micelares formadas pelos tensoativos: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas ou lamelar, (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica.

Figura 13: Representação esquemática de atividades de moléculas anfífilas.

Figura 14: Escala de Griffin.

Figura 15: Estrutura de uma microgotícula direta de uma microemulsão.

Figura 16: Estrutura de uma microgotícula inversa de uma microemulsão.

Figura 17: Representação do modelo de uma gotícula de microemulsão.

Figura 18: Sistema de Winsor.

Figura 19: Representação esquemática do processo da solubilização do antioxidante na gasolina.

Figura 20: Representação esquemática da realização do ensaio de goma lavada.

Lista de Tabelas

Tabela 01: Composição elementar do petróleo.

Tabela 02: Constituintes básicos do petróleo em função das faixas de temperatura.

Tabela 03: Reação em cadeia no processo de oxidação.

Tabela 04: Resultados referentes ao estudo do comportamento antioxidativo das amostras de gasolina durante a estocagem de a 43°C por 24 semanas.

1- Introdução

Durante o período de estocagem a gasolina sofre uma degradação natural, comumente denominada de oxidação; a 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; De La Puente & Sedran, 2004). Além da composição, o contato com o oxigênio do ar, a temperatura e a exposição à luz também interferem no fenômeno da oxidação (Owen & Coley, 1995).

O principal produto de oxidação da gasolina é a goma, substância que normalmente está dissolvida no combustível, mas que quando este é totalmente evaporado, permanece nas superfícies como uma resina aderente e insolúvel. Segundo D'Ornellas (1996), este fenômeno evaporativo ocorre diversas vezes no sistema de combustível dos motores, propiciando as condições para o acúmulo deste material, que pode acarretar desde problemas de regulação dos motores até aprisionamento da haste das válvulas de admissão.

A partir da década de 1970 foram intensificados os esforços, em todo o mundo, para diminuir a poluição causada pelos gases de escape dos veículos. As entidades governamentais de proteção ao meio ambiente estabeleceram limites para emissão dos principais poluentes: o CO (monóxido de carbono), os HCs (hidrocarbonetos não queimados) e os NOx (óxidos de nitrogênio). Esses limites, cada vez mais severos, obrigaram os fabricantes de veículos a aprimorarem os projetos de seus motores e a lançarem mão de dispositivos especiais, os conversores catalíticos, para reduzir os poluentes. Como consequência, houve também a eliminação de derivados do chumbo da gasolina uma vez que esse metal envenena os catalisadores utilizados, além de ser um poluente que causa sérios danos à saúde humana (Pontes, 2002).

Várias medidas vêm sendo tomadas a fim de limitar o fenômeno de oxidação durante as fases de processamento e armazenagem desses produtos. Uma dessas medidas é a adição de compostos antioxidantes, capazes de diminuir a formação de depósitos automotivos conhecidos como goma. Os aditivos possuem, em sua composição química: compostos antioxidantes, antidetonantes, detergentes, melhoradores de lubrificidade, dentre outros.

Os aditivos que serão estudados fazem parte da classe dos antioxidantes, esses aditivos têm como finalidade retardar a reação do material orgânico com o oxigênio atmosférico. Tal reação pode causar a degradação das propriedades mecânica, físico-química e elétrica dos óleos, desenvolvimento de precipitados insolúveis, onde, a necessidade do seu uso, depende da composição química dos substratos e das condições de exposição.

Os agentes antioxidantes funcionam como retardadores do processo oxidativo que leva à formação de goma, razão pela qual estes compostos são destacados na formulação de aditivos.

Os antioxidantes comerciais são importados e isto significa um custo alto na produção de gasolina, com um preço médio de US\$ 5 por quilo. Além disto, os antioxidantes utilizados atualmente não estão satisfazendo as especificações da gasolina brasileira que admite no máximo 5mg de goma lavada para

uma alíquota de 100mL de gasolina. Por isto, a obtenção de compostos capazes de inibir quimicamente o processo oxidativo da gasolina, economicamente viável, é objeto de estudos que vêm sendo desenvolvidos atualmente.

Devido suas propriedades peculiares, os produtos derivados do β -naftol têm sido alvo de estudo por sua composição química apresentar características antioxidantes, as quais são de grande interesse econômico. Apesar dessa sua característica, os produtos derivados do β -naftol não chegam a ser solúveis em gasolina. Dessa forma, o interesse em utiliza-los na formulação de gasolina, motivam novos estudos com o propósito de solubilizá-los, a fim de melhorar a eficiência antioxidativa dos novos aditivos aplicados a lubrificantes.

Tais fatores e o interesse de utilizar esse novo produto como antioxidante em gasolina, motivaram novos estudos para solubilizá-lo por meio de microemulsão. Para efeito comparativo também foi avaliado o comportamento antioxidativo do novo produto não-microemulsionado; para solubilizá-lo resolveu-se utilizar o etanol (reagente obrigatoriamente adicionado à gasolina).

Este estudo tem por finalidade obter novos aditivos aplicados a gasolinas.

2- Revisão Bibliográfica

2.1- Gasolina

2.1.1- Aspectos gerais

O petróleo bruto é uma complexa mistura líquida de compostos orgânicos e inorgânicos em que predominam os hidrocarbonetos, desde os alcanos mais simples até os aromáticos mais complexos.

Os hidrocarbonetos formam cerca de 80% de sua composição. Complexos organometálicos e sais de ácidos orgânicos respondem pela constituição em elementos orgânicos. Gás sulfídrico (H_2S) e enxofre elementar respondem pela maior parte de sua constituição em elementos inorgânicos. Geralmente, gases e água também acompanham o petróleo bruto.

A composição elementar média do petróleo é estabelecida da seguinte forma (Tabela 01):

Tabela 01: Composição elementar do petróleo

Elemento	Percentagem em peso (%)
Carbono	83,9 a 86,8
Hidrogênio	11,4 a 14,0
Enxofre	0,06 a 9,00
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,50

Metais (Fé, Ni, V, etc.)	0,30
--------------------------	------

Os tipos de hidrocarbonetos presentes ou originários do petróleo são agrupados da seguinte forma:



Uma forma simples de separar os constituintes básicos do petróleo é promover uma destilação da amostra. Com isso, obtêm-se curvas de destilação características, que são gráficos de temperatura *versus* volume percentual de material evaporado. Determinam-se, assim, os tipos de hidrocarbonetos presentes na amostra analisada, em função das faixas de temperatura dos materiais destilados. A amostra poderá então ser classificada em termos de cortes ou frações. Por exemplo, podemos ter (Tabela 02):

Tabela 02: Constituintes básicos do petróleo em função das faixas de temperatura.

Temperatura (°C)	Porcentagem em peso (%)
< 33	Butanos e inferiores
33 – 105	Gasolina
105 – 158	Nafta
158 – 233	Querosene
233 – 427	Gasóleo
> 427	Resíduo

As operações de separação mais comumente empregadas são destilação (primeiro passo na produção de petróleo), absorção, adsorção, filtração e extração. Devido o baixo ponto de ebulição da gasolina, querosene e óleo combustível, eles são separados inicialmente.

Até o fim do século XIX, quando o petróleo era usado basicamente para iluminação e ainda não haviam sido desenvolvidos os motores à explosão, a gasolina, considerada um explosivo perigoso, era descartada. A partir da segunda década do século XX, a volatilidade da gasolina passou a ser considerada como uma propriedade importante, já que o combustível é utilizado em seu estado vaporizado e não líquido (Gilks, 1964).

A gasolina é um líquido volátil, inflamável, constituído por uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos e pode ser obtida através da destilação do petróleo (CEPETRO, 2004). Porém, a crescente demanda mundial de combustível, devido ao surgimento do motor à explosão, promoveu o desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas para se obter um maior rendimento na produção. Passaram a ser empregados então processos como o craqueamento, alquilação e polimerização (Owen & Coley, 1995). Atualmente, mais de 50% da gasolina comercializada é produzida por esses métodos.

A gasolina é um produto intermediário do petróleo, na faixa de hidrocarbonetos contendo de 5 a 20 átomos de carbono. Existem, distribuídos ao longo desta faixa, compostos diversos, como as olefinas, aromáticos e nitrogenados, que introduzem um certo grau de instabilidade ao produto. Esta instabilidade molecular é responsável pelo início do processo de oxidação, que começa logo após a sua produção, tendo sua continuidade ao longo de todo período de estocagem.

Como subprodutos destas reações de oxidação, surgem os ácidos e polímeros de mais alto peso molecular, as gomas. Apesar das técnicas modernas, não é fácil produzir uma gasolina com elevada octanagem e que queime sem deixar resíduo.

A gasolina natural não contém olefinas e o problema da formação de goma normalmente não ocorre. Mas sabe-se que atualmente a maior parte da gasolina do tipo comum consumida no Brasil é produzida a partir da nafta craqueada (nafta de FCC) sem hidrotreamento e da nafta de destilação (nafta DD). A participação de nafta de coqueamento retardado (nafta CR) é bem restrita e recebe tratamento antes de ser incorporada ao *pool*. Estes processos, realizados em condições severas de temperatura e/ou pressão, fazem com que seja observado no final uma grande quantidade de compostos olefínicos.

