

## ANÁLISE DE CORROSIVIDADE AO COBRE EM MISTURAS DE GASOLINA C E ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL PARA TECNOLOGIA FLEX-FUEL.

Iaponan Soares Domingos<sup>1</sup>; Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado<sup>2</sup>; Ana Catarina Fernandes Coriolano<sup>3</sup>; Antonio Souza de Araujo<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas - [yaponnan@hotmail.com](mailto:yaponnan@hotmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas - [regina.brasil@ufersa.edu.br](mailto:regina.brasil@ufersa.edu.br)

<sup>3</sup> Universidade Potiguar, Escola de Engenharia e Exatas - [catarina.coriolano@unp.br](mailto:catarina.coriolano@unp.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - [araujo.ufrn@gmail.com](mailto:araujo.ufrn@gmail.com)

### RESUMO

A Tecnologia *Flex-fuel* surgiu da necessidade de se buscar combustíveis menos poluentes, causando grande impacto tecnológico, devido a permitir utilização de etanol, gasolina ou de diferentes misturas entre esses dois combustíveis em um mesmo tanque. Os combustíveis nacionais são produzidos para atender requisitos de qualidade, visando garantir que cada produto apresente condições de suprir as exigências dos motores e, permitir que a emissão de poluentes seja mantida em níveis aceitáveis. As características de qualidade dos combustíveis automotivos são controladas pela ANP conforme a Lei nº 9.478/97. A gasolina é constituída por uma mistura de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, possui compostos de oxigênio, enxofre e nitrogênio. No Brasil, a gasolina C distribuída para o consumidor final possui etanol anidro em mistura. O etanol comercializado em postos de combustíveis é hidratado e deve possuir entre 92,5% e 94,6% de pureza alcoólica. A adição de etanol na gasolina provoca alterações nas propriedades físico-químicas do combustível, levando, por exemplo, ao aumento da octanagem. A ação corrosiva da água presente no etanol em mistura com gasolina pode causar problemas nos componentes do motor. Portanto, este trabalho tem o objetivo de investigar o grau de corrosividade que misturas gasolina-etanol, promoveriam em peças fabricadas especialmente de cobre. As análises de corrosão pelo teste da lâmina de cobre demonstraram que amostras de gasolina com 20 e 40% de etanol mancharam fortemente às lâminas. Contrariamente ao esperado, amostras com 60 e 80% de etanol apresentaram resultados conformes com as especificações atuais.

**Palavras-chave:** gasolina, etanol hidratado, misturas, corrosividade ao cobre.

mistura entre os dois. Além de proporcionar vantagens econômicas, a Tecnologia *Flex*

contribui para a redução do nível de emissões de poluentes, no caso do abastecimento exclusivo com álcool. Isso ocorre, devido ao CO<sub>2</sub>, produzido na combustão do álcool, ser

### 1. INTRODUÇÃO

O conceito *Flex-Fuel* é sinônimo de flexibilidade em uso de combustíveis, permitindo o uso de etanol hidratado combustível (EHC), de gasolina ou qualquer

absorvida pela biomassa através do processo de fotossíntese [BRASIL DELGADO, 2006].

A tecnologia se baseia no reconhecimento, por meio de sensores, do teor de álcool em mistura com gasolina e no ajuste automático da operação do motor para as condições mais favoráveis ao uso da mistura em questão. Pode-se dizer que essa tecnologia transformou o motor convencional à gasolina em um motor “inteligente”. Para permitir esse “comportamento inteligente”, uma série de modificações foi feita nos motores convencionais, tais como, adição de itens necessários para auxiliar a partida a frio, utilização de componentes que suportem o maior ataque corrosivo da água presente no álcool etílico hidratado, mudança no tempo de abertura e fechamento das válvulas e nos componentes do sistema de injeção eletrônica e adequação das velas de ignição ao uso dos dois tipos de combustíveis [SIQUEIRA e SIQUEIRA, 2004].

No Brasil, A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP é responsável por proteger os interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos, bem como especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis. Os combustíveis são produzidos para atender requisitos definidos de qualidade, que são determinados por um

conjunto de características físico-químicas previstas nas Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB); da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e de Normas da American Society for Testing and Materials (ASTM). De modo a assegurar o desempenho adequado dos combustíveis, as especificações estabelecidas pela ANP conforme a lei nº. 9.478/1997 determina valores limites para essas características.

Para essa finalidade a ANP mantém um programa para monitorar constantemente a qualidade da gasolina, álcool e óleos diesel comercializados nos postos revendedores brasileiros. Este programa é denominado Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos – PMQC.

