

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Validação do Método de Acidez Forte

É importante ressaltar que os parâmetros de validação serão apresentados segundo a ordem descrita no procedimento e os resultados calculados para um nível de confiança de 95%.

Para interpretar as curvas de titulação das amostras do composto base contendo o ácido p-toluenossulfônico foi levado em consideração o volume de titulante adquirido no primeiro ponto de equivalência e o deslocamento do potencial inicial ( $E_i$ ) em relação ao branco. O deslocamento desse potencial no sentido positivo indica a presença de acidez forte na amostra. A partir desses resultados as porcentagens do ácido recuperado foram calculadas.

Como foi visto anteriormente, o teste de recuperação foi realizado inicialmente utilizando-se uma massa pequena do composto base e uma concentração alta do ácido. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para as amostras do composto base contendo  $540 \text{ mg kg}^{-1}$  de ácido p-toluenossulfônico nos solventes I e II usando TBAH  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$  como titulante.

**Tabela 10** – Resultados da Titulação do Composto Base contendo  $540 \text{ mg kg}^{-1}$  do Ácido p-toluenossulfônico com os Solventes I (isopropanol) e II (MIBC) .

Massa (g)	Solvente	Conc. ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Recup.(%)	Varição de $E_i$ (mV)
1	I	645	120	384
2	I	560	103	484
5	I	495	91	329
10	I	572	105	375
1	II	523	96	341
2	II	367	68	328
5	II	405	74	336
10	II	399	73	313

Como se pode observar a recuperação do ácido, para ambos os solventes, foi de aproximadamente 100% para 1g de amostra, o que confirma a escolha feita anteriormente do TBAH como o titulante ideal para este método.

Para avaliar melhor o comportamento dos solventes I e II foi realizado mais um teste de recuperação utilizando agora 30g do composto base e  $54 \text{ mg kg}^{-1}$  de ácido p-toluenossulfônico com os dois solventes. Os resultados estão presentes na Tabela 11.

**Tabela 11** – Resultados Obtidos para 30g do Composto Base contendo  $54 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ácido p-toluenossulfônico com os Solventes I (isopropanol) e II (MIBC) .

Solvente	Conc. ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Recuperação (%)	Varição de $E_i$ (mV)
I	53	98	182
I	56	104	146
I	36	67	113
I	49	91	78
I	39	72	146
II	53	98	102
II	53	98	108
II	60	111	136
II	63	116	105
II	57	106	94

De acordo com esses resultados observamos que a diferença entre os dois solventes não foi suficiente para que um deles fosse descartado, por esta razão os demais testes foram realizados para ambos os solventes.

Os limites de detecção e quantificação do método foram calculados pelas fórmulas dadas anteriormente e estão presentes na Tabela 12.

**Tabela 12-** Resultados Obtidos para 30g do Composto Base com os Solventes I (isopropanol) e II (MIBC) usando TBAH como Titulante.

AMOSTRA	Solvente I (isopropanol)		Solvente II (MIBC)	
	Conc. (mg kg <sup>-1</sup> TBAH)		Conc. (mg kg <sup>-1</sup> TBAH)	
D <sub>1</sub>	35.2	58.1	1.1	2.8
D <sub>2</sub>	39.2	53.5	4.1	3.9
D <sub>3</sub>	55.6	42.7	4.1	3.6
D <sub>4</sub>	40.3	40.2	9.1	3.0
D <sub>5</sub>	54.1	61.6	4.1	0,8
D <sub>6</sub>	64.6	68.4	-4.2	-3.4
D <sub>7</sub>	54.3	50.5	-0.7	-3.3
D <sub>8</sub>	55.1	54.2	-2.8	4.1
D <sub>9</sub>	55.0	56.7	-2.0	-3.3
D <sub>10</sub>	54.7	63.2	2.2	3.4
<b>Média</b>	52.9		1.5	
<b>Desvio Padrão (S)</b>	9.05		3.57	
<b>Limite de Detecção do Método (LDM)*</b>	19		7.5	
<b>Limite de Quantificação (LQ)</b>	143		37	

\*Cálculos para n = 20, graus de liberdade (gl)=19 e nível de confiança 95% (t-Student).

É importante ressaltar que os cálculos levam em consideração todos os valores obtidos nas análises, por isso a tabela apresenta valores negativos. Como se pode ver, os limites de detecção e quantificação para o solvente I são, aproximadamente, 19 e 143 e para o solvente II, 7.5 e 37, respectivamente. Os resultados expressos em mg kg<sup>-1</sup> TBAH indicam o solvente II como o solvente mais adequado para o método por apresentar os menores limites de detecção e quantificação.

A Tabela 13 apresenta os resultados dos experimentos realizados para calcular a Repe e Repro do método para ambos os solventes.

**Tabela 13** – Determinação da Acidez Forte em 30g do Composto Base com Acidez Desconhecida com o Solvente I e II.

Concentração (mg kg <sup>-1</sup> TBAH)					
Solvente I			Solvente II		
Técnicos			Técnicos		
1	2	3	1	2	3
96.4	95.3	92.3	101.4	95.8	94.0
98.0	96.5	94,3	103.5	99.2	93.5
98.5	96.3	104.0	87.7	100.8	100.9
95.2	97.5	93.2	101.5	98.2	100.8
72.4	77.2	77.2	91.1	88.7	88.9
70.9	70.9	70.9	90.1	85.7	89.4
93.1	84.4	84.4	90.7	89.5	89.4
85.6	85.9	85.9	89.5	91.4	91.3

Antes de calcular esses parâmetros foi realizado um teste de hipótese para verificar a homogeneidade entre os resultados dos técnicos através do método de Análise de Variância (ANOVA) para um nível de confiança de 95% . Os resultados do teste de hipótese para os solventes estudados estão nas Tabelas 14 e 15.

**Tabela 14** - Resultados do Teste de Homogeneidade entre os Técnicos para o Solvente I pelo Método Análise de Variância (ANOVA).

Solvente I						
Técnicos	Contagem	Soma	Média	Variância		
1	8	710.1	88.8	127.9		
2	8	704.0	88.0	101.0		
3	8	702.2	87.8	109.6		
ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor - p	F crítico
Entre grupos	4.3	2	2.1	0.02	0.98	3.47
Dentro dos grupos	2373.9	21	113.0			
Total	2378.2	23				

**Tabela 15** - Resultados do Teste de Homogeneidade entre os Técnicos para o Solvente II pelo Método Análise de Variância (ANOVA).

Solvente II						
Técnicos	Contagem	Soma	Média	Variância		
1	8	755.5	94.4	42.03		
2	8	749.	93.7	1.03		
3	8	748.2	93.5	23.99		
ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor - p	F crítico
Entre grupos	3.9	2	1.91	0.06	0.94	3.46
Dentro dos grupos	679.3	21	32.4			
Total	68.2	23				

Como se pode observar os valores de F calculado é menor que o F crítico (tabelado) para ambos os solventes e isso indica que a hipótese nula não pode ser rejeitada, ou seja, não existe diferença significativa entre os resultados dos técnicos que participaram do experimento.

Depois desse teste, a Repe e Repro do método foram calculados e os resultados encontrados para solvente I foi de 137 e 191, e para o solvente II, 73 e 102, respectivamente. Os resultados mostram que, mais uma vez, o solvente II é o mais indicado para esta metodologia por apresentar os menores valores de Repe e Repro.

Até o momento ambos os solventes são capazes de determinar acidez forte nas amostras, por isso foram realizados mais dois testes estatísticos com a finalidade de avaliar as hipóteses de equivalência e homogeneidade entre as variâncias dos solventes estudados. Os resultados estão presentes nas Tabelas 16 e 17.

**Tabela 16** – Determinação de Acidez Forte em 30g da Amostra de Óleo Diesel (D-4397) depois do Envelhecimento com os Solventes I e II.