2.1.2- Octanagem da gasolina

Segundo Pontes (2002), a composição da gasolina sofreu novas alterações, já que era necessário, manter a octanagem elevada sem utilizar CTE (chumbotetraetila) ou CTM (chumbotetrametila). Novos aditivos surgiram, tais como o MTBE (metilterciáriobutil éter) e o ETBE (etilterciáriobutil éter), entre outros. O teor de aromáticos e de olefinas também aumentou. No Brasil foi desenvolvida uma tecnologia própria com a adição de etanol anidro à gasolina. O etanol elimina a necessidade do uso do chumbo, disponibiliza moléculas de oxigênio que melhoram a queima dos hidrocarbonetos e mantém a octanagem do combustível composto.

Os motores à explosão (Figura 01) realizam trabalho queimando uma mistura de vapor de gasolina e ar dentro de um cilindro. A produção do movimento começa pela queima de combustível nas câmaras de combustão. Essas câmaras contêm um cilindro, duas válvulas (uma de admissão e outra de escape) e uma vela de ignição. O pistão que se move no interior do cilindro é acoplado a biela que se articula com o virabrequim. O virabrequim ao girar faz com que o movimento chegue às rodas através do sistema de transmissão do carro.

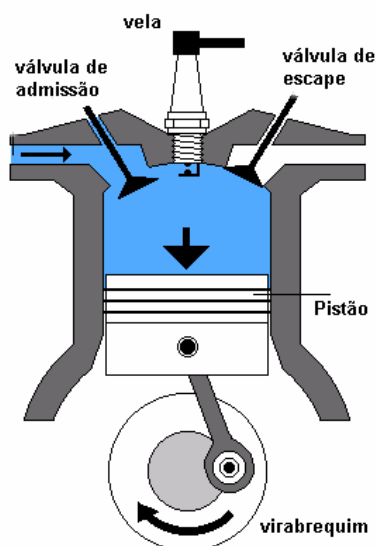


Figura 01: Motor à explosão.

O motor tem um ciclo composto pelos seguintes tempos:

- *Admissão ou aspiração* – A válvula de admissão se abre e uma mistura de combustível e ar é injetada no cilindro através da válvula de admissão enquanto o virabrequim, que gira, empurra o pistão para baixo.
- *Compressão* – A válvula de admissão se fecha; a mistura é comprimida à medida que o pistão se eleva e, antes que este chegue à parte superior, a vela se ascende.
- *Combustão ou explosão* – A faísca elétrica produzida pela vela causa a explosão. Os gases quentes que se expandem, formados na explosão, produzem uma força que faz com que o pistão abaixe novamente, acionando o virabrequim.
- *Expulsão ou escapamento dos gases* – A válvula de escape abre-se e os gases são expulsos pelo pistão que se eleva.

A Figura 02 apresenta o esquema de funcionamento do motor à explosão a quatro tempos:

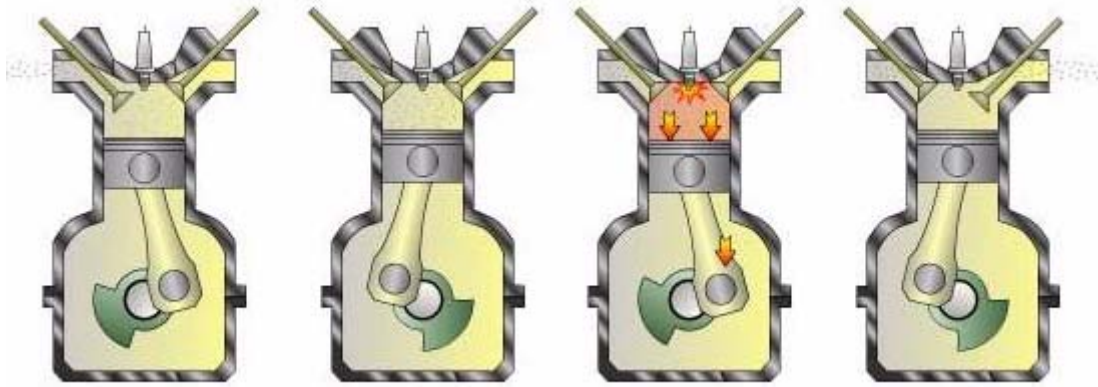


Figura 02: Esquema de funcionamento do motor de explosão a quatro tempos.

Muitas vezes a mistura explosiva detona ao ser comprimida. Essa detonação antecipada, chamada knocking, prejudica o trabalho do motor, diminuindo sua potência e rendimento. Foram então realizados diversos estudos, procurando verificar quais componentes da gasolina resistiam à compressão sem detonar, até que se descobriu que o melhor era o 2,2,4-trimetil-pentano e o pior o heptano normal, conforme mostram as Figuras 03.A e 03.B, respectivamente.

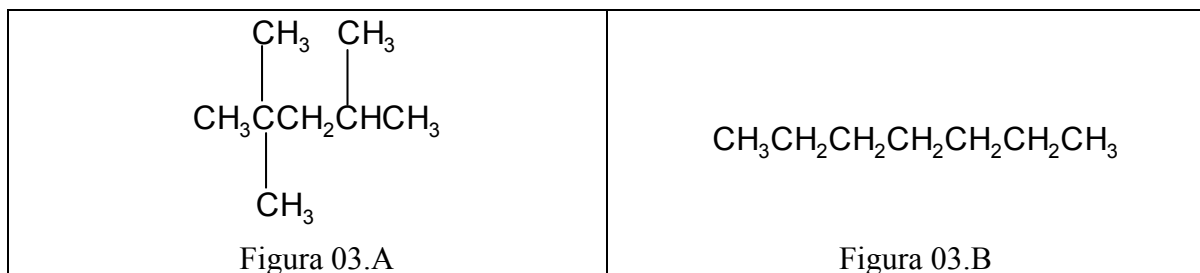


Figura 03.A: isoctano (2,2,4-trimetil-pentano) (CEPETRO, 2004).

Figura 03.B: n-heptano (CEPETRO, 2004).

Tais compostos foram adotados como referência para se medir a resistência à compressão sem detonação pelo:

- Isoctano: detona apenas a compressões elevadas e era superior a qualquer gasolina em 1927 (quando o índice foi adotado) atribuiu-se o índice 100.
- N-heptano: é particularmente susceptível a detonar, foi dado o índice zero.

2.1.3- Métodos de obtenção da gasolina brasileira

A gasolina brasileira é composta por frações ou componentes, cada fração possui compostos químicos típicos, cujas características podem ser desejáveis, indesejáveis ou indiferentes às propriedades do combustível. O efeito de cada fração nas propriedades dependerá da sua participação na formulação da gasolina, que varia de acordo com a distribuidora.

A gasolina brasileira se destaca pela elevada participação de oxigenado, especificamente etanol (Lei 8.723, de 23 de outubro de 1993), que atualmente participa com 25%, em volume do produto final. Esse valor é significativamente maior que o normalmente utilizado nos EUA, onde a gasolina oxigenada tem como limite 2,7% em massa de oxigênio e que equivaleria a, aproximadamente, 8% de etanol (Dauzacker & Palombo, 2003).

2.1.3.1- Craqueamento

Com o craqueamento, os hidrocarbonetos de peso molecular elevado, que seriam apenas usados como combustível pesado ou na construção de estradas, podem ser rompidos por meio de tratamentos em misturas de moléculas menores que possuem a volatilidade desejada.

De acordo com Speight (1996) o aperfeiçoamento deste processo permitiu extrair o dobro de gasolina do petróleo.

É um processo de grande versatilidade e alta rentabilidade, que requer alto investimento, e destinado principalmente à obtenção de gasolina de alta octanagem, obtida na faixa de 50% a 60% em volume em relação à carga processada.

Os principais tipos de craqueamento são o térmico e o catalítico, onde o primeiro usa calor e altas pressões para efetuar a conversão de grandes moléculas em outras menores e, este último faz uso de um catalisador, substância que permite realizar a conversão em condições de pressão mais reduzidas.

As gasolinas de craqueamento recebem antioxidantes para evitar a oxidação do combustível, que inicia um processo de formação de resinas. Os aditivos são colocados em pequenas quantidades, e em geral são compostos fenólicos e aminas aromáticas.

Craqueamento térmico

O craqueamento térmico é o mais antigo entre os processos de conversão, surgindo logo após o advento da destilação. Seu aparecimento data o início do século XX, utilizando gasóleos e resíduos atmosféricos como carga.

O processo consiste na quebra de moléculas presentes na carga, sob elevadas temperaturas e pressões, visando à obtenção de gasolina e GLP como produto principal e gás combustível, óleos leve e residual e coque como subprodutos.

Atualmente, o craqueamento térmico é um processo obsoleto, em função do surgimento do craqueamento catalítico, mais econômico e de operação mais simples.

Craqueamento catalítico

O craqueamento catalítico é um processo químico de transformação de frações de petróleo pesadas em outras mais leves, através da quebra (*cracking*) das moléculas dos constituintes com a utilização de catalisadores.

Quando submetido a condições bastante severas de pressão e temperatura na presença do catalisador, o gasóleo de vácuo é decomposto em várias frações mais leves, produzindo gás combustível,

gás liquefeito, gasolina (nafta), gasóleo leve (óleo leve ou diesel de craqueamento) e gasóleo pesado de craqueamento (óleo decantado ou óleo combustível).

2.1.3.2- Hidrocraqueamento

O hidrocraqueamento catalítico é um processo de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais de hidrogênio elevadas, que consiste na quebra de moléculas existentes na carga de gasóleo por ação complementa de catalisadores e altas temperaturas e pressões.

A presença de hidrogênio tem a finalidade de reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando sua decomposição e hidrogenar olefinas e diolefinas que se formam no processo de craqueamento, aumentando a estabilidade dos produtos finais.

