

- ARAÚJO M.A.S. & MEHL A. **Caracterização de Produtos de Oxidação de Óleos Lubrificantes**. Revista Codicid, CENPES/ Petrobras, p. 5 - 14, Fev, 1998.
- BATT, B.D. & FATHONI, A.Z. **Energy & Fuel**, 5, p. 2-21, 1991.
- BLOOM N.S. **Fresenius J. Anal. Chem.** 366, p. 438-443, 2000.
- BRENNER I.B. et al. **J. Anal. Atomic Spectrom.** 11, p. 91-97, 1996.
- BRUNS R.E.; SCARMINIO I.S.; NETO B.B. **Como Fazer Experimentos**. Editora da UNICAMP, 2003.
- CAMPOS R.C.; SANTOS H.R.; GRINBERG P. **Spectrochimica Acta Part B**. 57, p.15-28, 2002.
- CAMPOS, R .C.; SANTOS, H. R. & GRINBERG, P. **Spectrochimica Acta**, Part B, 57, p. 15-28, 2002.
- Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada (Cepa). Disponível em <<http://www.cepa.if.usp.br/energia1999/Grupo1A/refino.html>>. Acesso em: out. 2003.
- CORREA, I.M.G. et al. **Petróleo e Derivados- Noções Básicas**, Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro de Petróleo (IPB), 1989.
- CULLIS C.F.; HOPTON J.D.; TRIMM D.L. **J. appl. Chem.** 18, p. 330-344, 1968.
- DOCEKAL B.; KRIVAN V.; PELZ N. **Fresenius J. Anal. Chem.** 343, p. 873-878, 1992.
- DOYLE MAIA DE OLIVEIRA MONTE, A. **Tese de Doutorado**, PUC-RIO, 2001.
- EL-NAKAT J.H. et al. **Polyhedron**. 13(3), p. 409-415, 1994.
- EURACHEM. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**, Laboratory of the government Chemistry, 2000.
- EURACHEM. **The Fitness for Purpose of Analytical Methods**, A laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Led, 1998.
- FATHONI A.Z. et al. **The Effect of Sulfur Containing Compounds on Stability of Diesel Fuels**. 4th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuel, Orlando, Florida, p. 537-551, 1991.
- FRAUSTO DA SILVA J.J.R. & ROMÃO DIAS A. **Introdução á Química dos Compostos de Coordenação**. Lisboa.
- GONÇALVES I. M.; MURLLO M.; GOMZÁLEZ A.M. **Talanta**. 47, p. 1033-1042, 1998.

- GREEN, J.B. et al. **Causes of Color Change and Sediment Formation in Navy Distillate Fuels**. ASTM STP 1005, Philadelphia, p. 48-62, 1988.
- GREENWOOD N.N. & EARNshaw A. **Chemistry of the Elements**. Butterworth Heinemann, 1989.
- HARDY, D.R. & WECHTER, M.A. **Fuel**, 69, p. 720-724, 1990.
- HAZLETT R.N. et al. **Energy & Fuel**. 5, p. 269-273, 1991.
- HENEGHAN, S.P. & CHIN, L.P. **Autoxidation of Jet Fuels; Implications for Modeling and Thermal Stability**. Proceedings of 5th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuel, Rotterdam, Netherlands, p. 91-102, 1994.
- HORTA NOGUEIRA L.A. **Produção e Processamento de Petróleo e gás Natural no Brasil: Perspectivas e Sustentabilidade nos Próximos 20 anos**. ANP, 2003.
- HORVAT M. & WILKEN R.D. **Fresenius J. Anal. Chem.** 366, p. 415-416, 2000.
- INMETRO. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**. DOQ –CGCRE – 008. Rev. 01. Março/2003.
- Industrial Research Limited / Measurement Standards Laboratory. Disponível em: <<http://www.irl.cri.nz/msl/si-units/chemical/metrology.html>> Acesso em: mar. de 2004.
- INMETRO. **Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia**. 2^a edição; Brasília, SENAI/DN, 2000.
- ISO 5725-2 - **Accuracy (trueness and precision) of Measurement Methods for Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement method**, 1994.
- IUPAC – **Harmonised Guidelines for the In-House Validation of Methods of Analysis** (Technical Report).
- IVANOV S.K. et al. **Stability of Diesel Fuels with Improved Low Temperature Characteristics**. Proceedings of 6th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, Vancouver, B.C., Canada, p. 731-743, Oct, 1997.
- IVANOV, S.K. et al. **Effect of Metal Oxides and Tank' Deposits on the Oxidative Stability of Gasoline**. Proceedings of 5th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuel, Rotterdam, Netherlands, p. 513- 523, 1994.
- JONES C.J. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Bookman, 2002.
- KALITCHIN, Z.D. et al. **The Effect of Some Metals on the Oxidative and Storage Stability of Gasoline**. Proceedings of 5th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuel, Rotterdam, Netherlands, p. 541- 552, 1994.
- KOWALESKA Z.; BULSKA E.; HULANICKI A. **Spectrochimica Acta Part B**, 54, p. 835-843, 1999.