AMOSTRA	Solvente I (mg kg <sup>-1</sup> TBAH)	Solvente II (mg kg <sup>-1</sup> TBAH)
A1	76	95
A2	82	98
A3	87	89
A4	89	96
A5	86	81
A6	94	95
A7	92	102
A8	88	102
Estatística Descritiva		
Média	87	95
Confiança -95,000%	82	89
Confiança +95,000%	91	101
Variância	32.2	48.5
Desvio Padrão	5.67	6.96

**Tabela 17** - Resultados dos Testes de Equivalência e Homogeneidade entre as Variâncias dos Solventes I e II.

Homogeneidade dos Solventes – ANOVA						
Técnicos	Contagem	Soma	Média	Variância		
1	8	694	86.8	32.2		
2	8	748	93.5	60.3		
ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor - p	F crítico
Entre grupos	182.	1	182.3	3.94	0.07	4.6
Dentro dos grupos	647.5	14	46.3			
Total	2378	15				

O ANOVA mostrou que, para o nível de confiança considerado, não existe diferença significativa entre os solventes (F calculado menor F crítico), ou seja que os solventes são equivalentes nessas condições de trabalho.

Por isso, levando em consideração os resultados obtidos, podemos concluir que ambos os solventes podem ser usados para determinação de acidez forte mas o solvente II é o mais adequado porque apresenta os menores limites de detecção, quantificação, Repe e Repro, pois esta acidez forte trata-se de um produto de degradação obtido das reações de oxidação das mercaptans presentes nos combustíveis, e tão logo determinada, melhor para garantir a qualidade do produto.

Esta validação serviu para confirmar com base nos cálculos estatísticos a confiabilidade do método determinado por Vinhoza.

As fontes de variação utilizadas para calcular a incerteza expandida (U) do método e os valores atribuídos a elas podem ser visto na Tabela 18.

**Tabela 18** - Cálculo de Incerteza de Medição do Método de Acidez Forte.

Fonte de Variação	u (x)	Distribuição	Divisor	u (x)/x	Graus de Liberdade
Repe dos técnicos	5.4502	normal	$\sqrt{n}$	1.112517416	23
Bureta 1mL	0.003	retangular	$\sqrt{3}$	0.001732051	$\infty$
Bureta 5mL	0.015	retangular	$\sqrt{3}$	0.008660254	$\infty$
Bureta 10mL	0.02	retangular	$\sqrt{3}$	0.011547005	$\infty$
Bureta 20mL	0.03	retangular	$\sqrt{3}$	0.017320508	$\infty$
Bureta 50mL	0.05	retangular	$\sqrt{3}$	0.028867513	$\infty$
Proveta 10mL (n° 5)	0.02	normal	2	0.01	50
Proveta 50mL (n° 5)	0.03	normal	2	0.015	50
Proveta 100mL (n°5)	0.03	normal	2	0.015	50
Proveta 10mL (n° 6)	0.02	normal	2	0.01	50
Proveta 50 mL (n° 6)	0.03	normal	2	0.015	50
Provet 100 mL (n° 6)	0.05	normal	2	0.025	50
Balança	0.001	retangular	$\sqrt{3}$	0.00057735	$\infty$
				<b>uc</b>	1.113795
				<b>U (mg kg<sup>-1</sup>TBAH)</b>	<b>± 2.2</b>
<b>v eff</b>	24.11	<b>k</b>	2	95.45 %	

Os dados mostram que o valor da incerteza expandida (U) para 95.45% de confiança é  $2.2 \text{ mg kg}^{-1}$  do resultado de medição de acidez para um fator de abrangência (k) igual a 2.

Na Figura 5 pode-se observar que a maior fonte de variação que contribuiu para incerteza de medição do método foi a Repe dos técnicos. Isso indica que é necessário treiná-los novamente e fazer um novo experimento para reduzir esta incerteza.

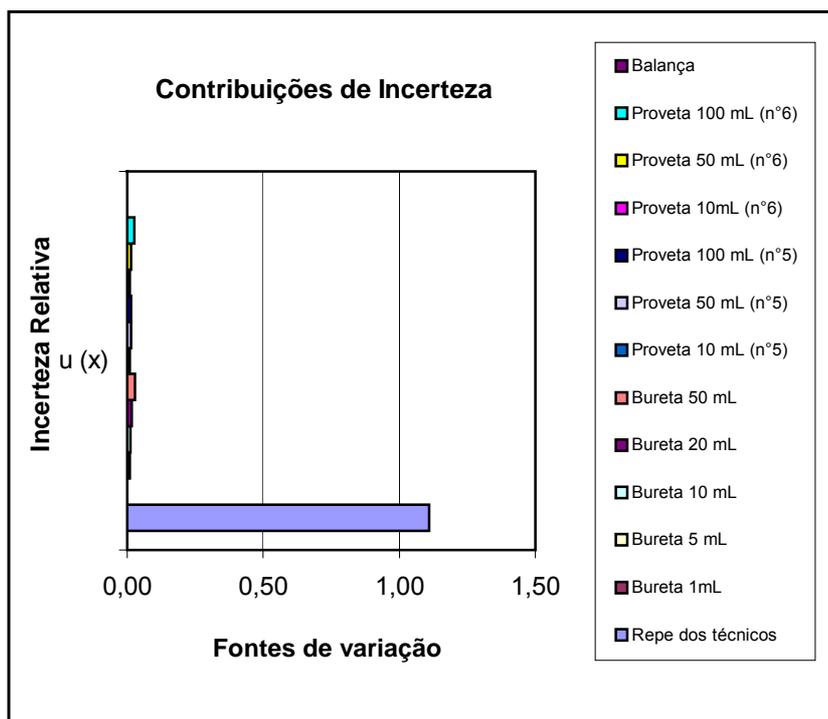


Figura 5- Contribuições de Incerteza.

## 4.2.

### Comportamento do Chumbo com Compostos Heteroatômicos Puros

O principal objetivo desse teste é observar o comportamento dos compostos de chumbo metálico e os óxidos de chumbo II e IV, com a mercaptan, o ácido hexanóico e a mistura dos dois. Os resultados serão apresentados de acordo com o número de oxidação do chumbo.

#### 4.2.1.

##### Chumbo Metálico

###### \* Mercaptan (P<sub>01</sub>)

Assim que foram colocados em contato nada aconteceu, mas depois de  $\pm 1$  hora a superfície do metal começou a ficar verde amarelada. Depois de 3 dias a superfície do metal estava toda coberta por este precipitado verde amarelado e com o passar do tempo o precipitado foi ficando mais amarelo até que, ao final de um mês, estava amarelo esverdeado e sem nenhum líquido no recipiente. Não houve modificações significativas depois deste período. O comportamento desse metal com a mercaptan pode ser visto na Figura 6.

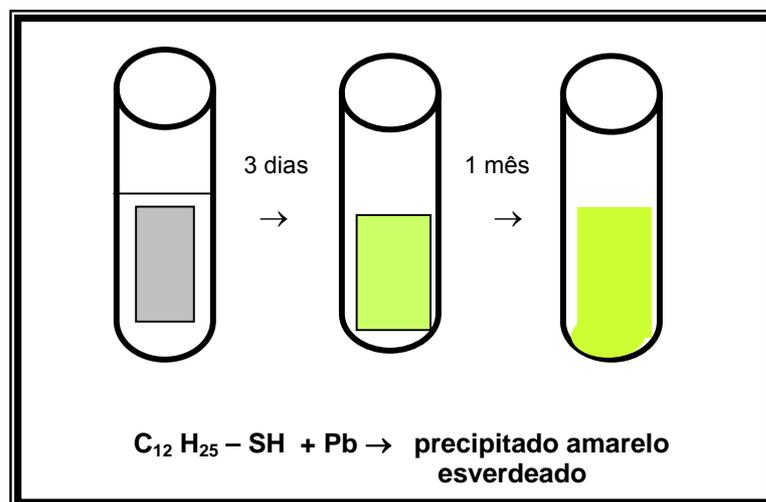


Figura 6 – Comportamento do Chumbo Metálico com a Mercaptan.

### \* Ácido Hexanóico (P<sub>02</sub>)

Inicialmente nada ocorreu, mas pouco tempo depois formou-se um precipitado preto na superfície do metal. Após 3 dias, quase toda a superfície estava coberta com precipitado preto. Depois de 1 mês foi observada uma diminuição na quantidade de chumbo e que a solução estava mais amarelada, depois disso não houve alteração. A Figura 7 apresenta essas alterações.

