



Mônica Maria Jorge Vinhoza

**Estudo do comportamento dos metais chumbo e
mercúrio na presença do 1-dodecanotiol e do ácido
hexanóico em matriz de hidrocarbonetos**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química do Departamento de Química da
PUC-Rio como parte dos requisitos parciais para
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Prof^a. Judith Felcman
Co-orientadora: Dr^a. Maria Luiza B. Tristão

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2005



Mônica Maria Jorge Vinhoza

**Estudo do comportamento dos metais chumbo e mercúrio
na presença do 1-dodecanotiol e do ácido hexanóico em
matriz de hidrocarbonetos**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção
do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em
Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão
Examinadora abaixo assinada.

Profª Judith Felcman
Orientador
PUC – Rio

Drª. Adriana Doyle Maia de Oliveira Monte
PUC-Rio

Drª. Alessandra Rangel Cassella
Cenpes / Petrobras

Profª. Ana Lucia Ramalho Mercê
UFPR

Profª. Andréa de Moraes Silva
CEFETEQ

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio
PUC-Rio

Prof. Eugenio Leal
Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de fevereiro de 2005

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Mônica Maria Jorge Vinhoza

Graduou-se em Química Licenciatura e Bacharelado na UFF (Universidade Federal Fluminense) em 1992. Obteve o título de Mestre em Química Analítica na PUC-Rio em 1997. Atuou na área de educação (Ensino Médio e Fundamental) durante 13 anos e trabalhou como pesquisador em projetos de pesquisa na área de petróleo no CENPES/Petrobras.

Ficha catalográfica

Vinhoza, Mônica Maria Jorge

Estudo do comportamento dos metais chumbo e mercúrio na presença do 1-dodecanotiol e do ácido hexanóico em matriz de hidrocarbonetos / Mônica Maria Jorge Vinhoza; orientadora: Judith Felcman ; co-orientadora: Maria Luiza Bragança Tristão. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Química, 2005.

131 f.: il. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas

1. Química – Teses. 2. Compostos heteroatômicos. 3. Ácido hexanóico. 4. Mercaptan. 5. Chumbo. 6. Mercúrio. 7. Degradação de combustíveis. I. Felcman, Judith. II. Tristão, Maria Luiza Bragança. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho
ao meu marido Marco Aurélio,
aos meus pais, Décio e Terezinha,
às minhas irmãs Patrícia e Tatiana,
à minha afilhada Amanda e à minha avó Edmar
pelo amor e confiança que sempre depositaram em mim.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pela sua presença em todos os momentos da minha vida, por esta oportunidade, pelas pessoas maravilhosas que conheci e convivi durante esses anos e por estar aqui finalizando mais uma etapa na minha vida. E de modo muito especial gostaria de agradecer a você Judith, não só pela orientação, mas pelo exemplo, carinho e amizade que sempre estiveram presentes nesses anos de convivência.

À Maria Luiza pela orientação e amizade.

Ao meu marido Marco Aurélio pelo amor, amizade e companheirismo em todos os momentos deste trabalho.

À minha família pelo amor, força e incentivo em todos os momentos da minha vida.

Aos meus amigos que sempre estiveram do meu lado.

Ao professor Alfredo Cintra que despertou em mim o interesse pela química.

Aos meus queridos amigos Marcelo e Cristiane que me acompanharam de perto e onde encontrei muito apoio, carinho e força.

Aos amigos da PUC-Rio, especialmente, Andréa, Bárbara, Grisset, Jaqueline, José Arthur, Luciana, Martha, Otávio, Rosane e Sérgio pela amizade, apoio e pelos bons momentos que passamos juntos.

À Adriana Doyle pela ajuda, carinho e amizade.

Ao Jorge pelo carinho e paciência.

Ao Laboratório de Absorção Atômica da PUC-Rio, principalmente, Reinaldo, Rodrigo, Andréia e Sérgio, pelo carinho e paciência com que me receberam.

Às amigas Olívia e Iracy do Cenpes/Petrobras pela ajuda, carinho e atenção.