2.1.3.3- Alquilação

A alquilação catalítica consiste na reação de adição de duas moléculas leves para a síntese de uma terceira de maior peso molecular, catalisada por um agente de forte caráter ácido.

Com a obtenção de cadeias ramificadas a partir de olefinas leves, caracteriza-se por constituir a rota utilizada na produção de gasolina de alta octanagem a partir de componentes do GLP, utilizando como catalisador o HF ou o H₂SO₄.

O processo envolve a utilização de uma isoparafina, geralmente o isobutano, presente no GLP, combinada a olefinas, tais como o propeno, os butenos e pentenos. Obtém-se, assim, uma gasolina sintética especialmente empregada como combustível de aviação ou gasolina automotiva de alta octanagem.

2.1.3.4- Reforma

A reformação ou reforma catalítica tem como objetivo transformar a nafta rica em hidrocarbonetos parafínicos em hidrocarbonetos aromáticos (nafta de reforma).

Este processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos visa primordialmente à produção de gasolina de alta octanagem e produtos aromáticos leves (*BTX's*) de elevada pureza para posterior utilização na indústria petroquímica.

3.1.4- Oxidação da gasolina

Denomina-se “goma” uma resina adesiva insolúvel, não-volátil, que é depositada dentro de um sistema combustível de um motor. A goma em si, devido a sua baixa volatilidade e sua natureza "tipo-verniz" parece ser formada primariamente de peróxidos polimerizados gerados de olefinas e hidrocarbonetos ativos, principalmente as diolefinas conjugadas. A goma é uma substância que normalmente se encontra dissolvida no combustível, mas quando o combustível é totalmente evaporado, esta permanece como uma resina aderente e insolúvel. A evaporação dentro do motor acontece diversas

vezes e isto provoca um grande acúmulo da goma, que pode vir a causar problemas nos motores dos automóveis.

A natureza e a quantidade de depósitos formados em motores automotivos possuem relação direta com a instabilidade do combustível (Amberg e Craig, 1962). Os hidrocarbonetos insaturados presentes na gasolina podem reagir com o oxigênio presente no ar e com a ajuda do calor faz com que estes compostos sofram oxidação e polimerização formando a goma. A goma formada apresenta-se como um material resinoso que, no estágio inicial de sua formação, encontra-se dissolvida na gasolina, mas depois tende a precipitar através de novas reações químicas (Campos e Leontsinis, 1990).

A oxidação que ocorre no tanque de veículo é a mesma que ocorre em qualquer tanque de estocagem, com a formação de filtros de blocos, depósitos e gomas em várias partes do sistema de admissão combustível. Segundo Owen & Coley (1995) veículos em movimento agitam o conteúdo de combustível contido no tanque, que pode conter traços de metais, e juntamente com o ar existente aumentam a probabilidade de oxidação.

A reação de oxidação (Figura 04) no carburador e no injetor de combustível se inicia quando este é vaporizado e reage com o ar atmosférico existente. Alguns hidrocarbonetos parcialmente oxidados podem polimerizar para formar goma que se fixa à superfície e posteriormente constrói depósitos. Estes podem ocorrer nos carburadores, injetores de combustível, válvulas de admissão, câmaras de combustão e dependem, particularmente, da temperatura em cada parte do sistema.

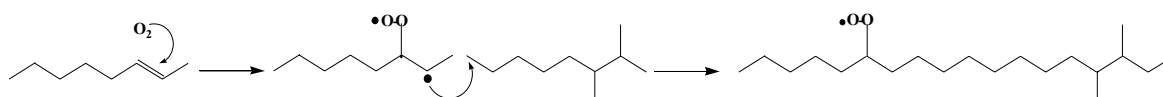


Figura 04: Esquemática da reação de formação de goma (Santos et al 2003).

Resumidamente, os depósitos de carbono formados geram os seguintes efeitos:

- Afetam a dirigibilidade do veículo (motor engasgando, rateando e afogando);
- Reduzem o desempenho do motor (perda de potência, redução da aceleração, consumo do combustível, detonação, aumento do requisito de octanagem);
- Aumentam as emissões de gases de exaustão (HC, CO, NO).

A especificação da Agência Nacional de Petróleo – ANP determina que o teor máximo de goma permitido seja de 5mg/100ml (Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001). Entretanto, gasolinas contendo componentes provenientes de craqueamento térmico e catalítico podem aumentar a tendência à formação de goma, assim como diversos componentes contidos nos solventes utilizados na adulteração da gasolina.

Aditivos são inseridos à gasolina com o objetivo de aumentar a vida útil e manter um bom desempenho nos motores dos carros. Nesta classe, os antioxidantes assumem particular importância por retardar ou inibir a formação destes depósitos indesejáveis.

Segundo Schrepfer & Stansky (1981) durante uma auto-oxidação de hidrocarbonetos, radicais peróxidos, os quais fazem parte da cadeia de propagação, são formados como mostra a seqüência reacional a seguir (Tabela 03).

A etapa inicial compreende a formação de um radical livre, quando o hidrogênio é retirado de carbono α -metilênico no ponto insaturado da molécula (RH). O radical livre resultante ($R \cdot$) é muito susceptível ao ataque do oxigênio atmosférico e forma um radical livre peróxido ($ROO \cdot$) bastante reativo. O fato importante deste mecanismo é que estes radicais livres são fortes iniciadores e promotores de oxidação posterior, tornando esta decomposição oxidativa um processo "autoperpetuado" dando origem a uma reação em cadeia.

Tabela 03: Reação em cadeia no processo de oxidação (*Lubrizol Corporation, 2004; La Puente & Sedran, 2004*).

Estágio	Reação
Iniciação	$RH + Metal \rightarrow R \cdot + H \cdot$
Propagação	$R \cdot + O_2 \rightarrow RO_2 \cdot$ $RO_2 \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$ $ROOH \rightarrow RO \cdot + \cdot OH$
Terminação	$RO_2 \cdot + RO_2 \cdot \rightarrow \text{Produto}$ $R \cdot + RO_2 \cdot \rightarrow \text{Produto}$ $R \cdot + R \cdot \rightarrow \text{Produto}$

Em que:

RH – Composto orgânico insaturado

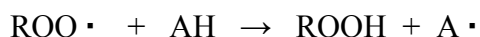
$R \cdot$ – Radical livre

$ROO \cdot$ – Radical peróxido

ROOH – Hidroperóxido

Os antioxidantes atuam de duas formas para retardar a auto-oxidação. Antioxidantes preventivos, como por exemplo: absorvedores de luz, desativadores metálicos e decompositores de peróxidos, tendem a reduzir a velocidade de iniciação de auto-oxidação, enquanto antioxidantes quebradores de cadeias

inibem a auto-oxidação por doação de um átomo de hidrogênio (H) para a cadeia possuidora do radical peróxido, de acordo com o mecanismo a seguir:



O antioxidante AH (antioxidante primário) reage com o radical peróxido formando produtos estáveis. Aminas aromáticas e fenóis substituídos funcionam como antioxidantes quebradores de cadeia. Estas duas classes de antioxidantes são as mais amplamente utilizadas.

2.2- Antioxidantes

2.2.1- Considerações gerais

Antioxidantes são compostos usados para retardar a reação de materiais orgânicos com o oxigênio atmosférico (Exxon USA Lubricants Encyclopedia: Oxidation, 2002).

É difícil prever o tipo e a dosagem ótima do aditivo inibidor de goma e recomenda-se que isto seja estabelecido com as correntes que entrarão de fato na composição da gasolina (Owen & Coley, 1995).

Aminas aromáticas e fenóis substituídos são apresentados na literatura como moléculas com estruturas químicas favoráveis a um bom desempenho antioxidativo.

Diversos produtos antioxidantes específicos têm sido produzidos industrialmente e comercializados no mundo inteiro, devido à necessidade de se aumentar a vida útil de materiais e equipamentos em suas condições de trabalho e exposição (condições ambientais).

A metodologia de avaliação do desempenho dos aditivos é um fator importante. A maioria dos fabricantes de antioxidantes utilizam testes acelerados na comprovação do desempenho do seu produto, apesar de se saber que a temperatura elevada, característica destes testes, pode acarretar erros de avaliação, devido à sensibilidade de gasolinas e aditivos à temperatura. Por isso foram feitos testes de estocagem a temperaturas moderadas (43°C), segundo D'Ornellas (2001) estes testes são normalmente mais indicados para avaliação destes aditivos.

Os problemas no combustível que podem, tipicamente, ser resolvidos pela adição de antioxidantes são:

- Controle da mudança de cor ou escurecimento;
- Retardamento da formação de depósitos e verniz (goma);
- Melhoria na resistência do combustível à oxidação.

Os problemas no combustível que não podem, tipicamente, ser resolvidos pela adição de antioxidante, são:

- Reverter os efeitos da degradação do combustível como a mudança de cor ou a formação de depósitos;
- Controlar efetivamente o processo de degradação do combustível depois que este tenha progredido significativamente;

- Reduzir o nível existente de goma na gasolina;

A cor e a formação de depósitos em combustíveis destilados às vezes são muito difíceis de controlar pela adição de um antioxidante. Geralmente outros componentes são necessários.

3.2.2- Antioxidantes comerciais

O primeiro antioxidante comercial foi desenvolvido em 1930 e era constituído por uma mistura de *p*-fenilenodiamina, *p*-aminofenol e fenol; Pedersen (1981) revisou as várias hipóteses sobre o mecanismo antioxidativo desta mistura em gasolinas craqueadas.