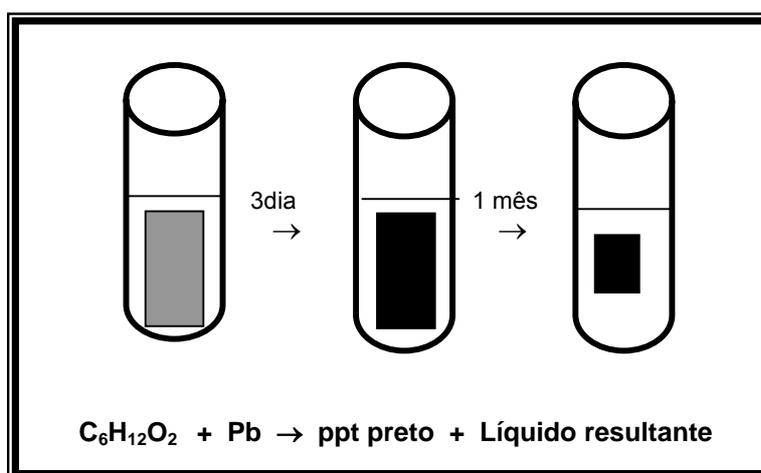


Figura 7 - Comportamento do Chumbo Metálico com o Ácido Hexanóico.

### \* Mercaptan + Ácido Hexanóico (P<sub>03</sub>)

Assim que o metal entrou em contato com a mistura formou-se um precipitado verde escuro na superfície, que foi se transformando num precipitado amarelo. Este último se despreendeu da superfície metálica ficando disperso na solução e depois se depositou no fundo de tubo. Depois de 3 dias a superfície ficou toda amarela esverdeada e em um mês praticamente todo o precipitado estava amarelo no tubo. A Figura 8 apresenta as alterações ocorridas com o chumbo metálico em contato com a mistura.

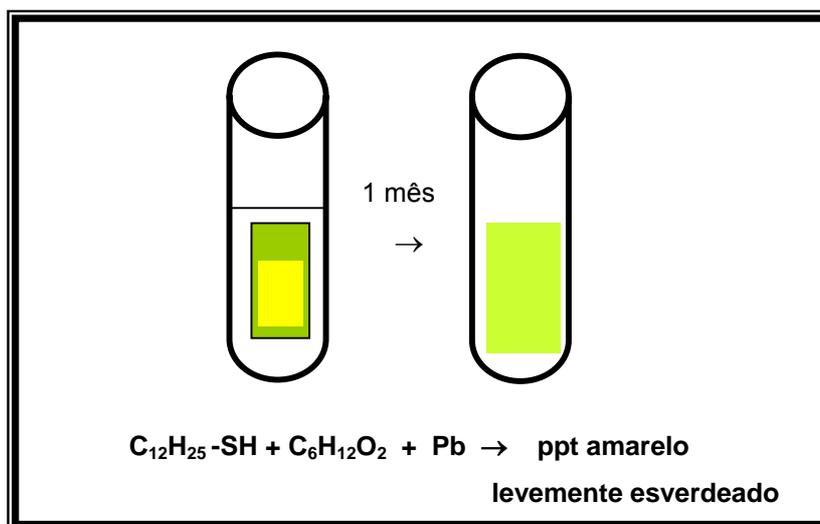


Figura 8 - Comportamento do Chumbo Metálico com a Mercaptan e o Ácido Hexanóico.

#### 4.2.2. Óxido de Chumbo II

##### \* Mercaptan (P<sub>21</sub>)

Inicialmente nada aconteceu quando o PbO em pó (cor de tijolo) foi adicionado. A seguir ele se apresentou disperso e com o tempo foi se depositando no fundo. Somente no 2º dia um precipitado amarelo apareceu na superfície do óxido e no final de 10 dias todo óxido de chumbo II foi transformado no precipitado amarelo e não houve mais nenhuma alteração. A Figura 9 apresenta o comportamento deste óxido com a mercaptan.

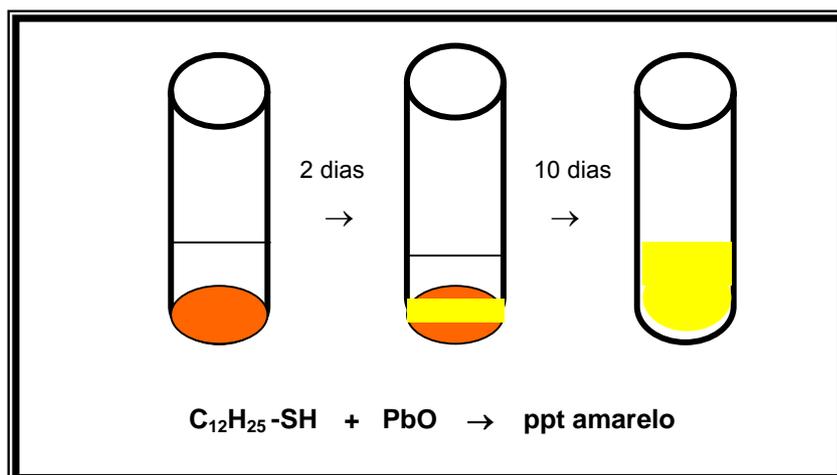


Figura 9 - Comportamento do Óxido de Chumbo II com a Mercaptan.

#### \* Ácido Hexanóico (P<sub>22</sub>)

Foi observado assim que o óxido foi adicionado a essa solução, que pequenas bolhas estavam sendo liberadas vagorosamente, praticamente uma de cada vez, e um precipitado branco estava se formando na superfície do óxido que estava no fundo do tubo. No dia seguinte, o precipitado branco sumiu ficando apenas um líquido homogêneo de coloração amarelada no tubo. Este líquido foi observado por algum tempo e não houve nenhuma alteração como mostra a Figura 10.

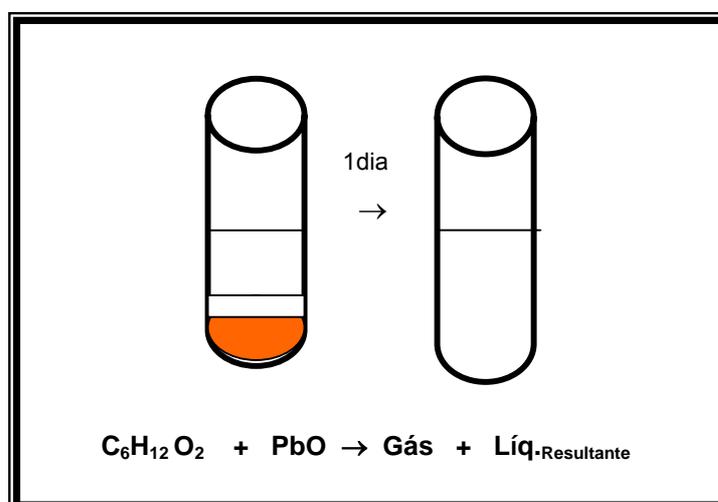


Figura 10 - Comportamento do Óxido de Chumbo II com o Ácido Hexanóico.

### \* Mercaptan + Ácido Hexanóico (P<sub>23</sub>)

Assim que o óxido foi adicionado a mistura, um precipitado amarelo foi formado rapidamente dentro do tubo. No dia seguinte e ao final de 10 dias, não houve alteração, conforme representado na Figura 11.