Aos amigos e funcionários da PUC-Rio, principalmente , Zuleide e Norberto pelo carinho.

Às amigas Fátima e Lígia pelas orientações, carinho e atenção.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Aos membros da banca pela análise do trabalho.

À PUC-Rio pelo suporte técnico.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A todos vocês, presentes ou não nessas linhas, mas que estiveram sempre do meu lado , deixo meu carinho e a minha eterna gratidão.

Resumo

Vinhoza, Mônica Maria Jorge; Felcman, Judith; Tristão, Maria Luiza Bragança. **Estudo do comportamento dos metais chumbo e mercúrio na presença do 1-dodecanotiol e do ácido hexanóico em matriz de hidrocarbonetos.** Rio de Janeiro, 2005. 131p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os combustíveis constituem um grupo de extrema importância para a economia de cada país. Alterações nas suas propriedades químicas e físico-químicas podem ocorrer devido a reações químicas no meio, comprometendo assim, a qualidade do produto, o que não é desejável. Um dos fatores que influenciam na estabilidade desses combustíveis é a presença de metais, provenientes do contato com os componentes metálicos de todo o sistema de produção, distribuição e estocagem, que agem como catalisadores dessas reações. Como os mecanismos de degradação são complexos, o estudo dessas reações é de grande importância, para um melhor entendimento das causas de instabilidade dos combustíveis. Por isso este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento dos metais chumbo e mercúrio, em seus diversos estados de oxidação, juntamente com compostos heteroatômicos presentes nos combustíveis utilizando o óleo mineral como matriz de hidrocarbonetos com alto teor de pureza. Para realização deste trabalho foram escolhidos o 1-dodecanotiol e o ácido hexanóico como referência dos principais compostos de enxofre – mercaptans - e ácidos carboxílicos existentes nos combustíveis. Os metais foram adicionados na forma elementar (Pb^0/Hg^0) e como óxidos (PbO e PbO_2/HgO). Inicialmente foram realizados testes combinando os metais e seus óxidos com cada um desses dois compostos puros e com a mistura dos dois. Depois amostras foram preparadas adicionando-se ao óleo mineral essas combinações, utilizando uma concentração suficiente de mercaptan e uma acidez correspondente a dos combustíveis. Essas amostras foram monitoradas durante 1 ano (Pb) e 6 meses (Hg) para observar qualquer alteração nas concentrações inicialmente adicionadas. Todos os métodos analíticos utilizados no monitoramento, com exceção do de acidez forte, já estavam validados. Devido à sua importância, o método de acidez forte foi validado neste trabalho, para assim confirmar

estatisticamente, a confiabilidade do método. Os resultados obtidos na validação do método de acidez forte confirmam que as condições indicadas são as melhores. No caso do Pb, os testes iniciais mostraram que este metal reage com os compostos adicionados, com exceção do PbO_2 , que não mostrou nenhuma alteração quando em contato com o ácido. Já nas amostras de óleo mineral foram observados, em alguns casos, alterações nas concentrações de mercaptan, dissulfeto e acidez total na solução durante o período monitorado. Também foram constatadas a presença de chumbo na solução e a formação de precipitados na maioria das amostras. Avaliando cada amostra separadamente pode-se observar os processo de oxi-redução ocorridos em cada uma delas e concluir que o estado de oxidação do chumbo influencia diretamente na velocidade da reação. Entre as amostras de óleo mineral o caso mais crítico ocorre quando o Pb^{4+} entra em contato com a mercaptan e o ácido hexanóico, pois nestas condições a mercaptan (1-dodecanotiol) se oxida a dissulfeto, que por sua vez se oxida formando ácido sulfônico correspondente. Neste caso, a presença de acidez forte foi constatada através do deslocamento do potencial inicial da amostra no sentido positivo e nas demais alterações ocorridas na solução. No caso do mercúrio, pode-se dizer que em todos os testes preliminares a reação ocorreu tanto com o mercúrio metálico (Hg^0) como com o óxido (HgO). O único caso que não reagiu neste período foi o HgO com o ácido. Em todas as amostras de óleo mineral, a presença de mercúrio foi detectada, devido à solubilidade do mercúrio neste meio. As alterações que ocorreram no caso do Hg^{2+} indicam que este íon reage com os compostos heteroatômicos de enxofre e oxigênio que estão presentes nos combustíveis, formando produtos de degradação que afetam a qualidade do produto destinado ao consumo.