- KUMAR S.J. GANGADHARAN S. **J. Anal. At. Spectrometry**. 14, p. 967-971, 1999.
- KURAMSHIN E.M. et al. **Petroleum Chemistry**. 36 (6), p. 559-566, 1996.
- LEE J.D. **Química Inorgânica**. Edgard Blücher, São Paulo, 1980.
- LEITE F. **Validação de Métodos Analíticos em Análise Química**. 2002.
- LI N.C. et al. **Fuel**. 63, p. 1285-1289, 1984.
- LI N.C. et al. **J. Chin. Chem. Soc.** 34, p. 91-98, 1987.
- LIANG L.; HORVAT M.; DANILCHIK P. **The Science of Total Environment**. 187, p. 57-64, 1996.
- LO COCO F. et al. **Analítica Chimica Acta**. 386, p. 41-46, 1999.
- MARK WILHELM S. & BLOOM N. **Fuel Proc. Technol.** 63, p. 1-27, 2000.
- MARK WILHELM S. **Environmental Science & Technology**. 35 (24), p. 4704-4710, 2001.
- MARK WILHELM S. **Mercury in Petroleum and Natural Gas: Estimation of Emissions from Production, Processing, and Combustion**. U.S. Environmental Protection Agency (EPA-600/R-01-066), Set, 2001.
- MBILENI C.N. et al. **J. Anal. At. Spectrom.** 17, p. 236-241, 2002.
- MÉTODO (ASTM 5304-92). **Standard Test Method for Assessing Distillate Fuel Storage by Oxygen Over Pressure**. EUA, 1992.
- MÉTODO (ASTM D3227-92). **Standard Test Method for Mercaptan Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillated Fuels (Potentiometric Method)**. EUA, 1992.
- MÉTODO (ASTM D664-89). **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**. EUA, 1990.
- MÉTODO (UOP 163-89). **Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons**. EUA, 1989.
- MÉTODO (UOP 202 Modificado). **Determinação de Gás Sulfídrico e Enxofre Mercaptídico em Hidrocarbonetos Líquidos. Método Potenciométrico**. CENPES/ Petrobras, 1984.
- MÉTODO (UOP 938-00). **Total Mercury and Mercury Species in Liquid Hydrocarbons**. EUA, 2000.
- MIGDISOV A.A.; KISTER P.; JONES A.E.W. **Journal of Conference Abstracts**. 5 (2), p. 706, 2000.
- MILLER, J.C. & MILLER J.N. **Statistics for Analytical Chemistry**. John e Sons, 1993.
- MORITA, T. & ASSUMPÇÃO, V.M.R. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**, 12^aed., Edgar Blucher, 2003.