A gasolina é um combustível derivado do petróleo. É constituída por uma mistura bastante complexa, com mais de uma centena de diferentes hidrocarbonetos parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, do tipo, líquidos, inflamáveis e voláteis. Em geral, esses hidrocarbonetos são mais leves do que aqueles que compõem o óleo diesel, sendo a maioria saturada (somente com ligações simples) e contendo de 4 a 12 átomos de carbono por molécula e faixa de temperatura de ebulição média entre 30 e 220°C [SCHUETZL *et al.*, 1994]. Além dos hidrocarbonetos, a gasolina contém em

menor quantidade, compostos de oxigênio, enxofre e nitrogênio [GIBBS, 1994].

Para efeitos da Resolução ANP nº 40 de 2013, as gasolinas automotivas classificam-se em: gasolina A, combustível produzido a partir de processos utilizados nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, destinado aos veículos automotivos dotados de motores de ignição por centelha, isento de componentes oxigenados e, gasolina C, combustível obtido da mistura de gasolina A e etanol anidro combustível, nas proporções definidas pela legislação em vigor. As gasolinas A e C podem ser do tipo comum ou premium. Atualmente a gasolina comum contém 27% em volume de etanol anidro e a gasolina premium contém 25%.

O etanol produzido de cana-de-açúcar surgiu, no Brasil, basicamente por duas razões: a necessidade de amenizar as sucessivas crises do setor açucareiro e a tentativa de reduzir a dependência do petróleo importado. Nesse sentido, no início do século XX ocorreram às primeiras ações de introdução do etanol na matriz energética brasileira [LEITE e CORTEZ, 2008].

O etanol é produzido a partir da cana-de-açúcar, através da fermentação da garapa (extraída por meio de difusores ou moendas). Entretanto, ele pode ser obtido industrialmente, como um subproduto da

destilação do petróleo. O eteno, por exemplo, em condições de hidratação, pode dar origem ao etanol [BRASIL DELGADO, 2006].

Desde 1917, álcool etílico anidro (AEA) é usado puro ou misturado a gasolina, como combustível automotivo [NADIM *et al.*, 2001].

A Resolução ANP nº 19/2015 define etanol combustível como: biocombustível proveniente do processo fermentativo de biomassa renovável, destinado ao uso em motores à combustão interna, que possui como principal componente o etanol, o qual é especificado sob as formas de etanol anidro combustível e etanol hidratado combustível. As denominações etanol anidro combustível e etanol hidratado combustível são equivalentes, respectivamente, a álcool etílico anidro combustível e álcool etílico hidratado combustível.

O petróleo cru contém compostos de enxofre, muitos dos quais são removidos durante o processo de refino. Entretanto, dos compostos de enxofre que continuam nos produtos de petróleo, alguns podem ter ação corrosiva em vários metais e, esta corrosividade não é necessariamente relatada diretamente para o teor de enxofre total. O efeito pode variar de acordo com o tipo químico dos compostos de enxofre presente.

O teste de corrosão da lâmina de cobre é designado para avaliar o grau relativo de corrosividade de produtos de petróleo, de acordo com a Norma ASTM D130. O método é utilizado na detecção da corrosividade ao cobre de gasolina de aviação, combustível para turbina de aviação, gasolina automotiva, gasolina natural ou outros hidrocarbonetos tendo pressão de vapor Reid não maior que 18 psi (124 kPa), querosene, óleo diesel, óleo combustível destilado, óleo lubrificante e outros produtos de Petróleo.

Diversos trabalhos na literatura destacam a ação corrosiva da água presente no etanol em mistura com gasolina [ex.: HSIEH *et al.*, 2002; YUKSEL e YUKSEL, 2004], causando problemas nos componentes do motor. Apesar dos veículos *flex-fuel*, serem fabricados com componentes que devam suportar o ataque corrosivo causado pela água, torna-se importante investigar o grau de corrosividade que misturas gasolina-etanol, promoveriam em peças fabricadas com material convencional, especialmente cobre, portanto, este trabalho tem o objetivo de verificar a tendência de variadas misturas entre gasolina C e etanol hidratado combustível (EHC) à corrosão ao cobre.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Coleta e Preparação das Amostras

Amostras de gasolina C e de etanol hidratado foram obtidas em um posto revendedor da cidade de Natal, Estado do Rio Grande do Norte. Os combustíveis foram coletados em frascos de polietileno tereftalato da cor ambar, apropriados para armazená-los.

Diferentes amostras, com valores de concentrações de etanol hidratado na gasolina tipo C de 20, 40, 60 e 80% em volume, foram preparadas. As amostras foram denominadas neste trabalho como: G80:A20; G60:A40; G40:A60 e G20:A80, onde, o A, corresponde ao etanol hidratado, o G, a gasolina C e os números 20; 40; 60 e 80, são relativos ao percentual em volume do combustível. As amostras foram mantidas em refrigerador, com o propósito de manter suas características físico-químicas.