Palavras-chave

Compostos heteroatômicos; mercaptan; ácido hexanóico; chumbo; mercúrio; degradação de combustíveis.

Abstract

Vinhoza, Mônica Maria Jorge; Felcman, Judith; Tristão, Maria Luiza Bragança. **Study of the behavior of the metals lead and mercury in the presence of 1-dodecanethiol and hexanoic acid in hydrocarbons matrix.** Rio de Janeiro, 2005. 131p. Thesis - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Fuels constitute a group of extreme importance in the economy of any country. Changes in their chemical and physical-chemical properties, such as sediment formation and/or color variation, can occur due to chemical reactions in the moiety and interfere in the products' quality, which is not desirable. One of the factors that influence the stability of fuels is the presence of metals, caused by the contact with metallic components in the production, distribution and storage systems, which act as catalysts of these reactions. Since the degradation mechanisms are complex, the study of these reactions is of great importance for a better understanding of the reasons for fuel instability. Thus, this work has the purpose of studying the behavior of the metals lead and mercury in different oxidation states, in the presence of heteroatomic compounds that exist in fuels, using mineral oil as a matrix of hydrocarbons with high purity level. For this research were chosen 1-dodecanethiol and hexanoic acid, which represent the main sulfur compounds - mercaptan - and carboxylic acids present in fuels. The metals were added as the metallic form (Pb^0/Hg^0) and as oxides (PbO and PbO_2/HgO). The study begun with tests performed combining the metals and their oxides with each of these two compounds and with a mixture of both. Afterwards the samples were prepared by adding mineral oil to the combinations above using a sufficient quantity of mercaptan and an acidity that corresponds to that in fuels. These samples were monitored for 1 year (Pb) and 6 months (Hg) in order to observe any alteration in the concentrations added. All control methods used but strong acidity were normalized. Due to its importance, this control method was validated in this work in order to statistically confirm the method's reliability. The results obtained in the validation of the strong acidity method confirmed that the defined conditions were the best. In the case of lead, the results of the initial tests show that this metal reacts with the added

compounds in all oxidation states except PbO_2 , which did not show any alteration when in contact with the acid. In the mineral oil samples alterations in the mercaptan, disulfide and total acidity concentration were noticed in some cases during the observation period. The presence of lead in the solution and the formation of precipitates in most samples were also evidenced. Evaluating each sample individually, the redox processes that occurred in each one could be observed and we concluded that the oxidation state of lead directly influences the reaction's kinetics. Among the mineral oil samples the most critical case occurs when Pb^{4+} contacts the mercaptan and hexanoic acid in oil, because in these conditions the mercaptan oxidizes and forms the correspondent sulfonic acid. In this case, the presence of strong acidity was evidenced by the initial potential shift in the positive direction and by other alterations that occurred in solution. In the case of mercury it could be concluded that in all preliminary tests performed, a reaction occurred both with metallic mercury (Hg^0) and with the oxide (HgO). The only case that did not react in the period studied was that of Hg^0 with the acid. In the mineral oil samples the presence of mercury was detected in all samples due to the solubility of mercury compounds in this moiety. The alterations that occurred in the case of Hg^{2+} indicate that this ion reacts with the added compounds, including mineral oil. Based on these results it was possible to conclude that the presence of these metals, in all of their oxidation states, causes them to react with the heteroatomic compounds of sulfur and oxygen that are present in fuels, forming degradation products which affect the quality of the product destined to consumption.