Atualmente o composto apresentado como melhor antioxidante em combustíveis devido sua alta eficiência é o DBPC ou BHT (Betil Hidroxi Tolueno), conforme suas excelentes características:

- É um inibidor estável a altas temperaturas;
- É eficaz em pequenas quantidades;
- Possui elevado grau de pureza;
- É insolúvel em água e em base;
- É facilmente solúvel no óleo;

Porém este antioxidante é pouco utilizado devido a seu alto valor comercial.

Desde os anos cinquenta até os dias atuais, diversos estudos destacam o alto potencial do composto DBPC (Figura 05) empregado como antioxidante em gasolina, bem como o seu mecanismo de atuação (Jones et al 1952; Braithwaite, Penketh, Underwood, 1965; Dexter, 1992, Neri, 1997; Schrepfer & Stansky, 1981; Ohkatsu & Nishiyama, 2000; Matsuura & Ohkatsu, 2000; La Puente & Sedran, 2004).

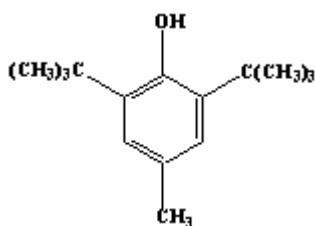


Figura 05: Butil Hidroxi Tolueno (BHT) (Dexter, 1992).

A importação deste produto comercial para adição à gasolina nacional elevou consideravelmente o valor do preço final do combustível.

Os PDAs, antioxidantes derivados da *p*-fenilenodiamina (Figura 06) e di-fenilenodiamina, são capturados de radicais de peróxidos altamente efetivos. A substituição por grupos que doem elétrons aumenta a eficiência antioxidante, enquanto grupos que exercem eletro-atração tendem a diminuir essa eficiência (Schrepfer & Stansky, 1981). Este é o antioxidante mais utilizado nas refinarias brasileiras.

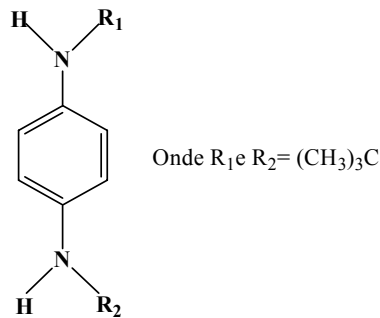


Figura 06: Para-fenilenodiamina (Schrepfer & Stansky, 1981).

2.2.3- β -naftol

2.2.3.1- Aspectos gerais

Os naftóis são compostos de dois cristais monohídricos alcoólicos, derivados do naftaleno e pertence à família do fenol, sendo ele derivado do ácido 2-naftalenosulfônico com soda cáustica. O β -naftol é um isômero do α -naftol, onde o mesmo pode também ser chamado de 2-naftol ou 2-hidroxinaftaleno. A sua fórmula é $C_{10}H_7OH$, possui peso molecular de 144,17, a sua densidade específica é de 1,20, tendo seu ponto de fusão na faixa de 121 – 122°C e o de ebulição na faixa de 285 – 286°C, apresentando-se na forma de cristais branco-amarelado sendo ligeiramente solúvel em água e possuindo uma baixa solubilidade em óleo. (Chemical Land 21)

O β -naftol é preparado por reações naftalênicas com ácido sulfúrico e hidrolisados a resultar éster sulfato por aquecimento com solução de hidróxido de sódio.

O β -naftol é usado como antioxidante, ele tem a finalidade de prevenir ou retardar a degradação de algumas substâncias pelo oxigênio. Sintéticos ou naturais esses antioxidantes, são usados na diminuição da deteriorização da gasolina ou borracha. Essa deteriorização ocorre devido à presença de radicais livres.

O naftaleno e seus derivados são poluentes orgânicos presentes no meio ambiente resultantes de processos industriais e biogeoquímicos.

O β -naftol (Figura 07.A e 07.B) é um composto capaz de produzir graves intoxicações sistêmicas quando ingerido ou manipulado indevidamente. No entanto, possui grande importância na fabricação de pigmentos industriais, na manipulação de fármacos e cosméticos, onde ocupa lugar de destaque na produção de antioxidantes.

Thompson & Chenicek (1955) observaram que o composto 1-naftol (β -naftol) apresentou maior potencial antioxidativo que outros derivados fenólicos e avaliaram essa efetividade através de um método de oxidação forçada da gasolina.

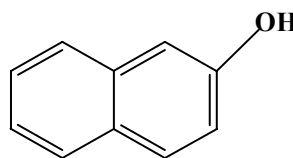
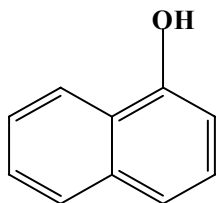


Figura 07.A: Estrutura química do β -naftol.

Figura 07.B: Estrutura química do β -naftol.

2.2.3.2- Aplicações do β -naftol

Os naftóis possuem utilização restrita, devido a sua toxicidade. No entanto, essa desvantagem não inviabiliza o seu uso em diversos processamentos químicos, respeitando-se as normas de manipulação, devido aos excelentes resultados conferidos a estes produtos sintéticos e a seus derivados intermediários.

Portanto, a estabilidade química conferida ao β -naftol, enquanto matéria-prima deste estudo, justifica a sua utilização de forma inovadora no desenvolvimento de diversos segmentos na linha de aditivos para produtos petroquímicos.

2.2.4- Microemulsão

Segundo Robb (1981), microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis na presença de tensoativo.

O termo microemulsão foi introduzido para descrever os sistemas identificados por Hoar e Schulman (1943). Misturando-se adequadamente água, um hidrocarboneto hidrofóbico (base óleo) e componentes anfífilicos apropriados, fluidos macroscopicamente homogêneos podem ser formados sem que seja necessário adicionar qualquer trabalho (Schulman e Robert, 1976). Estes meios são líquidos multicomponentes que possuem grande estabilidade, baixa viscosidade e geralmente são opticamente transparentes e isotópicos (Clause et al, 1987; Scriven, 1976; Prince, 1977).

Atwood e Florence (1983) comentam que as microemulsões representam um estado intermediário entre as soluções micelares e as emulsões verdadeiras. As principais características dos sistemas são formar espontaneamente a fase interna por homogeneização suave dos componentes da fórmula. Sua estabilidade termodinâmica oferece vantagens sobre as dispersões instáveis, tais como as suspensões e emulsões, podendo ser utilizada por tempo muito amplo (Oliveira, et al, 1997).

2.2.4.1- Tensoativos

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura química contém grupos com afinidades distintas interligadas, ou seja, uma cabeça polar ou hidrofílica ligada a uma cauda apolar ou hidrofóbica.

A presença na mesma molécula de duas regiões com afinidades diferentes caracteriza o termo anfílico (Mittal, 1979). Os tensoativos possuem propriedades, dentre as quais, destacam-se: capacidade de formar bolhas e espumas nas superfícies de um líquido e a de se adsorver nas superfícies ou interfaces

líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, promovendo a redução significativa da tensão superficial ou interfacial.

A representação esquemática de um tensoativo pode ser visualizada na Figura 08.

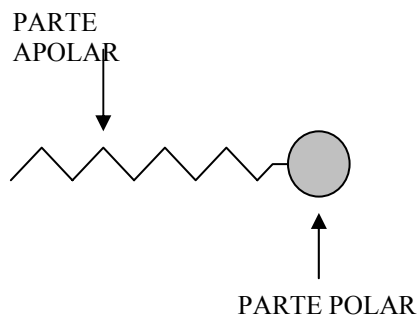


Figura 08: Representação esquemática de uma molécula tensoativa.

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica, em: tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros); tensoativos não-iônicos. A Figura 09 expressa de forma esquemática esta classificação.

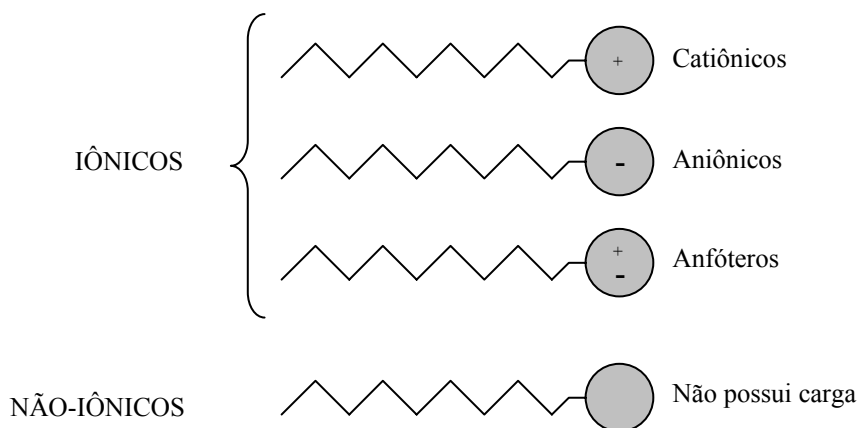


Figura 09: Representação esquemática dos tipos de tensoativos.

Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. Estes tensoativos são normalmente utilizados para tratamentos de água, formulação e desinfetantes e cosméticos, devido a sua efetiva ação microbiológica. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são os sais de amônio quaternário de cadeia longa.

Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais difundidos deste grupo são os sabões, aminas, compostos sulfonados e os sulfonatados.

Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros possuem em sua estrutura tanto o radical ácido como o radical básico. Esse composto, quando em solução aquosa, exibe características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. Os exemplos mais importantes desse tipo de tensoativo são as betáinas e os fosfolipídeos.