- MORETTIN, P.A. & BUSSAB, W.O. **Estatística Básica**, 2002.
- MORRIS R.E. & MUSHRUSH G.W. **Fuel Science and Technology Int'l.** 8 (5), p. 527-544, 1990.
- MUSHRUSH G.W. & HARDY D.R. **Sediment Precursors in Middle Distillate Fuel Instability Reactions**. Preprints of the American Chemical Society, Division of Fuel. 39 (3), p. 904-907, 1994.
- MUSHRUSH G.W. **Energy & Fuel**. 5(5), p. 749-753, 1991.
- MUSHRUSH G.W. et al. **Energy & Fuels**. 10(2), p. 504-508, 1996.
- MUSHRUSH G.W. et al. **Fuel**. 73 (9), p. 1481-1485, 1994.
- MUSHRUSH G.W. et al. **Instability Chemistry of Middle Distillate and Fuel Oils**. Symposium on Stability and Compatibility of Fuel Oils and Heavy Ends Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, ACS, p. 175-177, 1999.
- MUSHRUSH G.W. et al. **Jet Fuel Instability: Organo-Sulfur Hydroperoxide Interactions**. 3rd International Conference on Long Term Storage Stabilities of Liquid Fuel, London, England, p. 294-306, 1988.
- MUSHRUSH G.W. et al. **Liquid Phase Oxidation of Sulfur Compound**. 2nd International Conference on Long Term Storage Stabilities of Liquid Fuel, San Antonio, Texas, p. 512-525, 1986.
- MUSHRUSH G.W. **Fuel Science and Technology Int'l.** 10 (10), p. 1563-1600, 1992.
- MUSHRUSH G.W. **Fuel Science and Technology Int'l.** 10 (9), p. 1523-1560, 1992.
- MUSHRUSH G.W. **Ind Eng Chem Res**. 26, p. 662-667, 1987.
- NASCIMENTO E.S. & CHASIN A.A.M. **Ecotoxicologia do Mercúrio de seus Compostos**. Centro de Recursos Ambientais –CRA, Série Cadernos de Referência Ambiental, v.1, 2001.
- NISHIOKA M. & TOMICH R.S. **Fuel**. 72, p. 1007-1010, 1993.
- PANDE S.G. & HARDY D.R. **Energy & Fuel**. 11, p. 1019-1025, 1997.
- PANDE S.G. & HARDY D.R. **Energy & Fuel**. 9, p. 177-182, 1995.
- PAOLIELLO M.M.B. & CHASIN A.A.M. **Ecotoxicologia do Chumbo de seus Compostos**. Centro de Recursos Ambientais –CRA, Série Cadernos de Referência Ambiental, v.3, 2001.
- PEDDLEY J.F.; HILEY R.W. & HANCOCK R.A. **Fuel**. 67, p. 469-473, 1988.
- PEDLEY J.F.; HILEY R.W. & HANCOCK R.A. **Fuel**. 67, p. 1124-129, 1988.
- PEDROZO M.F.M. et al. **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo**. Centro de Recursos Ambientais –CRA, Série Cadernos de Referência Ambiental, v.12, 2002.

- POWER J.A. **Fuel**. 65, p. 133-137, 1986.
- RANGEL C.S. **Estatística Básica Aplicada a Validação de Ensaio Químicos**. 1997.
- RANKEL L.A. & ROLLMANN L.D. **Fuel**. 62, p. 44-46, 1983.
- REYES M.N.M. **Dissertação de Mestrado**, PUC-RIO, 2003.
- SANTOS H.R. **Tese de Doutorado**, PUC-RIO, 2000.
- SCHREIFELS J.A. et al. **Energy & Fuel**. 5, p. 263-268, 1991.
- SELLA S.M. **Dissertação de Mestrado**, PUC-RIO, 1990.
- SHIMY T.M. **Energy Sources**. 19, p. 851-860, 1997.
- SHRIVER D.F. & ATKINS P.W. **Química Inorgânica**. Bookman, 2003.
- SILVA I.A. et al. **J. Anal. At. Spectrometry**. 8, p. 749-754, Aug, 1993.
- SILVA I.A. **Tese de Doutorado**, PUC-RIO, 1996.
- SOUZA M.V. **Forno de Grafite - Determinação de Cobre em Óleo Diesel**. Relatório CENPES/Petrobras, Nov, 1999.
- SPEIGHT J.G. **Handbook of Petroleum Analysis**. John Wiley and Sons, Inc., New York, 2001.
- THOMAS J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- TONIETTO G.B. **Dissertação de Mestrado**. PUC-RIO, 1995.
- TURUNEN M. et al. **Analítica Chimica Acta**. 311, p. 85-91, 1995.
- VINHOZA et al. **Determinação de Metais em Óleo Diesel por Absorção Atômica no Forno de Grafite**. Relatório CENPES/ Petrobras - RT QM 008/01, 2001.
- VINHOZA et al. **Forno de Grafite: Metais em Destilados de Petróleo**. Relatório CENPES/ Petrobras - RT QM 006/01, 2001.
- VINHOZA M.M.J. **Dissertação de Mestrado**, PUC-RIO, 1997.
- WALLACE T.J. et al. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Dev.** 3 (3), p. 237-241, 1964.
- WAYNICK J.A. **Energy & Fuel**. 15(6), p. 1325-1340, 2001.
- WECHTER M.A. & Hardy, D. R. **Energy & Fuel**. 10, p. 117-120, 1996.
- WELZ B. **Atomic Absorption Spectrometry**. 2ª edition, VCH, 1985.
- WILLARD H.; MERRITT Jr.L.; DEAN J. **Análise Instrumental**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa , 2ª edição.