Keywords

Heteroatomic compounds; 1-dodecanethiol; hexanoic acid; lead; mercury; fuel degradation.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	20
2 O PETRÓLEO	24
2.1. Estabilidade de Combustíveis	29
2.2. Impurezas do Petróleo	33
2.2.1. Compostos de Enxofre	33
2.2.2. Compostos Oxigenados	35
2.2.3. Compostos Nitrogenados	36
2.2.4. Compostos Metálicos	38
2.3. Proposta de Trabalho	40
3 PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1. Procedimento	42
3.1.1. Método Potenciométrico	45
3.1.2. Determinação de Chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica utilizando Microemulsão	46
3.2. Validação do Método de Acidez Forte	47
3.2.1. Parâmetros de Validação	48
3.2.1.1. Recuperação	48
3.2.1.2. Limite de Detecção do Método (LDM)	48
3.2.1.3. Limite de Quantificação (LQ)	49
3.2.1.4. Precisão	49
3.2.1.5. Incerteza de Medição	50
3.2.1.6. Testes Estatísticos	51
3.2.2. Procedimento de Validação	52
3.3. Aparelhagem	54
3.4. Reagentes	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. Validação do Método de Acidez Forte	56
4.2. Comportamento do Chumbo com Compostos Heteroatômicos Puros	64
4.2.1. Chumbo Metálico	64

4.2.2. Óxido de Chumbo II	66
4.2.3. Óxido de Chumbo IV	68
4.3. Comportamento do Chumbo com Compostos Heteroatômicos em Matriz de Óleo Mineral	72
4.3.1. Amostras na presença de Chumbo Metálico	72
4.3.2. Amostras na presença de Óxido de Chumbo II	81
4.3.3. Amostras na presença de Óxido de Chumbo IV	89
4.4. Comportamento do Mercúrio com Compostos Heteroatômicos Puros	99
4.4.1. Mercúrio Metálico	99
4.4.2. Óxido de Mercúrio II	101
4.5. Comportamento do Mercúrio com Compostos Heteroatômicos em Matriz de Óleo Mineral	104
4.5.1. Amostras na presença de Mercúrio Metálico	104
4.5.2. Amostras na presença de Óxido de Mercúrio II	109
5 CONCLUSÕES	116
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	120
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
8 ANEXOS	126
8.1. Descrição dos Métodos Potenciométricos Utilizados	126
8.1.1. Determinação de Mercaptan	126
8.1.2. Determinação de Dissulfeto	126
8.1.3. Determinação do Índice de Acidez Total	127
8.1.4. Determinação de Acidez Forte	127
8.1.5. Parâmetros Utilizados nos Métodos Potenciométricos	128
8.2 Descrição dos Métodos de Absorção Atômica Utilizados	129
8.2.1 Preparo das Amostras de Óleo Mineral em Microemulsão	129
8.2.2. Preparo das Amostras dos Sólidos Formados	130
8.2.3. Descrição do Método UOP 938-00 (Análise de Mercúrio)	130
8.3. Amostras de Óleo Mineral com os Heterocompostos Puros	131