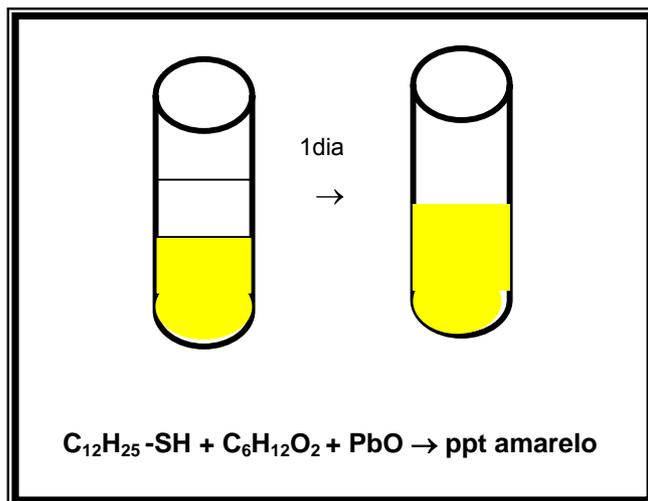


Figura 11-Comportamento do Óxido de Chumbo II com a Mercaptan e o Ácido Hexanóico.

### 4.2.3. Óxido de Chumbo IV

#### \* Mercaptan (P<sub>41</sub>)

Assim que a mercaptan entrou em contato com o óxido de chumbo IV (cor preta) formou inicialmente um precipitado verde, que com o passar do tempo foi se transformando num precipitado amarelo. Quando o tubo foi agitado para que a solução entrasse em contato com o óxido percebeu-se que ele estava muito quente, por isso foi deixado em observação. No dia seguinte só havia o precipitado amarelo no tubo e cerca de 20 dias depois, observou-se o aparecimento de cristais incolores nos espaços vazios dentro e nas paredes do tubo. Pelas características dos cristais e segundo o que foi estudado

anteriormente por Doyle, esses cristais só podem ser da própria mercaptan. A Figura 12 apresenta o comportamento deste óxido com a mercaptan.

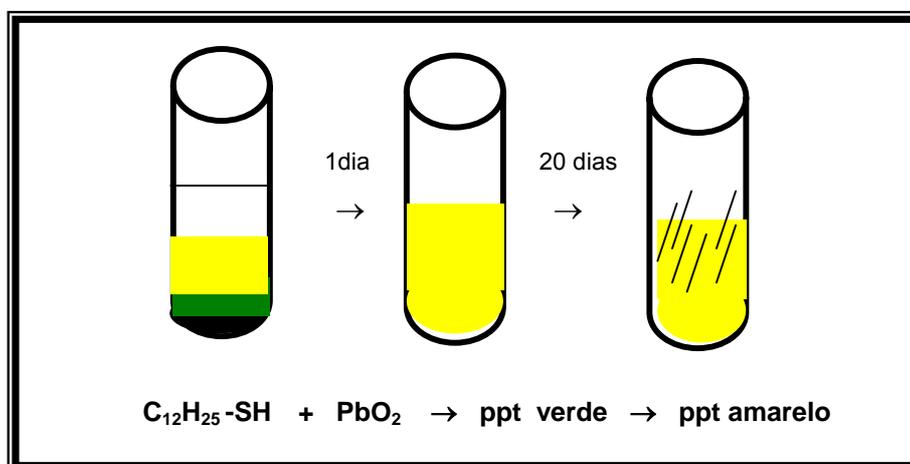


Figura 12 - Comportamento do Óxido de Chumbo IV com a Mercaptan.

#### \* Ácido Hexanóico (P<sub>42</sub>)

Quando o óxido foi adicionado ao ácido nada ocorreu inicialmente, por isso ficou em observação durante todo o tempo em que o trabalho foi realizado. Como representado na Figura 13, mesmo depois de 1 mês, aparentemente, nada mudou.

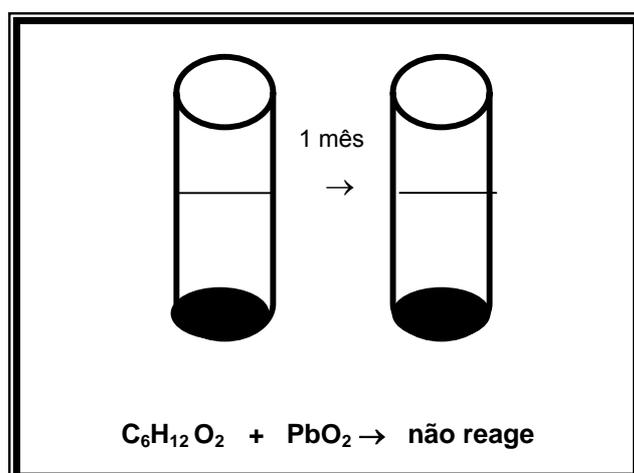
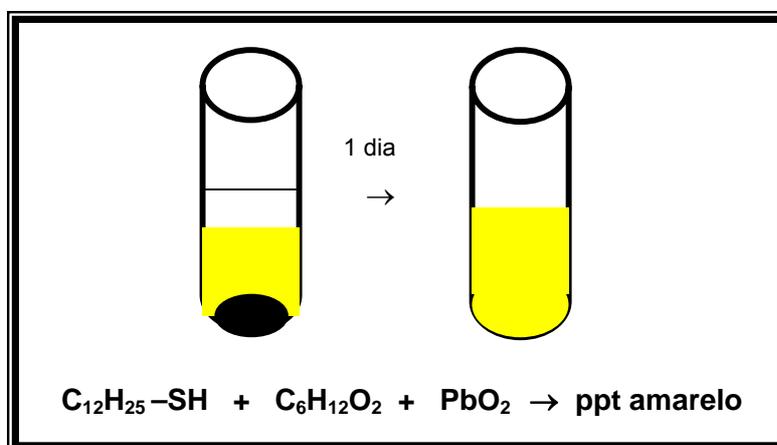


Figura 13- Comportamento do Óxido de Chumbo IV com o Ácido Hexanóico.

### \* Mercaptan + Ácido Hexanóico (P<sub>43</sub>)

Neste caso também houve formação de um precipitado amarelo que ocupou, praticamente, todo o tubo de ensaio deixando um pouco do óxido no fundo. No dia seguinte, tudo estava amarelo dentro do tubo e não houve mais nenhuma alteração durante o período de observação. A Figura 14 representa as alterações ocorridas nesta reação.



**Figura 14** -Comportamento do Óxido de Chumbo VI com a Mercaptan e o Ácido Hexanóico.

Este teste mostrou que tanto a mercaptan (1-dodecanotiol) quanto a mistura reagem com todas as espécies de chumbo formando um precipitado amarelo e que a presença do ácido hexanóico vem apenas acelerar este processo.

Nas amostras de mercaptan com chumbo metálico ( $Pb^0$ ) e o óxido de chumbo IV ( $PbO_2$ ) foi observado inicialmente a formação de um precipitado verde que logo passou para amarelo. Tudo indica que o precipitado verde é um composto de coordenação formado pelo chumbo e a mercaptan, que se oxida a dissulfeto formando assim o precipitado de cor amarela.

Quanto às reações com o ácido hexanóico vimos que o  $Pb^0$  e o óxido de chumbo II ( $PbO$ ) reagem formando precipitados diferentes da mistura. Nesta

última reação ( $\text{Pb}^{2+}$  com o ácido) também foi observada a formação de pequenas bolhas logo no início e com o passar do tempo o precipitado se dissolve na solução. O único que não apresentou reação no período observado foi o  $\text{PbO}_2$ . Esses resultados confirmam que o chumbo reage preferencialmente com o grupo tiol (SH) da mercaptan formando compostos com essas espécies.

Um estudo realizado por Nakat et al sobre reações de alguns íons metálicos, entre eles o chumbo com benzeno, benzenos substituídos, tiols e alquil tiols na fase gasosa, obteve informações importantes que devem ser levadas em consideração. Segundo eles, o cátion de chumbo reage muito bem com os alquil e aril tiols formando, além do mono-complexo  $(\text{M}(\text{RSH})^{+x})$ , outros subprodutos contendo o metal e o enxofre. Esses resultados confirmam o comportamento do chumbo descrito anteriormente.

Esses resultados mostraram que todas as espécies de chumbo reagem com o composto organo-sulfurado estudado na presença ou não do ácido. Isso indica que, provavelmente, haverá reação dessas espécies quando for utilizada uma matriz de óleo mineral.

Todos os sólidos formados durante este trabalho foram devidamente lavados, filtrados e guardados adequadamente para que possam, futuramente, ser caracterizados e comparados com os obtidos no óleo mineral.