Tensoativos não-iônicos

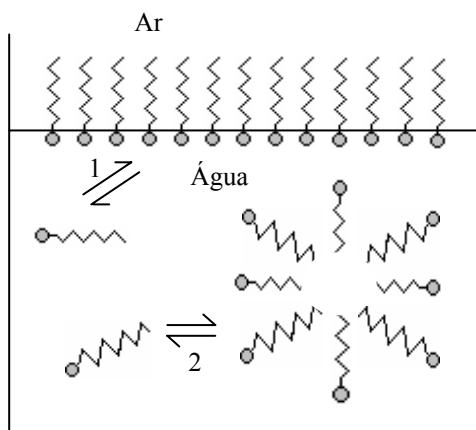
Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonifenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propileno glicol etoxilado.

2.2.4.1.1- Propriedades dos tensoativos

Micelização

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DelNunzlo, 1990).

Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre uma saturação da interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais encontram-se em permanente equilíbrio dinâmico (Figura 10).



1 – Formação do filme interfacial 2- Formação da micela

Figura 10: Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.

A concentração em que ocorre a micelização, numa dada temperatura, é denominada concentração micelar crítica ou simplesmente CMC que é uma característica de cada tensoativo.

A natureza dos solventes em que os tensoativos estão presentes caracteriza a existência de dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas.

As micelas diretas se formam na presença de solventes polares, onde a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar, enquanto que a cauda apolar agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. Já as micelas inversas apresentam o comportamento inverso, ou seja, são formadas em solventes apolares com as cabeças hidrofílicas voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas, como mostra a Figura 11.

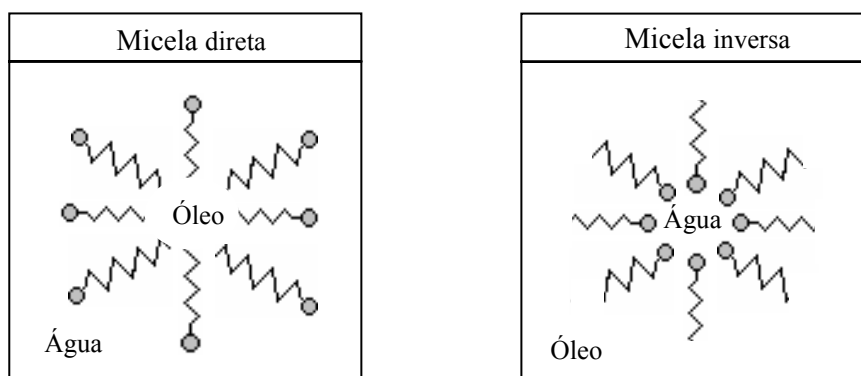


Figura 11: Representação esquemática de micelas diretas e inversas.

Freqüentemente, as moléculas anfífilas tendem a se agregar espontaneamente para formar uma grande variedade de estruturas, a fim de minimizar interações desfavoráveis, como pode ser observado na Figura 12.

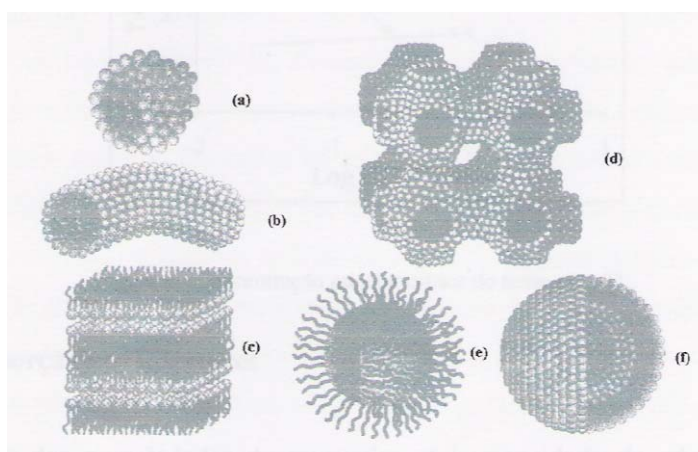


Figura 12: Diferentes estruturas micelares formadas pelos tensoativos: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas ou lamelar, (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica.

A CMC é a concentração a partir da qual os tensoativos iniciam o processo de micelização. A concentração micelar crítica é influenciada, de modo particular, basicamente por três fatores: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica.

Adsorção nas interfaces

Uma das propriedades do tensoativo é a capacidade de adsorção nas interfaces ocasionando uma redução significativa da tensão interfacial. O fator responsável por essa propriedade é a existência de duas regiões com afinidades diferentes, as quais se direcionam segundo suas características.

A Figura 13 mostra a adsorção em diferentes situações, sendo elas:

- A – Interface ar/água
- B – Interface água/óleo
- C – Formação de estrutura organizada
- D – Adsorção sobre sólidos não polares
- E – Formação de bicamadas
- F – Micelas

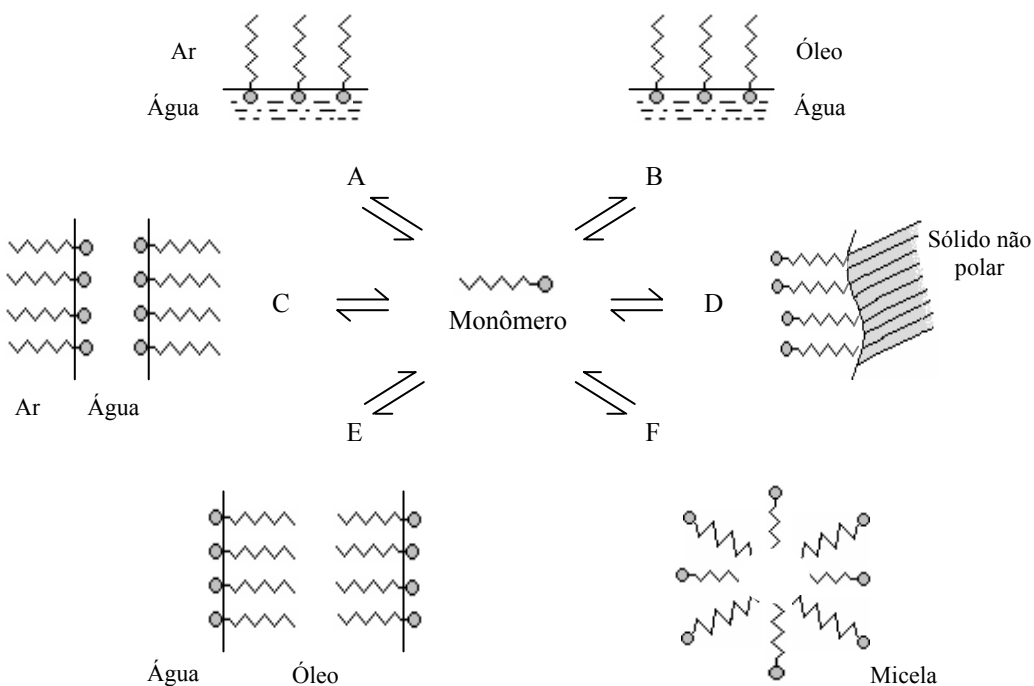


Figura 13: Representação esquemática de atividades de moléculas anfífilas.

2.2.4.1.2- Balanço Hidrófilo-Lipófilo (HBL)

Os tensoativos podem ser adsorvidos à superfície de duas fases. Entretanto, a hidrofília e a lipofília dos tensoativos terá que ser equilibrada, pois, de outro modo, eles serão totalmente adsorvidos no interior de uma das fases. Na prática, porém, nunca se obtém tensoativos em que a parte hidrófila e

lipófila se contrabalança perfeitamente, motivo pelo qual uma substância será sempre mais solúvel na fase aquosa ou na fase óleos. Daí, Griffin (1948) determinou um sistema, denominado de escala de Griffin, para classificar, numericamente, um composto segundo as suas características de hidrofília e lipofília. Nesse sistema, são atribuídos às substâncias tensoativas valores de HBL que variam de 1 a 18, aumentando estes à medida que a substância se torna mais hidrófila. De acordo com a Figura 14, as substâncias de HBL muito baixo, portanto acentuadamente lipófilas, são agentes antiespuma. Aquelas cujo valor de HBL encontra-se entre 3 e 9, possuindo características de lipofília, constituem os agentes emulsivos A/O, mas a partir de 8 os tensoativos começam a apresentar propriedades hidrófilas, as quais se acentuam com a subida do respectivo valor de HBL.

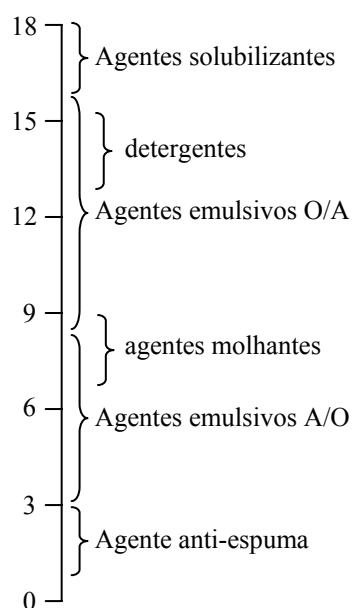


Figura 14: Escala de Griffin.

2.2.4.2- Estrutura das microemulsões

A formação da microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como, tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e, quando necessário, o cotensoativo (Oliveira et al, 1997), elas permitem uma grande diversidade estrutural, em função da sua composição. Schulman e Roberts (1982) propuseram um modelo estrutural que se mostra adequado às formações contínuas em óleo ou água. Segundo este modelo, as microemulsões se apresentam como microgotículas dispersas, dinâmicas. Com um diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Semelhante às emulsões, as microemulsões podem ser:

- Microemulsões do tipo óleo em água (O/A) – onde as microgotículas são ditas do tipo direta (Figura 15).
- Microemulsões do tipo água em óleo (A/O) – onde as microgotículas são ditas inversas (Figura 16).