Lista de Figuras

Figura 1 - Perfil de Produção de Derivados nas Refinarias Brasileiras (% total).	26
Figura 2 - Esquema de Destilação para Obtenção de Combustíveis.	27
Figura 3 - Esquema de Oxidação de Mercaptan a Ácido Sulfônico.	31
Figura 4 - Preparo das Amostras de Chumbo com os Compostos Heteroatômicos Puros.	42
Figura 5 - Contribuições de Incerteza.	63
Figura 6 - Comportamento do Chumbo Metálico com a Mercaptan.	64
Figura 7 - Comportamento do Chumbo Metálico com o Ácido Hexanóico.	65
Figura 8 - Comportamento do Chumbo Metálico com a Mercaptan e o Ácido Hexanóico.	66
Figura 9 - Comportamento do Óxido de Chumbo II com a Mercaptan.	67
Figura 10 - Comportamento do Óxido de Chumbo II com o Ácido Hexanóico.	67
Figura 11 - Comportamento do Óxido de Chumbo II com a Mercaptan e o Ácido Hexanóico.	68
Figura 12 - Comportamento do Óxido de Chumbo IV com a Mercaptan.	69
Figura 13 - Comportamento do Óxido de Chumbo IV com o Ácido Hexanóico.	69
Figura 14 - Comportamento do Óxido de Chumbo VI com a Mercaptan e o Ácido Hexanóico.	70
Figura 15 - Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico	73
Figura 16 - Amostra de Óleo Mineral com Chumbo Metálico e Ácido Hexanóico.	76
Figura 17 - Reações Propostas para Amostra A1a.	77
Figura 18 - Reações Propostas para Amostra A2.	78
Figura 19 - Amostra de Óleo Mineral com Chumbo Metálico, Mercaptan e Ácido Hexanóico.	80
Figura 20 - Reações Propostas para Amostra A2a.	80
Figura 21 - Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.	83
Figura 22 - Reações Propostas para Amostra B1a.	86
Figura 23 - Reações Propostas para Amostra B2.	87
Figura 24 - Reações Propostas para Amostra B2a.	88
Figura 25 - Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.	91
Figura 26 - Reações Propostas para Amostra C1a.	93
Figura 27 - Reações Propostas para Amostra C2.	94
Figura 28 - Resultado de Acidez Forte da Amostra C212a.	96

Figura 29 - Reações Propostas para Amostra C2a.	97
Figura 30 - Comportamento do Mercúrio Metálico com a Mercaptan.	99
Figura 31 - Comportamento do Mercúrio Metálico com o Ácido Hexanóico.	100
Figura 32 - Comportamento do Mercúrio Metálico com a Mercaptan e o Ácido Hexanóico.	101
Figura 33 - Comportamento do Óxido de Mercúrio II com a Mercaptan.	101
Figura 34 - Comportamento do Óxido de Mercúrio II com o Ácido Hexanóico.	102
Figura 35 - Comportamento do Óxido de Mercúrio II com a Mercaptan e o Ácido Hexanóico.	103
Figura 36 - Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.	104
Figura 37 - Reações Propostas para Amostra H1.	107
Figura 38 - Reações Propostas para Amostra H1a.	107
Figura 39 - Reações Propostas para Amostra H2.	107
Figura 40 - Reações Propostas para Amostra H2a.	108
Figura 41 - Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.	109
Figura 42 - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.	111
Figura 43 - Reações Propostas para Amostra I1.	112
Figura 44 - Reações Propostas para a Amostra I1a.	113
Figura 45 - Reações Propostas para Amostra I2.	114
Figura 46 - Reações Propostas para Amostra I2a.	115

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Resumo dos Trabalhos Relacionados com a Presença de Compostos Heteroatômicos e de Metais nos Derivados de Petróleo.	21
Tabela 2 - Análise Elementar do Óleo Cru Típico (% em peso).	25
Tabela 3 - Faixas de Destilação do Petróleo.	26
Tabela 4 - Tipos e Nomenclaturas de Compostos Orgânicos de Enxofre.	33
Tabela 5 - Tipos e Nomenclatura dos Compostos Oxigenados.	35
Tabela 6 - Tipos e Nomenclatura dos Compostos Nitrogenados.	36
Tabela 7 - Metais Traço em Combustíveis Destilados. [Reyes, 2003]	39
Tabela 8 - Identificação das Amostras de Óleo Mineral.	44
Tabela 9 - Análises Quantitativas Utilizadas no Monitoramento das Misturas.	45
Tabela 10 - Resultados da Titulação do Composto Base contendo 540 mg kg^{-1} do Ácido p-toluenossulfônico com os Solventes I (isopropanol) e II (MIBC).	56
Tabela 11 - Resultados Obtidos para 30g do Composto Base contendo 54 mg kg^{-1} de Ácido p-toluenossulfônico com os Solventes I (isopropanol) e II (MIBC).	57
Tabela 12 - Resultados Obtidos para 30g do Composto Base com os Solventes I (isopropanol) e II (MIBC) usando TBAH como Titulante.	58
Tabela 13 - Determinação da Acidez Forte em 30g do Composto Base com Acidez Desconhecida com o Solvente I e II.	59
Tabela 14 - Resultados do Teste de Homogeneidade entre os Técnicos para o Solvente I pelo Método Análise de Variância (ANOVA).	59
Tabela 15 - Resultados do Teste de Homogeneidade entre os Técnicos para o Solvente II pelo Método Análise de Variância (ANOVA).	60
Tabela 16 - Determinação de Acidez Forte em 30g da Amostra de Óleo Diesel (D-4397) depois do Envelhecimento com os Solventes I e II.	61
Tabela 17 - Resultados dos Testes de Equivalência e Homogeneidade entre as Variâncias dos Solventes I e II.	61
Tabela 18 - Cálculo de Incerteza de Medição do Método de Acidez Forte.	62
Tabela 19 - Resultados das Análises de Óleo Mineral.	72
Tabela 20 - Identificação das Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.	73
Tabela 21 - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.	74
Tabela 22 - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.	74
Tabela 23 - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.	74