Os sólidos obtidos com chumbo metálico na presença de mercaptan não foram separados porque no final do período observado o precipitado ainda estava um pouco esverdeado e, na presença do ácido a quantidade de precipitado na superfície era pequena e difícil de ser retirada.

### 4.3.

#### Comportamento do Chumbo com Compostos Heteroatômicos em Matriz de Óleo Mineral

Antes de iniciar as análises do monitoramento o óleo mineral foi analisado para garantir que estava livre de qualquer interferente. Os resultados das análises estão na Tabela 19.

**Tabela 19** – Resultados das Análises de Óleo Mineral.

DETERMINAÇÃO	ÓLEO MINERAL PURO
RSH (mercaptan)	< 2
RSSR (dissulfeto)	< 2
IAT (índice de acidez)	< 0.05.
Acidez Forte	<0.01
AA (chumbo total)	< L.D.

As amostras de óleo mineral contendo apenas mercaptan, ácido hexanóico e esses dois compostos, identificadas por **D3**, **D3a** e **D4a**, foram analisadas junto com as amostras de chumbo e os resultados indicam que não ocorreu reação dessas espécies com o óleo, pois as concentrações inicialmente adicionadas permaneceram inalteradas durante todo o trabalho. Os resultados das análises se encontram no Anexo 9.3.

Os demais resultados serão discutidos de acordo com estado de oxidação do chumbo adicionado nas amostras contendo mercaptan e/ou ácido hexanóico.

#### 4.3.1.

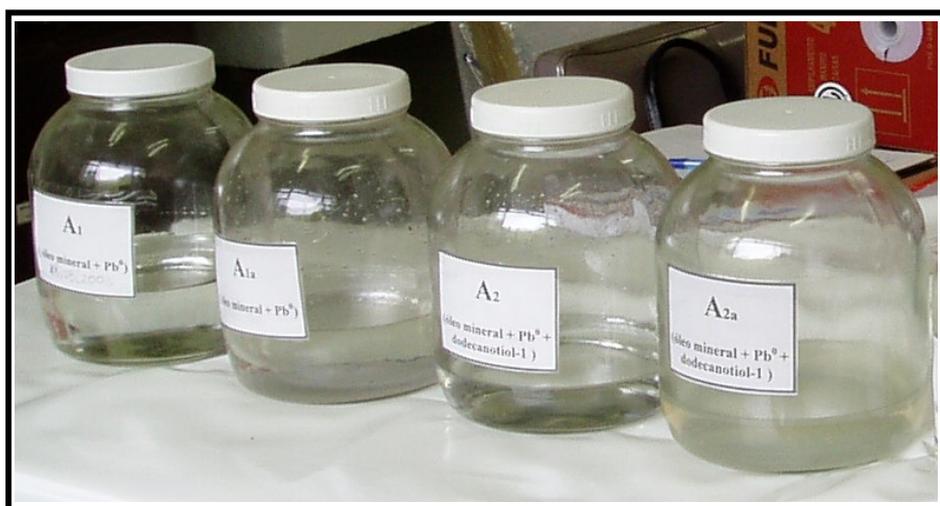
##### Amostras na presença de Chumbo Metálico

Para uma melhor avaliação dos resultados, as identificações das amostras de óleo mineral com chumbo metálico se encontram na Tabela 20.

**Tabela 20** – Identificação das Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.

AMOSTRA	Ausência de Ácido Hexanóico	Presença de Ácido Hexanóico (0.2 mg de KOH g <sup>-1</sup> )
Óleo Mineral + Chumbo	A1	A1a
Óleo Mineral + Chumbo (200mg de S kg <sup>-1</sup> mercaptan)	A2	A2a

A Figura 15 apresenta as amostras de chumbo metálico com o óleo mineral que foram utilizadas durante todo monitoramento.

**Figura 15** - Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico

Os resultados das análises de mercaptan (RSH), dissulfeto (RSSR), índice de acidez total (IAT), acidez forte e absorção atômica dessas amostras se encontram nas Tabelas 21-25.

**Tabela 21-** Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.

AMOSTRA	RSH ( mg de S kg <sup>-1</sup> de amostra)						
	1ºdia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
A2	170	175	174	170	163	219	183
A2a	175	173	166	156	155	104	32

**Tabela 22 -** Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.

AMOSTRA	RSSR (mg de S kg <sup>-1</sup> de amostra)						
	1ºdia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
A2	< 2	< 2	< 2	10	15	57	47
A2a	18	6	7	11	7	9	41

**Tabela 23 -** Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.

AMOSTRA	IAT ( mg de KOH g <sup>-1</sup> de amostra)						
	1ºdia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
A1	<0.05						
A1a	0.16	0.20	0.18	0.20	0.18	0.06	< 0.05
A2	< 0.05						
A2a	0.19	0.21	0.18	0.18	0.21	0.10	<0.05

**Tabela 24 -** Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.

AMOSTRA	Acidez Forte (mg de TBAH kg <sup>-1</sup> de amostra)		
	1 mês	6 meses	1ano
A2	< 0.01		
A2a	< 0.01		

**Tabela 25** - Resultados das Análises de Chumbo por Absorção Atômica para Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.

AMOSTRA	Chumbo Total (mg L <sup>-1</sup> de amostra)						
	1ºdia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
A1	< 0.04						
A1a	< 0.04	0.042	0.18	0.21	0.28	0.33	0.47
A2	< 0.04	0.112	3.35	1.49	1.60	*	2.28
A2a	< 0.03	0.05	0.19	5.53	27.95	*	16.9

\* Amostras que passaram do tempo de estabilidade da microemulsão.

As alterações não ocorreram apenas na solução. Houve formação de precipitado na superfície do chumbo metálico como mostra a Tabela 26. Quanto ao óleo, mesmo com essas alterações, continuou transparente e límpido.

**Tabela 26** – Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Chumbo Metálico.

AMOSTRA	Tipo de Precipitado						
	1ºdia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
A1	Não alterou						
A1a	Precipitado preto na superfície do metal						
A2	Superfície levemente esverdeada						
A2a	Precipitado preto na superfície do metal						

Como se pode ver a amostra **A1** não apresentou nenhuma alteração na sua composição inicial, pois as análises realizadas durante o monitoramento ficaram abaixo do limite de detecção inclusive as análises de chumbo, indicando que o chumbo, nesta forma metálica, não está passando para a solução. Quanto ao aspecto visual esta amostra também permaneceu inalterada.

No final do monitoramento os precipitados preto e verde foram separados da solução para serem caracterizados. Os resultados obtidos na absorção atômica para os precipitados formados, conforme o procedimento descrito no Anexo 9.2.2, foram utilizados para ajudar na elucidação das reações presentes nas amostras de óleo mineral. O precipitado preto formado na amostra **A1a**

apresenta 38.4% de Pb na sua composição e o verde formado na amostra **A2a**, 37.5%. Os demais resultados da caracterização estão sendo aguardados.

As demais amostras sofreram alterações na sua composição e os resultados serão discutidos separadamente para cada uma delas.

Com se pode observar através da Figura 16, a amostra de chumbo com o ácido hexanóico **A1a**, apresentou desde os primeiros dias a formação de um precipitado preto na superfície do sólido e depois não houve mais nenhuma alteração no aspecto visual da amostra.