Em cada caso as moléculas dos tensoativos se comportam de forma que as cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa, e suas caudas apolares para a fase óleo, sendo a orientação para sistemas O/A

ou A/O dependente das propriedades físico-químicas do tensoativo, traduzidas principalmente pelo seu equilíbrio hidrófilo/lipófilo (EHL) (Oliveira et al, 1997).

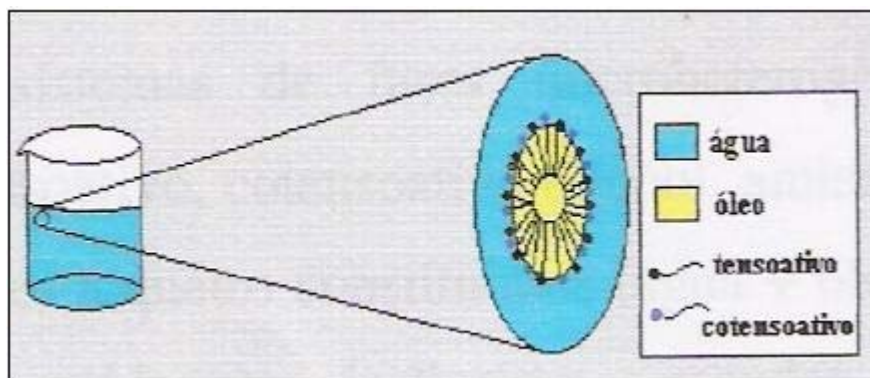


Figura 15: Estrutura de uma microgotícula direta de uma microemulsão.

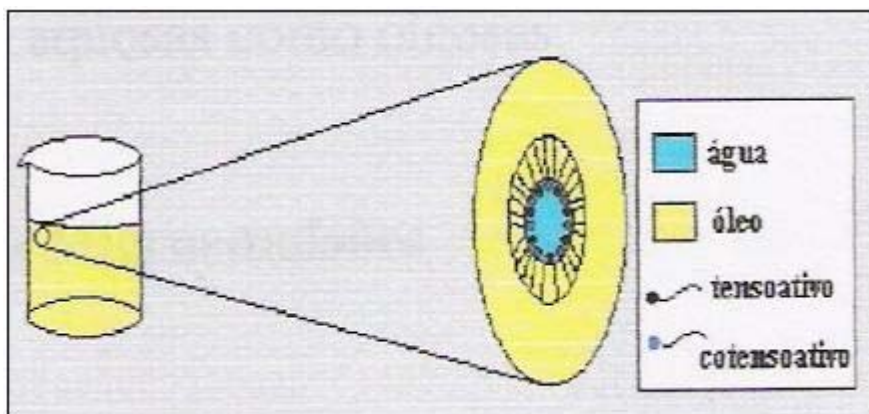


Figura 16: Estrutura de uma microgotícula inversa de uma microemulsão.

Numerosos trabalhos mostram que uma microemulsão é a mistura de água, óleo, tensoativo e cotensoativo que forma uma fase microheterogênea e transparente. As microemulsões são constituídas pela monodispersão de gotículas esféricas imersas na solução de fase contínua (Figura 17) que formam um núcleo, composto pela fase dispersa; uma membrana, formada por moléculas de tensoativo e a fase contínua. O cotensoativo divide-se entre o núcleo, a membrana e a fase contínua. É interessante o uso da termodinâmica para a interpretação teórica das propriedades das microemulsões.

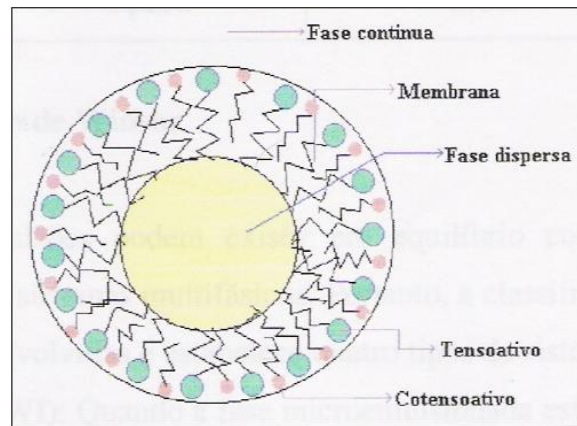


Figura 17: Representação do modelo de uma gotícula de microemulsão.

O cotensoativo é uma molécula não-iônica que tem a função de estabilizar a microemulsão diminuindo a repulsão entre as partes hidrofílicas do tensoativo. As microemulsões são constituídas de microgotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 200nm. Atualmente, o termo microemulsão é utilizado para designar sistemas de fases microheterogêneas que podem ter quatro constituintes: tensoativo, cotensoativo (álcool, amins de cadeia curta), água e óleo. As microemulsões a quatro constituintes (água + óleo + tensoativo + cotensoativo), podem ser representadas através de diagramas pseudoternários.

As principais características da microemulsão estão relacionadas com a sua baixa tensão interfacial, grande estabilidade e seu alto poder de solubilização de substâncias tanto aquosas como oleosas.

2.2.4.3- Classificação de Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases, aquosas ou orgânicas, formando sistemas multifásicos. Portanto, a classificação de Winsor é baseada na natureza das fases envolvidas e estabelece quatro tipos de sistemas (Figura 18):

- Winsor I (WI) – Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso.
- Winsor II (WII) – Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.
- Winsor III (WIII) – É caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e outra orgânica ao mesmo tempo.
- Winsor IV (WIV) – É um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma fase microemulsionada única.

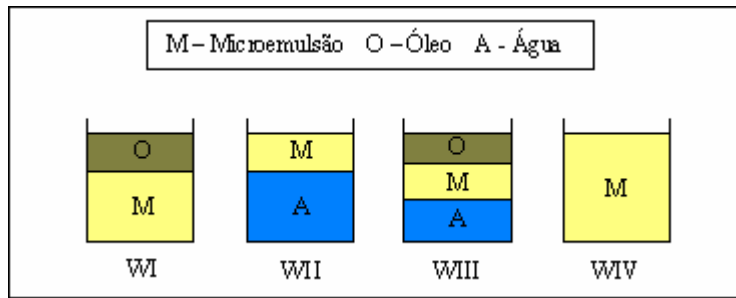


Figura 18: Sistema de Winsor.

2.2.5- Medidas de estabilidade na estocagem

Existem diferentes testes em laboratório que determinam a oxidação da gasolina. Alguns são bastante extensos e inconvenientes para uma rotina de controle e, até hoje, nenhum deles pode precisar a resistência à oxidação durante a estocagem, até mesmo porque estas condições são extremamente variáveis.

Alguns tanques possuem teto fixo enquanto outros têm teto flutuante, o que reduz o contato com o ar. As condições de temperatura também variam de acordo com a localização geográfica bem como a natureza do combustível (alguns contêm altos níveis de olefinas).

Os principais testes de estocagem (American Society For Testing Materials) serão apresentados.

2.2.5.1- Método da Goma Lavada e Não Lavada (ASTM D381)

Este ensaio é usado em gasolinas de aviação, turbinas de aeronave e motores à gasolina. O objetivo principal deste método, quando aplicado à gasolina automotiva, é a medição de produtos de oxidação formados na amostra antes ou durante as condições comportamentais do procedimento do ensaio.

O verdadeiro significado deste método de ensaio para determinar a goma em gasolina não está firmemente estabelecido. Provou-se que altos teores de goma podem formar depósitos no sistema de indução e emperramento de válvula de admissão, e que na maioria das vezes pode-se assumir que baixos teores de goma acusarão ausência de deficiência no sistema de indução.

Já que muitas gasolinas automotivas são propositalmente misturadas com óleos voláteis ou aditivos, a etapa de extração com n-heptano (goma lavada) é necessária para removê-los do resíduo de evaporação, de modo que a goma possa ser determinada.

3- Metodologia experimental

O estudo do desempenho antioxidativo foi realizado com o novo composto derivado do β -naftol, que neste texto será indicado por AO1, bem como com os produtos comerciais DBPC (Butil Hidroxi Tolueno) e PDA (para-fenilenodiamina). As amostras foram submetidas às análises de goma lavada e não lavada.

Devido à instabilidade das correntes que compõem a nafta craqueada são necessários dois frascos com o mesmo material coletado para assegurar a repetição e a reprodução dos resultados.

A abordagem proposta por Fernandes (2001) afirma que apesar de a maioria dos fabricantes de antioxidantes utilizar testes acelerados na comprovação do desempenho do seu produto, à temperatura elevada, característica destes testes, pode acarretar erros devido a sensibilidade de gasolinas e aditivos à temperatura. Dessa forma, os testes de estocagem a temperaturas moderadas (43°C), goma lavada (GL), são normalmente mais indicados para avaliação de aditivos.

3.1- Microemulsão

Apesar de apresentar características antioxidantes, o novo composto sintetizado no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT) da UFRN é parcialmente solúvel em gasolina. Por este motivo, foi feita uma microemulsão com o intuito de apresentar uma melhor solubilidade e, conseqüentemente, um melhor desempenho antioxidativo.