8

ANEXOS

8.1.

Descrição dos Métodos Potenciométricos Utilizados

Todas as análises realizadas no estudo das amostras de óleo mineral foram feitas através de titulações potenciométricas. O procedimento e os parâmetros utilizados estão descritos a seguir.

8.1.1.

Determinação de Mercaptan

Pesar a quantidade necessária de amostra, que pode variar de 4 a 25g de amostra, adicionar 20 mL de tolueno e 100 mL de isopropanol purgado com N_2 e com 1% de hidróxido de amônio. Titular a amostra com nitrato de prata ($AgNO_3$) 0.01M em meio alcoólico utilizando um eletrodo de prata (Ag) revestido com sulfeto de prata (Ag_2S). A solução de $AgNO_3$ deve ser padronizada a cada 15 dias [ASTM, D 3227-92; UOP 202 modificado; UOP 163-89].

O limite de detecção do método é 2 mg kg^{-1} de amostra.

8.1.2.

Determinação de Dissulfeto

Em um erlenmeyer, pesar aproximadamente 0.5g de zinco em pó e adicionar anéis de arraste. Pesar 10g de amostra, adicionar 1mL de ácido acético e 25 mL de metanol. Conectar a um condensador e aquecer a amostra até ebulição, deixar em refluxo por 1 hora. Deixar resfriar e adicionar cerca de 20 mL de isopropanol purgado com N_2 . Filtrar e titular como mercaptan [ASTM, D 3227-92; UOP 202 modificado; UOP 163-89].

O limite de detecção do método é 2 mg kg^{-1} de amostra.

8.1.3

Determinação do Índice de Acidez Total

Dependendo da quantidade de acidez da amostra, pesar de 20 a 25g de amostra; adicionar 20 mL de tolueno e 100 mL de do solvente IAT (50% de tolueno + 49.5% de isopropanol + 0.5% de água). Titular com hidróxido de potássio (KOH) 0.01M em meio alcoólico utilizando um eletrodo combinado de vidro com prata / cloreto de prata (Ag/AgCl). A solução de KOH deve ser padronizada a cada 2dias [ASTM D664-89].

O limite de detecção do método é 0.05 mg g⁻¹ de amostra.

8.1.4

Determinação de Acidez Forte

Pesar numa célula de titulação para sistema fechado 30g de amostra; adicionar 20 mL de tolueno e 100mL de metilisobutilcetona (MIBC). Fechar o sistema e purgar a amostra durante 20 minutos com N₂. Titular a amostra com hidróxido de tetrabutilamônio (TBAH) 0.03M em isopropanol, mantendo a atmosfera inerte, utilizando um eletrodo combinado de prata / cloreto de prata (Ag/AgCl). A solução de TBAH deve ser padronizada a cada 20 dias [Vinhoza, 1997].

O limite de detecção do método é 0.01 mg g⁻¹ de amostra.

8.1.5

Parâmetros Utilizados nos Métodos Potenciométricos

A Tabela 57 apresenta os parâmetros utilizados nas determinações de mercaptan (RSH) e dissulfeto (RSSR), índice de acidez total (IAT) e acidez forte.

Tabela 57 - Parâmetros Instrumentais.

Parâmetros	RSH/RSSR	IAT	Acidez Forte
Titration Parameters			
V step (mL)	0.02	0.01	0.01
Titration rate (mL min ⁻¹)	1.0	0.1	0.1
Signal drift (mV min ⁻¹)	50		
Equilibrium time (s)	1		
Start V	OFF		
Pause	200	200	1380
Meas.input	1		
Temperature (°C)	25		
Stop Conditions			
Stop V	Absolute		
Stop V	OFF		
Filling rate	Max. mL min ⁻¹		
Statistics			
Status	On		
Mean	N=2		
Evaluation			
EPC (mV)	10	30	30
EP recognition	All		

8.2.

Descrição dos Métodos de Absorção Atômica Utilizados

8.2.1.

Preparo das Amostras de Óleo Mineral em Microemulsão

Para determinação de chumbo em óleo mineral foi utilizada uma microemulsão com o intuito de estabilizar o metal na amostra. O procedimento usado no preparo da microemulsão esta descrito a seguir.