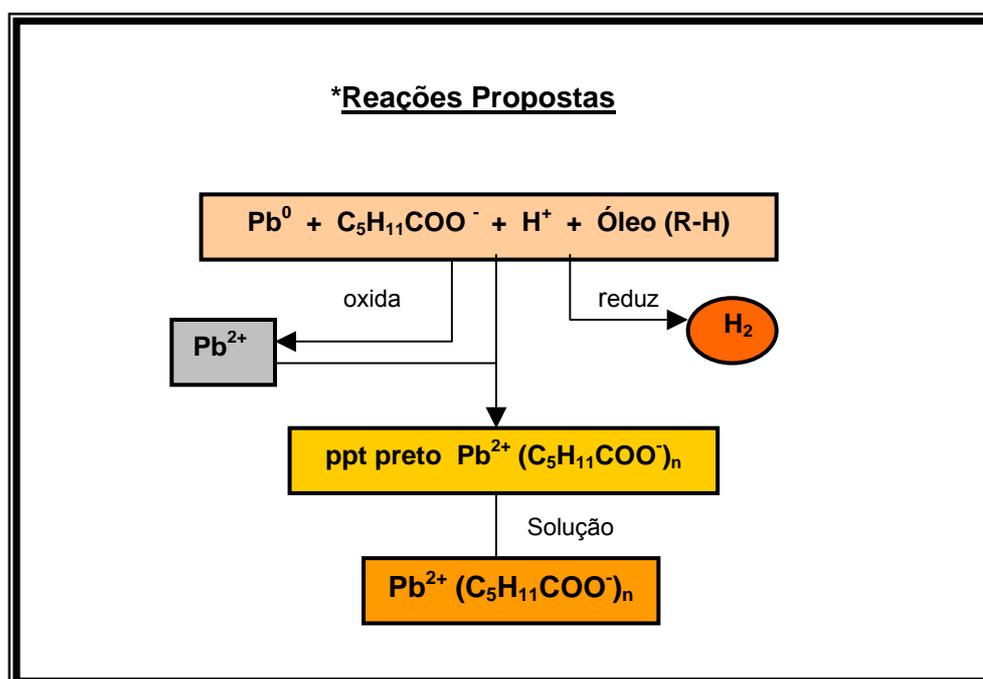
**Figura 16** – Amostra de Óleo Mineral com Chumbo Metálico e Ácido Hexanóico.

Com base nos resultados, foi observado que a acidez permaneceu inalterada enquanto houve a formação do precipitado preto na superfície do metal, e que esta começou a diminuir depois de um mês até que no final de 1 ano desapareceu totalmente. A concentração de chumbo no óleo aumentou gradativamente durante este período indicando a oxidação do chumbo a um estado de oxidação mais alto, +2 ou +4. O método de absorção atômica determina a quantidade de chumbo total sem especificar qual espécie está presente.

Com base neste estudo podemos propor um mecanismo para a amostra **A1a** no qual as etapas estão descritas a seguir:

Inicialmente, o ácido hexanóico se dissocia liberando íons  $H^+$ , que se reduz formando o gás hidrogênio. O  $Pb^0$  se oxida para um estado de oxidação mais alto, que deve ser o  $Pb^{+2}$  por ser a forma mais estável deste metal, e forma o precipitado preto à medida que a reação vai ocorrendo.

O cátion de chumbo passa para o óleo na forma de um composto de coordenação proveniente da sua interação com o íon carboxilato originário do ácido. Isto justificaria o fato da concentração de Pb aumentar no óleo. Quanto à acidez permanecer a mesma durante o primeiro mês do processo de oxidação deve-se ao fato de que a reação ocorre lentamente tornando a variação de acidez imperceptível, o que não ocorre depois de 6 meses e 1 ano. O mesmo serve para justificar o fato de não se perceber a redução do hidrogênio pela produção de gás, que foi tão lenta que não foi percebida durante o processo. As reações propostas para esta amostra podem ser vistas na Figura 17.



**Figura 17-** Reações Propostas para Amostra A1a.

As próximas amostras, **A2** e **A2a**, apresentam na sua composição a mercaptan, o que indica a presença do grupo tiol ( $-SH$ ) na solução, a diferença entre elas é a presença do ácido.

Ao avaliar os resultados de **A2**, vimos que a concentração de mercaptan e dissulfeto no óleo não mudou inicialmente mas na quarta semana a

concentração de mercaptan começou a diminuir e a de dissulfeto aumentar, o que vem a confirmar a oxidação da mercaptan depois de algum tempo. O aumento da concentração de chumbo na solução e a formação do precipitado verde na superfície do sólido indicam que também houve oxidação do metal. Para que essas reações ocorram é necessário que haja redução de alguma espécie na amostra.

O que tudo indica é que a mercaptan ao se dissociar libera o íon  $H^+$  que se reduz formando o gás hidrogênio, e oxida o chumbo metálico a chumbo +2 e a mercaptan em dissulfeto. À medida que ocorre a reação um precipitado verde é formado, e tudo leva a crer que este precipitado trata-se de um composto de coordenação de chumbo com o radical da mercaptan (RS-). Este composto passa para solução devido à sua interação com os hidrocarbonetos presentes no óleo.

Outra possibilidade de redução no meio reacional é a do dissulfeto, onde uma parte dele se reduz formando a mercaptan que por sua vez entra no processo novamente. Estas reações estão presentes na Figura 18.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0011536/CA

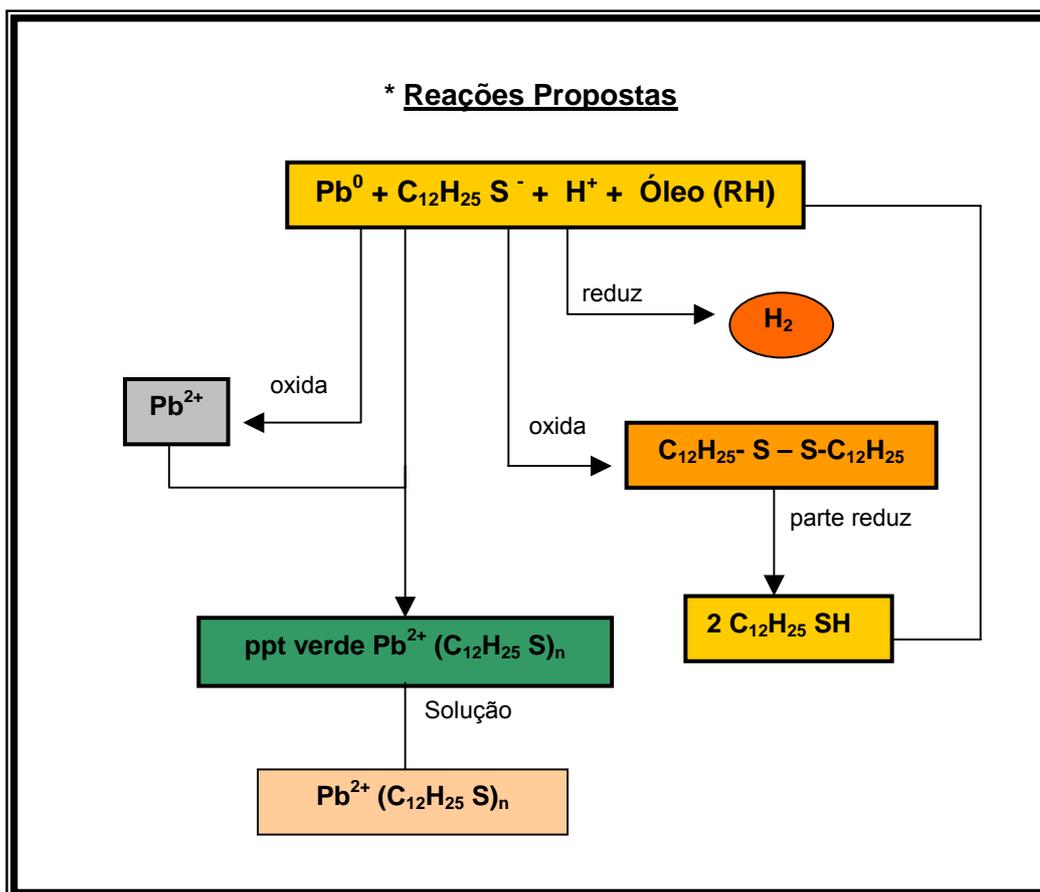


Figura 18 - Reações Propostas para Amostra A2.

A amostra **A2a** representa o caso mais crítico entre as amostras de chumbo metálico, ela contém mercaptan e ácido hexanóico, e como se pode observar através da Figura 8, além da formação de grande quantidade de precipitado verde por toda superfície do metal, o comportamento das espécies adicionadas também se alteraram.