Oliveira (2004), em estudo anterior na área de microemulsão de antioxidantes em lubrificantes, no qual foram avaliados 9 (nove) tensoativos comerciais não-iônicos, determinou que o tensoativo que proporcionou uma melhor região monofásica próximo à região oleosa foi o Spam 80, o cotensoativo foi o butanol e a razão C/T = 0,5. Com base nestes dados foi usado o mesmo sistema, para isto usou-se água destilada como fase aquosa e na fase orgânica o antioxidante AO5.

Na Figura 19 é mostrado o processo esquemático da solubilização do antioxidante no óleo.

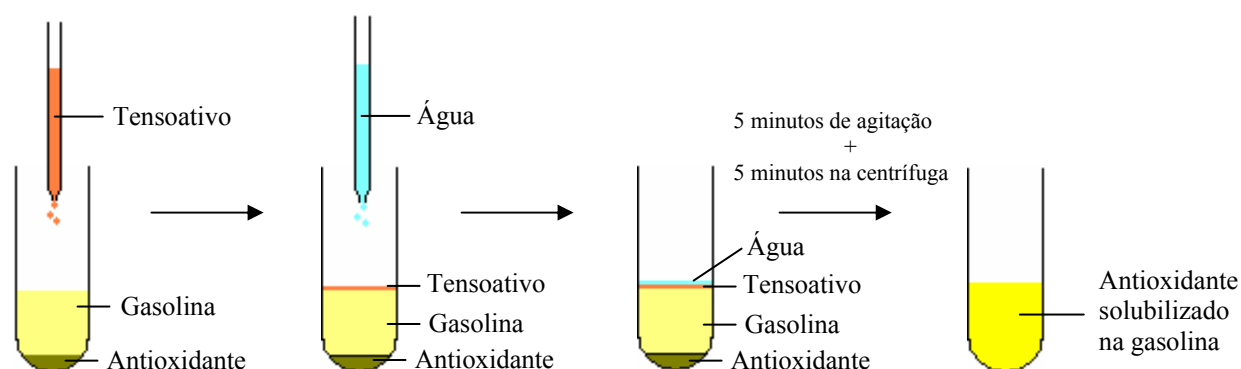


Figura 19: Representação esquemática do processo da solubilização do antioxidante na gasolina.

O cotensoativo é uma molécula não iônica que se associa ao tensoativo com o propósito de neutralizar o efeito repulsivo das cabeças polares do tensoativo para que assim se forme uma membrana entre a gotícula e a fase contínua da microemulsão. Os tensoativos usados nos experimentos possuem caráter não iônico, logo a necessidade não é de grande valia, mas segundo a literatura alguns tensoativos com caráter não iônico aumentam seu poder solubilizante ao utilizar um cotensoativo. Segundo a literatura, os

cotenssoativos (álcoois) com cadeias que variam entre 4 e 8 carbonos, são as substâncias que melhor desempenham tal papel.

3.2- Metodologia de amostragem

Foi realizada uma amostragem na Refinaria Landulfo Alves (RELAN), neste momento foram utilizados os antioxidantes comerciais PDA e DBPC, o antioxidante experimental, derivado do β -naftol (AO1), microemulsionado e não-microemulsionado, além de nafta sem antioxidante (branco).

O antioxidante experimental é insolúvel em naftas. Por esta razão, resolveu-se utilizar etanol (reagente obrigatoriamente adicionado à gasolina) na preparação das soluções-mãe de 30ppm utilizadas durante a amostragem, para a amostra não-microemulsionada.

A nafta foi coletada na saída da unidade industrial em frascos já contendo 20 ml de cada uma dessas soluções. A nafta recolhida passou por um desumidificador, que consiste em um filtro de amostragem desenvolvido pelo CENPES para minimizar a presença de água nas amostras coletadas para teste de aditivos inibidores de oxidação antes do recolhimento às garrafas contendo o material a ser avaliado.

O material coletado na Refinaria foi acondicionado em depósitos com a menor temperatura possível para evitar a evaporação das frações leves da gasolina durante o transporte para a UFRN, onde foi feita a estocagem da gasolina à 43°C e as análises de goma lavada e não-lavada.

3.3- Metodologia de análise

Para avaliar o nível de oxidação da gasolina existem diferentes testes em laboratório. Neste trabalho foram realizados, durante seis meses, ensaios de goma lavada e não lavada no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT) da UFRN, em Natal.

Neste estudo, foi estabelecido o período de 24 semanas para as amostragens realizadas. Considera-se que uma amostra será estável por 24 semanas à temperatura ambiente se for estável por 8 semanas a 43°C.

Apesar da grande variedade de testes existentes para avaliar a oxidação na gasolina, até hoje, nenhum deles pode precisar a resistência à oxidação durante a estocagem, até mesmo porque estas condições são extremamente variáveis.

3.3.1- Goma lavada (ASTM D381)

O material, submetido à estocagem, permanece em estufa apropriada por volta de 44°C durante 6 (seis) meses. Semanalmente, foram retiradas todas as amostras de nafta e analisadas no banho de goma (Figura 20).

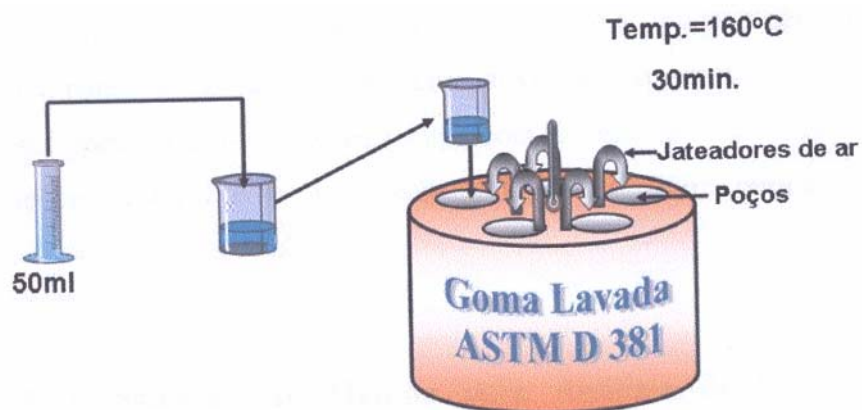


Figura 20: Representação esquemática da realização do ensaio de goma lavada (Dantas, 2005).

O ensaio de goma lavada é realizado de acordo com o período e a periodicidade de estocagem da gasolina. O principal objetivo deste ensaio é evaporar a gasolina através de jateadores de ar à temperatura na faixa de 160-165°C e, com isso, quantificar os depósitos formados através de reações de oxidação.

Inicialmente, pesam-se os béqueres e separa-se um deles para ser o branco (controle). É importante verificar se a amostra a ser analisada está isenta de matéria sólida em suspensão ou sedimentada. Em caso positivo, deve-se filtrar esta amostra através de funil de vidro sinterizado de porosidade grossa. Coloca-se 50ml da amostra (normalmente usa-se gasolina; para efeitos deste estudo utilizou-se nafta craqueada) a ser analisada em cada dois béqueres previamente pesados (Figura 20). Invariavelmente, deve-se colocar primeiro os béqueres contendo as amostras seguidas dos jateadores cônicos, tomando o cuidado de centralizá-los dentro dos béqueres. Repete-se esta operação para todos os béqueres, inclusive para aquele do ensaio em branco, ou seja, sem amostra.

Após trinta minutos de evaporação da amostra, retiram-se os jateadores de ar e os béqueres na mesma seqüência em que foram colocados no banho. Deve-se fazer esta operação com cuidado, pois a superfície estará aquecida.

Depois de frio os béqueres devem ser pesados (resultado da análise de goma não lavada) e então lavados com n-heptano para que os resíduos de evaporação sejam removidos e somente a goma seja determinada. Após a lavagem deve-se seguir o mesmo procedimento, sendo que o tempo de evaporação é de apenas 5 minutos.

4- Resultados e discussões

4.1- Goma lavada

No ensaio de goma lavada foi avaliado o desempenho antioxidativo da nova substância sintetizada e microemulsionada no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT), a nova substância também foi

avaliada sendo apenas solubilizada pelo etanol (amostra não-microemulsionada), os aditivos comerciais (PDA e DBPC), além da nafta sem antioxidante (branco).

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 04.

Tabela 04: Resultados referentes ao estudo do comportamento antioxidativo das amostras de gasolina durante a estocagem de a 43°C por 24 semanas.

Semanas	Branco	AO5 (micro)	AO5	PDA	DBPC
2	3,4	2,8	0,2	0,2	0,4
4	5,8	2,8	3,5	9,1	3
6	7,6	5,8	3,1	2,2	4,7
8	4,3	5,5	7,2	2,3	1,5
10	4,7	4,5	4,9	2,2	6,2
12	7,2	6,6	7	2,1	9,4
14	5,1	2,2	5,7	6,2	4,5
16	6,7	7,5	5,6	2,8	2,4
18	4	8,2	10,6	10,8	4,8
20	4,6	6,1	5,4	4,8	3,5
22	6,9	6,9	8,2	4,2	8,4
24	5,8	1,8	6	8,2	7,9

Fazendo uma análise da Tabela 04 pode-se constatar que o composto experimental microemulsionado (AO5 micro) apresentou a menor quantidade de goma formada ao final da estocagem, com o valor final de 1,8 mg/100ml.

Outra abordagem relaciona diretamente os resultados obtidos pelo novo antioxidante não-microemulsionado (AO5), apesar de apresentar uma quantidade de goma superior ao recomendado pelas normas brasileiras, este se encontra inferior aos antioxidantes comerciais (PDA e DBPC), apresentando uma quantidade de goma menor que o DBPC, que atualmente é o composto apresentado como melhor antioxidante em combustíveis.