### 2.2. Ensaio da corrosão ao cobre

O ensaio para determinação da corrosividade ao cobre foi realizado na gasolina C e nas amostras provenientes das misturas gasolina-etanol por se tratar de uma característica avaliada apenas em produtos derivados de petróleo.

O teste foi realizado em um equipamento, equipado com banho capaz de

manter a temperatura a  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ , suportes adequados para manter a bomba de teste em posição vertical e imersos a uma profundidade de aproximadamente 100 mm e, termômetro para indicação da temperatura do teste, com graduação de  $1^\circ\text{C}$  de acordo com a norma ASTM D130.

Para realização dos ensaios, inicialmente uma lâmina de cobre teve todas as suas faces polidas com lixa de carbureto de silício de  $65\ \mu\text{m}$ , e em seguida foi lavada com n-hexano. Posteriormente, a lâmina foi removida com pinça de aço inoxidável, do solvente de lavagem e polida novamente com lixa de  $65\ \mu\text{m}$ . O polimento final foi realizado com lixa de  $124\ \mu\text{m}$ . A limpeza final da lâmina foi realizada com algodão umedecido em solvente. Após a lâmina ter obtido polimento uniforme e estar completamente limpa, a mesma foi imersa em cerca de 30 mL de amostra em um tubo de vidro, e colocada em uma bomba de teste de aço inoxidável, que ficou totalmente submersa em um banho com temperatura constante de  $50^\circ\text{C}$ , durante 3 horas. No final deste período a lâmina foi retirada cuidadosamente do tubo, com auxílio de uma pinça, de forma a evitar manchas, em seguida foi lavada com solvente de limpeza e seca com papel de filtro (sem esfregar) e, comparada com o padrão ASTM de Corrosão da Lâmina de Cobre.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras submetidas à análise de corrosividade, pelo teste de escurecimento da lâmina de cobre foram analisadas em triplicata e comparadas com o padrão ASTM de corrosividade (Figura 1).

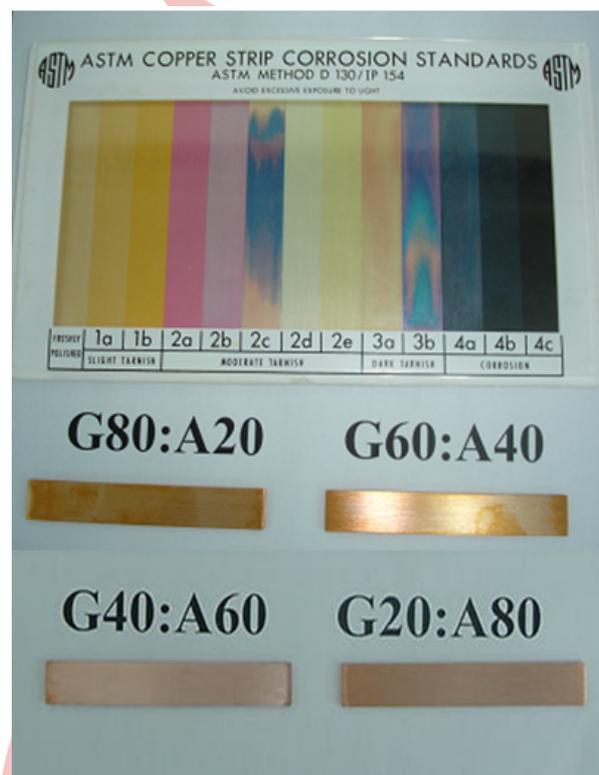


Figura 1. Lâminas de cobre utilizadas nos ensaios de corrosão em comparação com o padrão ASTM.

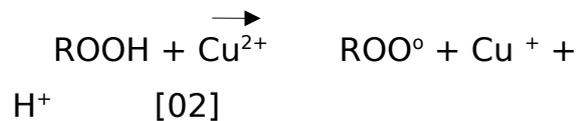
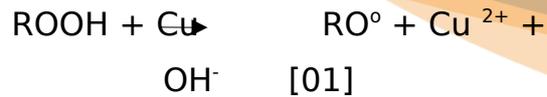
A Tabela 1 contém os resultados de corrosividade obtidos da amostra de gasolina C e das diferentes misturas gasolina-etanol. As lâminas das amostras G80:A20 e G60:A40 foram classificadas como fortemente manchadas (3a) e, portanto, estão em não

conformidade com as especificações atuais que é no máximo 1. Contrariamente ao esperado, as lâminas das amostras G40:A60 e G20:A80 foram classificadas como levemente manchadas (1b), apesar de conterem concentrações superiores de água, em relação as demais amostras, e se apresentaram portanto em conformidade com a legislação.

Tabela 1. Corrosividade ao cobre das amostras de gasolina “C” e das misturas de gasolina-etanol.