Observando os resultados referentes à concentração de mercaptan e dissulfeto, pode-se dizer que o comportamento foi semelhante à amostra A2, só que esta na segunda semana já se vê a diminuição de mercaptan e, conseqüentemente, o aparecimento de dissulfeto na solução. Isso mostra que a mercaptan se dissocia, o  $H^+$  se reduz, o chumbo metálico se oxida junto com a mercaptan e forma, em grande quantidade, o composto de chumbo com o radical da mercaptan ( $RS^-$ ), o precipitado verde, na superfície do metal. A Figura 19 mostra o precipitado verde formado.

A concentração do ácido hexanóico só começa a diminuir depois de um mês. Isso indica que o ácido dissociado passa a participar das reações reduzindo o hidrogênio e formando, com o chumbo +2, um composto de coordenação.

A formação desses compostos e a oxidação do chumbo são confirmadas pelo aumento na concentração desse metal na solução.

É importante ressaltar que as amostras são de chumbo metálico, por isso os resultados ficam mais evidenciados quanto maior o tempo de monitoramento. As reações propostas para esta amostra se encontram na Figura 20.

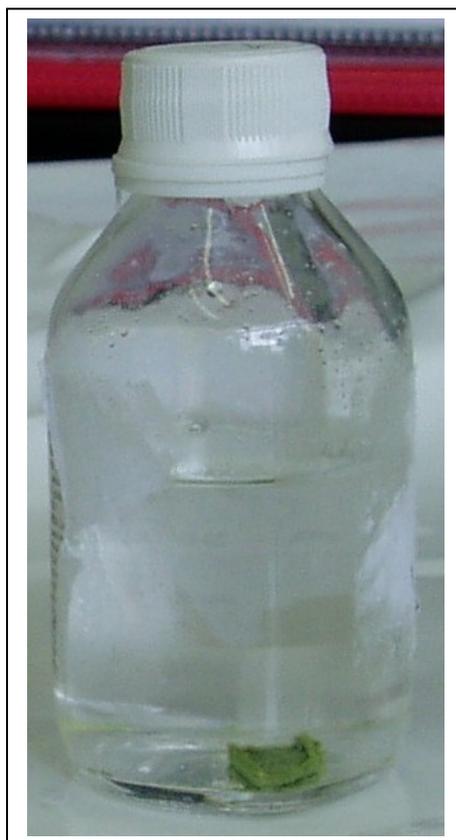


Figura 19 – Amostra de Óleo Mineral com Chumbo Metálico, Mercaptan e Ácido Hexanóico.

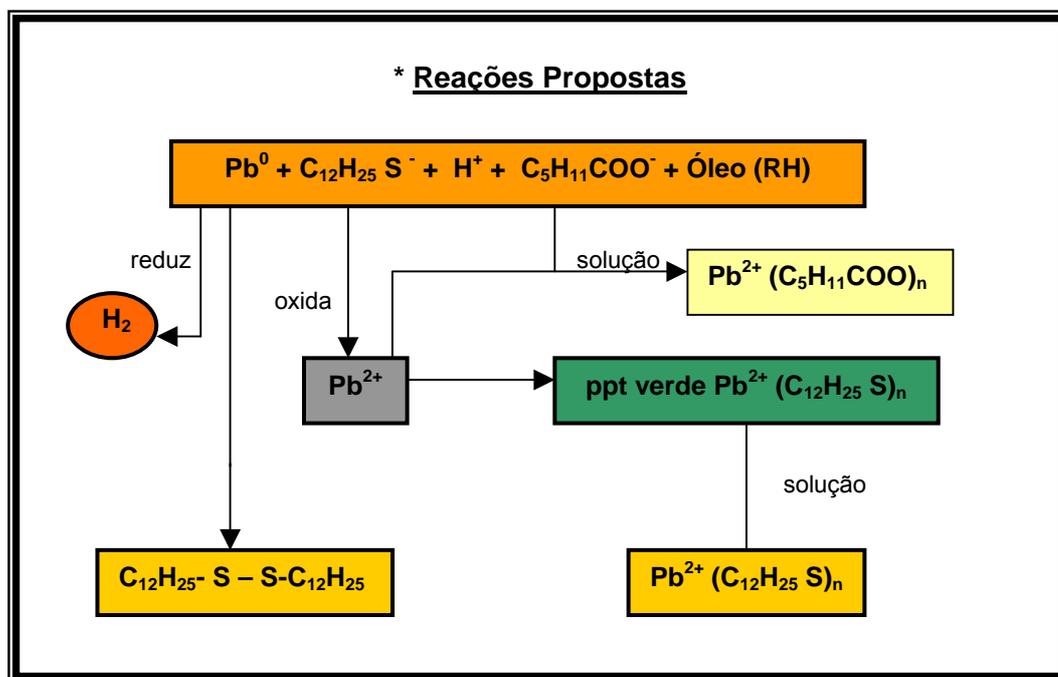


Figura 20 – Reações Propostas para Amostra A2a.

Quanto aos resultados de acidez forte todas as amostras analisadas ficaram abaixo do limite de detecção. Isso indica que não houve formação do ácido sulfônico correspondente.

O comportamento desses compostos heteroatômicos estudados em relação ao chumbo metálico vem confirmar o que foi dito anteriormente, que os metais passam para o combustível devido à presença de compostos corrosivos, como os ácidos carboxílicos e compostos de enxofre, na forma de compostos com os mesmos acarretando os problemas já comentados [Doyle, 2001 e Speight, 2001].

#### 4.3.2.

#### Amostras na presença de Óxido de Chumbo II

As identificações das amostras de óleo mineral com o óxido de chumbo II (PbO) de coloração laranja escuro (tijolo), se encontram na Tabela 27.

**Tabela 27** - Identificação das Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.

AMOSTRA	Ausência de Ácido Hexanóico	Presença de Ácido Hexanóico (0.2 mg de KOH g <sup>-1</sup> )
Óleo Mineral + Chumbo	B <sub>1</sub>	B <sub>1a</sub>
Óleo Mineral + Chumbo (200mg de S kg <sup>-1</sup> mercaptan)	B <sub>2</sub>	B <sub>2a</sub>

Os resultados das análises de mercaptan (RSH), dissulfeto (RSSR), índice de acidez total (IAT), acidez forte e absorção atômica dessas amostras se encontram nas Tabelas 28-32.

**Tabela 28** - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.

AMOSTRA	RSH ( mg de S kg <sup>-1</sup> de amostra)						
	1º dia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
B2	224	158	148	161	147	125	115
B2a	167	120	80	80	72	46	27

**Tabela 29** - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.

AMOSTRA	RSSR (mg de S kg <sup>-1</sup> de amostra)						
	1º dia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
B2	19	10	10	27	29	18	58
B2a	43	61	29	18	42	21	59

**Tabela 30** - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.

AMOSTRA	IAT (mg de KOH g <sup>-1</sup> de amostra)						
	1º dia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
B1	<0.05						
B1a	0.20	0.12	0.07	0.05	0.05	< 0.05	0.14
B2	< 0.05						
B2a	0.18	0.16	0.21	0.21	0.20	0.24	< 0.05

**Tabela 31** - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.

AMOSTRA	Acidez Forte (mg de TBAH kg <sup>-1</sup> de amostra)		
	1 mês	6 meses	1ano
B2	< 0.01		
B2a	< 0.01		

**Tabela 32** - Resultados das Análises de Chumbo por Absorção Atômica para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.

AMOSTRA	Chumbo Total (mg L <sup>-1</sup> de amostra)						
	1º dia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
B1	15	2	1	2	2	<1	5
B1a	169	29	6	4	56	79	97
B2	33	<1	2	3	4	2	41
B2a	54	4	11	42	39	6	19

As alterações não ocorreram apenas na solução houve também a formação de precipitados como mostra a Tabela 33 e a Figura 9.

**Tabela 33** - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.

AMOSTRA	Tipo de Precipitado			
	1º dia	1- 4 semanas	6 meses	1 ano
B1	Não alterou			
B1a	Precipitado branco		Branco-amarelado	Branco
B2	Superfície levemente amarelada			
B2a	Precipitado amarelo			



**Figura 21** – Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.

As porcentagens de chumbo, determinadas por absorção atômica, para os precipitados formados nas amostras se encontram na Tabela 34. O procedimento realizado no preparo dessas amostras sólidas pode ser visto no Anexo 9.2.2.