* Microemulsão:

- 1.4 mL da amostra de óleo mineral;
- 0.1mL de HNO₃ 50%;
- 2.0 mL de n-octano;
- 6.5 mL de n-propanol.

As curvas de calibração foram preparadas da mesma maneira que as amostras utilizando a matriz de óleo mineral e um padrão organometálico de chumbo 5000 ppm da Conostan.

As amostras foram analisadas inicialmente na chama, cuja composição da chama utilizada foi de ar/acetileno. Depois dessas análises, as amostras que ficaram abaixo do limite de detecção foram feitas no forno de grafite.

Essas análises foram realizadas utilizando um forno de grafite com plataformas de L'vov, 20µL da amostra e 10µL do modificador químico universal (Pd/Mg(NO₃)₂). O programa de temperatura usado para determinação de chumbo nessas amostras de óleo mineral pode ser visto na Tabela 58.

Tabela 58 – Programa de Temperatura para Determinação de Chumbo nas Amostras de Óleo Mineral com Microemulsão.

Step	T (°C)	Ramp	Hold	Stop Flow	Read
1	90	1	10	-	-
2	120	20	10	-	-
3	800	10	20	-	-
4	20	1	10	-	-
5	1800	0	5	5	*
6	20	1	5	-	-
7	2600	1	3	-	-
8	20	1	15	-	-

8.2.2.**Preparo das Amostras dos Sólidos Formados**

A determinação da concentração de chumbo nos sólidos obtidos nas amostras durante o monitoramento foi realizada através do método de espectrometria de absorção atômica na chama (composição de ar/acetileno). O procedimento utilizado no preparo das amostras foi o seguinte:

- De acordo com a quantidade da amostra, pesar de 0.1 a 3.0mg da amostra,
- Adicionar 1-2mL de ácido nítrico (supra puro) até dissolução total do sólido;
- Avolumar com água deionizada até atingir o volume de 10mL.

8.2.3.**Descrição do Método UOP 938-00 (Análise de Mercúrio)**

Este método é utilizado para determinar mercúrio total em hidrocarbonetos líquidos usando um analisador de mercúrio, o NIC Mercury Analyser/ Model SP-3D, específico para este método. Ele é aplicado em amostras contendo de 0.1 a 10,000 ng/mL de mercúrio.

O NIC é constituído por um coletor, um atomizador de mercúrio e um detector. A amostra é decomposta pelo aquecimento realizado pelo aparelho, os vapores de mercúrio nos produtos gasosos são coletados pelo coletor de mercúrio como amalgama de ouro. A temperatura do coletor é mantida a 150°C para prevenir a adsorção de produtos da combustão sobre o coletor. No final do processo de amalgamação de ouro, o mercúrio é liberado para um coletor e aquecido até 700°C. Os vapores de mercúrio são carreados para uma célula de absorção, por um gás puro, e detectado pela técnica de vapor a frio.

Para realização dessas análises foram utilizados 100µL da amostra.

8.3.

Amostras de Óleo Mineral com os Heterocompostos Puros

As Tabelas 59 - 62 apresentam os resultados das análises de mercaptan (RSH), dissulfeto (RSSR), índice de acidez total (IAT) e acidez forte para as amostras de óleo mineral com mercaptan, ácido hexanóico e a mistura na ausência de chumbo.

Tabela 59 - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral.

AMOSTRA	RSH (mg de S kg ⁻¹ de amostra)						
	1ºdia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
D3	182	180	181	-	176	190	197
D3a	191	185	173	186	179	156	179
D4a	< 2						

Tabela 60 - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral.

AMOSTRA	RSSR (mg de S kg ⁻¹ de amostra)						
	1ºdia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
D3	11	5	29	-	9	58	< 2
D3a	< 2	10	7	7	16	50	28.5
D4a	< 2						

Tabela 61 - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral.

AMOSTRA	IAT (mg de KOH g ⁻¹ de amostra)						
	1ºdia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
D3	<0.05						
D3a	0.21	0.17	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19
D4a	0.20	0.21	0.18	0.17	0.20	0.19	0.20

Tabela 62 - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostras de Óleo Mineral.

AMOSTRA	Acidez Forte (mg de TBAH kg ⁻¹ de amostra)		
	1 mês	6 meses	1ano
D3	< 0.01		
D3a	< 0.01		