Amostras de Combustível	Corrosividade ao Cobre Especificação ANP: máx. 1
Gasolina C	1a
G80:A20	3a
G60:A40	3a
G40:A60	1b
G20:A80	1b

Da revisão da literatura, constatou-se que os íons de cobre em presença de gasolina, aceleram sua peroxidação, catalisando a decomposição de hidroperóxidos. De acordo com Waynick [2001] e Morris *et al*, [1998], as equações usualmente descritas são 1,2 e 3:



Provavelmente o que ocorreu nas amostras em que foram adicionadas concentrações acima de 40% em volume de EHC, é que como continham quantidades mais elevadas de água, os íons de cobre tenderam a formar complexos hidratados, promovendo estabilização no processo de oxidação.

#### 4. CONCLUSÕES

Apesar dos veículos *flex-fuel*, serem fabricados com componentes que devem suportar o ataque corrosivo causado pela água, as análises de corrosão pelo teste de escurecimento da lâmina de cobre, demonstraram que as amostras de gasolina com 20 e 40% de etanol apesar de não causarem diretamente corrosividade, mancharam fortemente às lâminas.

Contrariamente ao esperado, as amostras com 60 e 80% de etanol, mancharam levemente, isto ocorreu provavelmente devido aos íons de cobre terem reagido com a água presente nas mesmas, formando complexos hidratados e estabilizando o processo de oxidação. Portanto em veículos com motores *flex*, seria mais recomendável no caso de o consumidor optar pelo uso de misturas entre os dois combustíveis, a utilização de concentrações maiores de 40% em volume de etanol em relação à gasolina.

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN pela realização dos ensaios e apoio a este trabalho, à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e à Petrobras S/A.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 19, 15 de abril de 2015: Estabelece as especificações do etanol anidro combustível e do etanol hidratado combustível. Republicada DOU de 20/4/2015. Disponível em:

<<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 21 mar. 2016.

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 40, 25 de outubro 2013: Regular as especificações das gasolinas de uso automotivo no território nacional. Republicada DOU de 30/10/2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 21 mar. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D 130 **Standard Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Varnish Test**, 2013.

BRASIL DELGADO, R. C. O. **Preparação e Caracterização de Misturas de Gasolina e Álcool Etilico Hidratado, e Propriedades Térmicas do Resíduo de Destilação das Misturas para Tecnologia Flex-Fuel**. 2006. 160p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN.

GIBBS, L. M. **Automotive fuels: gasoline**. Encyclopedia of Energy, Technology and the

Environment, New York, John Wiley & Sons, 1994.

HSIEH, W.; CHEN, R.; WU, T.; LIN, T. **Engine Performance and Pollutant Emission of an SI Engine Using Ethanol-Gasoline Blended Fuels.** Atmospheric Environment, v. 36, p. 403-410, 2002.

LEITE, R. C. & CORTEZ, L. A. B. **O Etanol Combustível no Brasil.** In: MINISTÉRIO DAS RELAÇÕES EXTERIORES. Biocombustíveis no Brasil: Realidades e perspectivas. Brasília, 2008. Livro em formato eletrônico, disponível em: <[http://sistemas.mre.gov.br/kitweb/datafiles/NovaDelhi/pt-br/file/Biocombustiveis\\_04-etanolcombustivelnobrasil.pdf](http://sistemas.mre.gov.br/kitweb/datafiles/NovaDelhi/pt-br/file/Biocombustiveis_04-etanolcombustivelnobrasil.pdf)>. Acessado em: 22/02/2016.

MORRIS, R. E.; HASAN, M. T.; SU, T. C. K.; WECHTER, M. A.; TURNER, N. H.; SCHREIFETS, J. A. **Significance of Copper Complex Thermal Stability in the Use of Metal Deactivators at Elevated Temperature.** Energy Fuels, v. 12, p. 371-378, 1998.

NADIM, F.; ZACK, P.; HOAG, G. E.; LIU, S. **United States Experience with Gasoline**

**Additives.** Energy Policy, v. 29, p. 1-5, 2001.

SCHUETZLE, D. W. O.; SIEGL, T. E.; DEARTH, E. W.; KAISER, E. W.; GORSE, R.; KREUCHER, W.; KULIK, E. **The relationship between gasoline composition and vehicle hydrocarbon emissions: a review of current studies and future research needs.** Environmental Health Perspectives Supplements, v.102, p. 3-12, 1994.

SIQUEIRA, D. A.; SIQUEIRA, A. A. **Estudo da avaliação da tecnologia Flex-Fuel.** ABCM. Nova Friburgo. 2004.

WAYNINICK, J. A. **The Development and Use of Metal Deactivators in the Petroleum Industry: A Review.** Energy Fuels, v. 15, p. 1325-1340, 2001.

YUKSEL, F. ; YUKSEL, B. **The Use of Ethanol-Gasoline Blend as a Fuel in an SI Engine.** Renewable Energy, v. 29, p. 1181-1191, 2004.