Tabela 24 - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.	74
Tabela 25 - Resultados das Análises de Chumbo por Absorção Atômica para Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.	75
Tabela 26 - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.	75
Tabela 27 - Identificação das Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.	81
Tabela 28 - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.	81
Tabela 29 - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.	82
Tabela 30 - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.	82
Tabela 31 - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.	82
Tabela 32 - Resultados das Análises de Chumbo por Absorção Atômica para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.	82
Tabela 33 - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.	83
Tabela 34 - Porcentagem de Chumbo nos Sólidos Formados pelas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.	83
Tabela 35 - Identificação das Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.	89
Tabela 36 - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.	89
Tabela 37 - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.	89
Tabela 38 - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.	90
Tabela 39 - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.	90
Tabela 40 - Resultados das Análises de Chumbo por Absorção Atômica para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.	90
Tabela 41 - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.	90
Tabela 42 - Porcentagem de Chumbo nos Sólidos Formados pelas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.	91
Tabela 43 - Identificação das Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico	104
Tabela 44 - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.	105

Tabela 45 - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.	105
Tabela 46 - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.	105
Tabela 47 - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostra de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.	105
Tabela 48 - Resultados das Análises de Mercúrio por Absorção Atômica para Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.	106
Tabela 49 - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.	106
Tabela 50 - Identificação das Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.	109
Tabela 51 - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.	110
Tabela 52 - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.	110
Tabela 53 - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.	110
Tabela 54 - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostra de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.	110
Tabela 55 - Resultados das Análises de Mercúrio por Absorção Atômica para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.	111
Tabela 56 - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.	111
Tabela 57 - Parâmetros Instrumentais.	128
Tabela 58 - Programa de Temperatura para Determinação de Chumbo nas Amostras de Óleo Mineral com Microemulsão.	129
Tabela 59 - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral.	131
Tabela 60 - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral.	131
Tabela 61 - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral.	131
Tabela 62 - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostras de Óleo Mineral.	131

Símbolos

Pb⁰ - Chumbo metálico

PbO - Óxido de chumbo II

PbO₂ - Óxido de chumbo IV

IAT - Índice de acidez total

RSH - Mercaptan

RSSR - Dissulfeto

%R - Recuperação

LDM - Limite de detecção do método

LQ - Limite de Quantificação

Repe - Repetitividade

r - Limite de repetitividade

Repro - Reprodutibilidade

R – Limite de Reprodutibilidade

u(y) - Incerteza padrão

u_c(y) - Incerteza padrão combinada

U - Incerteza expandida

k - Fator de abrangência

ANOVA - Análise de variância

S - Desvio padrão

gl - Graus de liberdade

ASTM – American society for testing and materials

UOP –Universal oil products company

MIBC - Metilisobutilcetona

KOH - Hidróxido de potássio

TBAH - Hidróxido de tetrabutylamônio

AgNO₃ - Nitrato de prata

Hg⁰ - Mercúrio metálico

Hg²⁺ - Mercúrio II

HgO - Óxido de mercúrio II

*A vida não consiste em ter boas cartas na mão
e sim em jogar bem as que se tem.*

Josh Billings