Os resultados experimentais reforçam a análise de que os antioxidantes comerciais apresentam comportamento insatisfatório para o uso em gasolinas. É importante salientar que estes antioxidantes estão sendo utilizados atualmente, apesar de não satisfazerem as exigências das normas da ANP, que

permite a presença de 5mg/100ml de goma formada – quantidade aceitável de contaminantes em gasolinas estáveis, ao final de 24 semanas de estocagem.

De acordo com os resultados percebe-se que a gasolina tem um comportamento muito instável; esta instabilidade deve-se ao fato das amostras serem oriundas de uma unidade de craqueamento térmico da refinaria e desta forma rica em olefinas (principais compostos geradores de goma). A nafta utilizada neste estudo é do tipo craqueada. Durante o processo de obtenção podem estar presentes nestas correntes pequenas frações de água (que inviabilizam a utilização de antioxidantes aromáticos) e traços de frações mais pesadas de petróleo que, eventualmente, possam mascarar os ensaios que quantificam a goma formada.

O perfil antioxidativo de todos os compostos estudados na Tabela 04, exceto o branco, quantificam resultados crescentes até a 4ª semana, a partir deste ponto observa-se uma instabilidade registrada entre valores maiores e menores de GL, repetidamente, em todas as semanas, até o final da estocagem.

Segundo Dantas (2005), este comportamento oscilante da quantidade de goma registrada no ensaio de GL deve-se à formação de moléculas de goma, seguida de sua quebra, devido ao grande tamanho da cadeia polimérica formada. Isto ocorre alternadamente e por isso são registrados, no teste de goma lavada, valores altos e baixos.

É possível afirmar, com os resultados de goma lavada, que o composto experimental AO5 micro apresenta excelentes características antioxidantes.

5- Conclusão

Com os resultados obtidos no ensaio de goma lavada estima-se que quanto maior a solubilidade de um determinado composto no material a ser estudado, melhor a sua atividade antioxidante; visto que o mesmo antioxidante, diferenciado apenas pelo tipo de solubilização, apresentou resultados bem distintos.

Os resultados obtidos com o novo composto microemulsionado são bastante satisfatórios, principalmente se comparado aos antioxidantes comerciais que estão sendo usados nas refinarias brasileiras.

Os estudos desenvolvidos nessa área têm contribuído de forma original com o aumento potencial de novos materiais aplicados à gasolina. Visto que uma gasolina que apresente uma menor formação de goma trará como benefícios o aumento do desempenho do motor do veículo, a diminuição do consumo de combustível e também da emissão de gases.

6- Referências Bibliográficas

- AMBERG, G. H.; CRAIG, W. S. *Gasoline detergents control intake system deposits*. SAE Paper n°554d, 1962.

- ASTM – *American Society For Testing Materials*. Revised in August, 27, 2001.
- ATWOOD, D.; FLORENCE, A.T. *Surfactants Systems*. 1ª ed., London: Chapman and Hall, 1983.
- BRAITHWAITE, B.; PENKETH, G.; UNDERWOOD, L. *Determination of 2-methyl-6-tert-butyl-p-cresol in gasoline*. v. 37, n. 7, p. 913-917, 1965.
- BRASIL. Portaria nº309, de 27 de dezembro de 2001. Estabelece especificações mínimas a serem observadas para comercialização de gasolinas automotivas em todo território nacional e define responsabilidade dos diversos agentes da cadeia logística.
- CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. *Petróleo & derivados: obtenção, especificações, requisitos de desempenho*. São Paulo: Editora Técnica, 1990. p. 94-95.
- CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS, M. S. G.; DANTAS NETO, A. A.; D'ORNELLAS, C. V.; QUEIROZ, L. R. *Novel antioxidants from cashew nut Shell liquid applied to gasoline stabilization*. *Fuel*, v.82, p.1465-1469, 2003.
- CEPETRO – Centro de estudos do petróleo. Disponível em: <www.cepetro.unicamp.br/petróleo/index-petroleo.html> Acesso em: 06 maio 2004.
- CHEMICAL LAND 21. Disponível em: <www.chemicalland21.com/arokarhi/specialtychem/perchen/naphthols.html> Acessado: 27 jan. 2004
- CLAUSE, M.; NICOLAS-MORGANTINE, L.; ZARDBA, A. *Microemulsion Systems: Water/Ionic Surfactant/Alkanol/Hydrocarbon Systems: Influence of Certain Constitution and Composition Parameters Upon the Realms-of-Existence and Transport Properties of Microemulsion Type Media*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1987.
- DANTAS, M. S. G. *Obtenção de antioxidante a partir de derivados do LCC*. 2000. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- DANTAS, M. S. G. *Obtenção de novos derivados de β -naftol e cardanol hidrogenado e avaliação dos seus efeitos oxidativos em gasolina automotiva*. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- DAUZACKER, E. R.; PALOMBO, F. *Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira*. *Boletim Técnico da Petrobrás*, v.46, p.256-269, 2003.
- DE LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. *Formation of gum precursors in fcc naphthas*. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 460-464, 2004.
- DELNUNZLO, M. J. *Tensoativos e suas aplicações básicas*. *Aerosol & Cosméticos*, 14-22.
- DEXTER, Martin. *Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology*. 4 ed., USA: John Wiley & Sons, 1992, v.3, p.424-427.

- D'ORNELLAS, C. V. *Avaliação de aditivos inibidores de oxidação para gasolina*. In: RELATÓRIO TÉCNICO, 18, 2001, Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES. **Relatório Técnico**.
- D'ORNELLAS, C. V. *Estabilidade à oxidação da gasolina automotiva durante a estocagem*. In: CONEXPO ARPEL 1996. Rio de Janeiro, 1996.
- FERNANDES, A. L. Q. *Avaliação da variabilidade dos resultados do teste de estocagem a 43°C realizado na sala de oxidação*. In: COMUNICAÇÃO TÉCNICA, 052, 2001, Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES/DIPROD. **Comunicação Técnica**. (Cópia impressa a disposição com o autor).
- GILKS, J. H. *Anti-oxidants for petroleum products*. Journal of Petroleum, v.50, n.49, 1964.
- GRIFFIN, W. C. Journal Soc. Cosmetics chem.. Id, 5, 249-256, 1954.
- HOAR, T. P. e SCHULMAN, J. H. *Nature*, London:152, p.102, 1943.
- JONES, M. C. K.; JONES, A. R.; STRICKLAND, B. R. *2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol as a gasoline antioxidant*. Industrial and Engineering Chemistry. v. 44, n. 11, p. 2721-2725, 1952.
- MATSUURA, T.; OHKATSU, Y. *Phenolic antioxidants: effect of o-benzyl substituents*. Polymer Degradation and Stability, v.70, p.59-63, 2000.
- MITTAL, K. L. *Solution chemistry of surfactants*, v.1, 1ed, New York, plenum, 1979.
- NERI, di Carlo. Antioxiante. *Chimica e Additivi*, Itália: RICHMMAC Magazine, v.79, p.1223-1232, 1997.
- OHKATSU, Y.; NISHIYAMA, T. *Phenolic antioxidants-effect of ortho-substituents*. Polymer Degradation and Stability, v.67, p.313-381, 2000.
- OLIVEIRA, E. C. L.; *Estudo da capacidade antioxidante de novos materiais aplicados a lubrificantes*. 2004. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH-14/ANP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- OLIVEIRA, A. G. Tese de livro-docência, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil, 1997.
- OWEN, K.; COLEY, T. *Automotive fuels reference book*. 2 ed., U.S.A.: SAE Publications Group, 1995 A, 8, p.203-221.
- PEDERSEN, C. J. *Mechanism of antioxidant action in gasoline*. Ind Eng. Chem., v.48, 1981
- PETROBRAS. Disponível em: <www.br-petrobras.com.br/bus/prod/prod13.html> Acessado: 28 jan. 2001.
- PONTES, L. *O combustível automotivo no Brasil. Qualidade e preço. Por que tanta confusão?* 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo>>. Acesso em: 07 jun. 2004.
- PRINCE, L. M. *Microemulsion: Theory and Practice*. New York: Academic Press, 1977.
- ROBB, I. D. *Microemulsions*. 1ª edição, New York: Plenum Press, 1981.

- SANTOS, D. P.; TEIXEIRA, L. S. G.; ALMEIDA, S. G.; PONTES, L. A. M.; SOBRINHO, E. V.; GUIMARÃES, P. R. B. *Influência da adição de solventes na formação de goma em gasolinas automotivas*. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2003, Rio de Janeiro. **Trabalhos Técnicos**, Rio de Janeiro.
- SCHREPFER, M. W.; STANSKY, C. A. *Gasoline stability testing and application*. In: NATIONAL FUELS AND LUBRICANTS MEETING, 1981, **Technical Work**, Houston (Texas): National Petroleum Refiners Association, November 5-6, p.1-8.
- SCHULMAN, J. H. e ROBERT, T. S. *Trans. Faraday Soc.*, N° 42B, p. 165, 1976.
- SCRIVEN, L. E. *Nature*. N° 263, p.123, 1976.
- SPEIGHT, James. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Ttechnology*. 4ed., New York; Jonh Wiley & Sons, 1996, 18, 433-469.
- THOMPSON, R. B.; CHENICEK, J. A. *Dihydroxynaphthalenes and some derivatives as gasoline antioxidant*. *Industrial and Engineering Chemistry*. v. 47, n. 7, p. 1431-1432, 1955.