

# 1 INTRODUÇÃO

Tem sido relatado na literatura que a presença de compostos heteroatômicos em derivados de petróleo está associada a processos de degradação que ocorrem durante a estocagem, influenciando portanto na estabilidade do produto final [Vinhoza, 1997].

Estudos sobre processos de degradação a partir de reações de oxidação envolvendo compostos sulfurados têm sido realizados. Mushrush e colaboradores, em 1994, avaliaram os mecanismos mais prováveis de oxidação de compostos organo-sulfurados em meio de hidrocarbonetos e confirmaram que esses compostos são precursores da formação de ácidos sulfônicos contribuindo assim para instabilidade do produto.

Sabe-se também que a força ácida de compostos oxigenados presentes é um fator determinante na formação de sedimentos [Hardy e Wecher, 1990].

Como se pode ver há necessidade de caracterizar e quantificar as diferentes espécies que participam destes processos, visando acompanhar os fenômenos de degradação de um determinado produto de petróleo, bem como a qualidade do produto destinado ao consumo durante o período de estocagem [Vinhoza, 1997].

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica nos principais sites de pesquisa englobando o período de 1984 – 2004, com a finalidade de avaliar os trabalhos já realizados a respeito do comportamento dos compostos heteroatômicos presentes nos derivados de petróleo, na ausência ou presença de metais, nos processos de degradação de combustíveis durante a estocagem. Outra fonte de pesquisa foram as referências dos artigos e teses consultados. Os resumos dos trabalhos encontrados na literatura podem ser vistos na Tabela 1.

**Tabela 1-** Resumo dos Trabalhos Relacionados com a Presença de Compostos Heteroatômicos e de Metais nos Derivados de Petróleo.

<b>Autor</b>	<b>Ano</b>	<b>Matriz</b>	<b>Espécies Estudadas</b>
Wallace et al	1964	-	Mercaptans e metais de transição
Cullis et al	1968	Sistemas gás-líquido	Mercaptan
Rankel e Rollmann	1983	Petróleo	Metais
Li et al	1984	Combustíveis líquidos	Cobre e compostos heteroatômicos
Mushrush et al	1986	Destilados médios	Compostos organo-sulfurados
Power A.J.	1986	Óleo diesel	Gomas formadas durante estoque
Li et al	1987	Combustíveis	Fenol, tiofenol, 2,6-dimetilfenol e 2-metilpiridina, cobre e misturas
Mushrush et al	1987	Benzeno e tetradecano	Sulfeto de hexil, dodecanotiol
Hiley e Peddley	1988	Óleo diesel	Compostos de enxofre e nitrogênio
Mushrush et al	1988	Destilados médios	Compostos organo-sulfurados
Pedley et al	1988	Óleo diesel	Compostos de enxofre e nitrogênio na presença de ácido
Green et al	1988	Óleo diesel	Produto de degradação
Hazlett e Schreifels	-	Combustível	Compostos heteroatômicos na presença de ácido
Morris e Mushrush	1990	Dodecano	Compostos organo-sulfurados
Hardy e Wechter	1990	Óleo diesel	Compostos de nitrogênio e enxofre e os ácidos presentes
Sella	1990	Querosene	Metais Cu, Ni, Fe e Pb
Mushrush et al	1991	Óleo diesel	Compostos nitrogenados na presença de ácidos
Batts e Fathoni	1991	Óleo diesel	Compostos heteroatômicos
Fathoni e Batts	1991	Óleo diesel	Compostos de enxofre
Hazlett et al	1991	Destilados médios	Ácidos orgânicos e compostos de enxofre
Mushrush (1)	1992	Destilados médios	Compostos organo-sulfurados
Mushrush (2)	1992	Destilados médios	Compostos organo-sulfurados
Docekal et al	1992	Óleo diesel	Metais, nitrogênio e enxofre

Nishioka e Tomich	1993	Combustíveis fósseis	Compostos de enxofre
El-Nakata et al	1993	Benzeno e tiols	Metais
Mushrush et al	1994	Combustíveis	Compostos de enxofre, nitrogênio e hidroperóxido
Mushrush et al	1994	Destilados médios	Compostos Heteroatômicos
Ivanov et al	1994	Gasolina	Metais
Kalitchin et al	1994	Gasolina	Metais ferro e zinco
Heneghan e Chin	1994	Combustíveis	Mecanismo de auto oxidação
Pande e Hardy	1995	Combustíveis	Cobre
Turunen	1995	Óleos pesados	Metais traços
Tonietto	1995	Óleo diesel	Metais cobre e chumbo
Kuramshin et al	1996	Óleo diesel	Metais cobre e ferro
Liang et al	1996	Derivados de petróleo	Mercúrio
Brenner et al	1996	Gasolina	Chumbo
Mushrush et al	1996	Combustíveis	Compostos organo-sulfurados
Silva	1996	Combustível de aviação	Metais cobre e chumbo
Pande	1997	Combustíveis	Cobre e níquel
Vinhoza	1997	Óleo diesel	Ácidos Sulfônicos
Ivanov et al	1997	Óleo diesel	Compostos de enxofre
Gonçalves	1998	Óleo lubrificante	Metais
Araújo e Mehl	1998	Óleos lubrificantes	Compostos oxigenados
Mushrush et al	1999	Óleo combustível	Compostos heteroatômicos
Kowalewska Et al	1999	Derivados de petróleo	Chumbo
Kumar e Gangadharan	1999	Nafta	Metais traços
Santos	2000	Gasolina	Metais
Migdisov et al	2000	n-Octano e decano	Mercúrio
Bloom	2000	Petróleo e gás natural	Espécies de mercúrio
Wilhelm e Bloom	2000	Petróleo	Mercúrio
Wilhelm	2001	Petróleo	Mercúrio
Wilhelm	2001	Petróleo e gás natural	Mercúrio
Vinhoza et al	2001	Óleo Diesel	Metais ferro e níquel
Vinhoza et al	2001	Destilados de petróleo	Metais
Doyle	2001	Óleo diesel	Cobre, dodecanotiol e ácido hexanóico

Campos et al	2002	Gasolina	Metais cobre, ferro, chumbo e níquel
Mbileni et al	2002	Soluções orgânicas	Chumbo e cádmio
Wilhelm e Spitz	2002	Óleo cru	Mercúrio
Reyes	2003	Líquidos orgânicos	Metais níquel e chumbo

Com base no que foi visto na literatura, os compostos heteroatômicos estão diretamente ligados a processos de degradação dos combustíveis, principalmente, os compostos de enxofre que sofrem um processo de oxidação durante a estocagem. Já os metais presentes agem como catalisadores dessas reações contribuindo para instabilidade do produto, sendo seu controle de grande importância para garantir a qualidade do produto.

Outro motivo de preocupação em relação aos metais é que a presença de metais pesados nos combustíveis está sendo considerada uma das principais fontes de poluição dos mesmos na atmosfera, prejudicando não só o meio ambiente mas os seres vivos em geral, inclusive o próprio homem.

Por isso, um estudo mais detalhado sobre esses processos de degradação envolvendo compostos organo-sulfurados, bem como seu comportamento na presença de metais, seria de grande importância para o controle da qualidade dos combustíveis durante todo processo de distribuição e estocagem.

Para um maior entendimento sobre o assunto, foi realizado um estudo sobre as principais características e propriedades do petróleo e, principalmente, dos combustíveis (gasolina, querosene, óleo diesel e óleo combustível), já que se trata de um grupo de extrema importância no ponto de vista econômico e estratégico do país.