**Tabela 34** - Porcentagem de Chumbo nos Sólidos Formados pelas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo II.

Precipitado Formado	% Pb
B1a - Branco-amarelado/ Branco	53.4% /38.8%
B2 - Amarelo- alaranjado	48.9%
B2a - Amarelo	32.8%

As amostras de óleo foram avaliadas separadamente e com base nos resultados viu-se que a amostra **B1** não apresentou nenhuma alteração significativa durante as análises e que a concentração de chumbo presente é proveniente da interação do chumbo com hidrocarbonetos presentes no óleo.

É importante ressaltar que devido à presença do óxido na solução de óleo mineral, a concentração de chumbo no primeiro dia foi descartada em todas as amostras para garantir que a presença de chumbo no óleo seja proveniente das possíveis reações e não do óxido, que por estar em pó, pode estar disperso na solução analisada.

Na amostra **B1a**, tudo leva a crer que assim que foram adicionados o óxido e o ácido, houve formação de um precipitado branco no fundo do recipiente e a solução ficou um pouco turva devido ao precipitado disperso. O pouco do PbO que restou reagiu com o tempo. Foi observada nas últimas análises a presença de um gás assim que o frasco foi aberto.

Depois de 10 meses o precipitado branco ficou bem amarelado e permaneceu assim até o final do monitoramento. É importante ressaltar que depois de 20 dias que esta amostra completou 1 ano de monitoramento, o precipitado voltou a ficar branco, e não mudou mais até o presente momento.

Com base nestas informações e nos resultados das análises sugere-se que o contato do ácido com o PbO favoreceu a formação de compostos de coordenação de chumbo com o íon carboxilato. O hidrogênio do ácido se reduz liberando o gás, e como o chumbo está na sua forma mais estável, a única possibilidade de oxidação é do oxigênio, formando também um gás. Isso justificaria a diminuição de acidez bem como a presença do gás presente no recipiente detectada depois de algum tempo fechado. Já a concentração de chumbo permanece baixa, durante o primeiro mês, isso pode ser devido a formação do precipitado branco que pela análise de absorção atômica apresenta 38.8% de chumbo.

Existe a possibilidade do composto formado pelo carboxilato fazer parte da composição do precipitado branco formado já que ele se formou assim que a amostra foi preparada.

Depois de 6 meses observa-se um aumento na concentração de chumbo e a ausência total de acidez. Essas condições devem favorecer a passagem do precipitado branco para solução, o que justifica o aumento da concentração de chumbo.

No período de 6 meses a 1 ano essas condições mudaram, observando-se um aumento na concentração de chumbo bem como um aumento significativo na acidez presente. O precipitado também mudou de cor neste período.

Como foi mencionado anteriormente, depois de 1 ano o precipitado voltou a ficar branco e a amostra, aparentemente, igual ao que era inicialmente. Para verificar o que estava acontecendo foram feitas as análises de acidez total e absorção atômica. Os resultados encontrados para o índice acidez total (IAT) e para concentração de chumbo foram **0.45mg** de KOH g<sup>-1</sup> e **226mg** L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Com se pode ver, a acidez esta muito maior do que a adicionada no início do trabalho e que o aumento da concentração de chumbo está associado a esta acidez.

O fato da acidez ter aumentado desta maneira nos levou a acreditar que existe alguma substância presente no óleo que está provocando esta situação sendo a única possibilidade, a presença de água na matriz de óleo mineral. Para confirmar esta possibilidade o óleo foi submetido a análise de Karl Fisher e o resultado mostrou que o teor de água dissolvido neste óleo era de, aproximadamente, **105** mg L<sup>-1</sup>.

A presença da água no óleo pode vir a justificar as alterações ocorridas, pois ela apresenta íons hidroxilas que em contato com Pb<sup>2+</sup> do carboxilato, tende a formar hidróxido de chumbo II, deixando íons H<sup>+</sup> livres na solução. Este fato justifica o aumento tanto da acidez quando da concentração de chumbo na amostra. A mudança de coloração no precipitado deve estar ligada com as mudanças no meio reacional, mas isso só poderá ser esclarecido mediante a caracterização desses sólidos, que será realizada futuramente.

As reações sugeridas para esta amostra podem ser vistas na Figura 22.

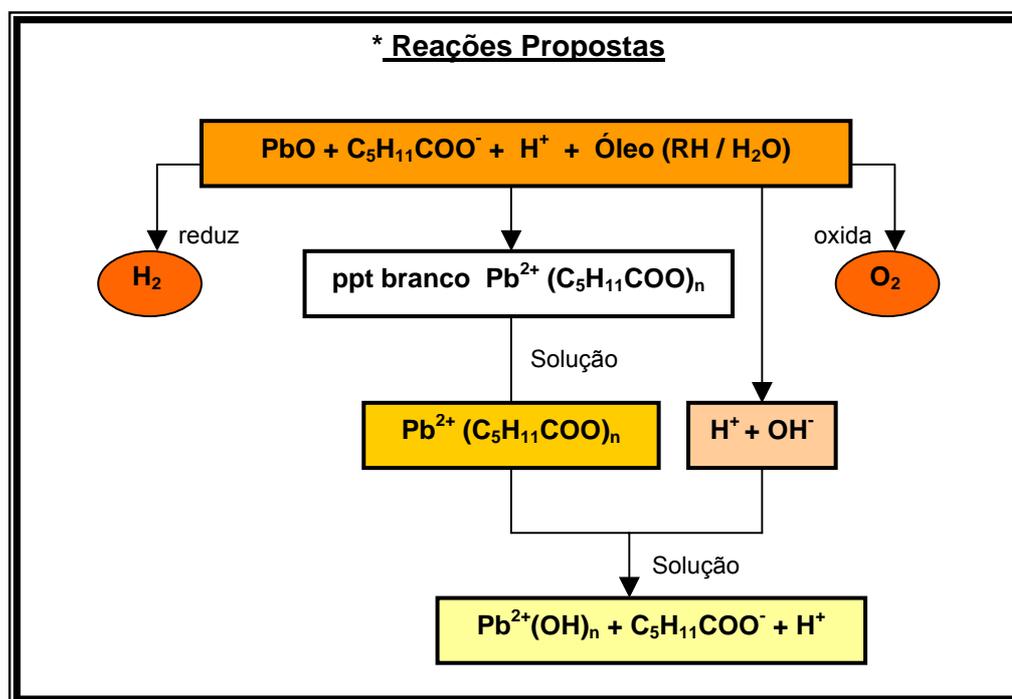


Figura 22 – Reações Propostas para Amostra B1a.

Quanto à amostra **B2** foi observado uma diminuição na concentração da mercaptan com o tempo e um aumento gradativo da concentração de dissulfeto. Isso é um indicativo de que apenas uma parte da mercaptan está se oxidando, a outra está formando o precipitado amarelo, lentamente, nesta amostra.

Para justificar esses fatos, sugere-se inicialmente a dissociação da mercaptan na solução, parte do radical derivado da mercaptan interage com o chumbo +2 formando o precipitado e a outra se oxida a dissulfeto devido a redução do íon  $H^+$  ao gás hidrogênio correspondente. A medida que o precipitado amarelo se forma ele interage com o óleo passando para solução. Isso se confirma pelo aumento na concentração de chumbo no final onde a quantidade do precipitado na amostra é maior.

O estudo feito anteriormente com a mercaptan na presença das diferentes espécies de chumbo também apresentou a formação do precipitado amarelo, mas em alguns casos foi formado um precipitado verde antes do amarelo. Esse comportamento sugere que o precipitado verde seja um composto de chumbo com a mercaptan que com o tempo se oxida ao dissulfeto correspondente de cor amarela proveniente da redução do íon hidrogênio. Isso indica que o precipitado

amarelo formado no óleo mineral é proveniente de uma oxidação e trata-se de um dissulfeto.

Com base neste raciocínio conclui-se que a concentração de dissulfeto presente inicialmente no óleo vem da oxidação da mercaptan e que ela só aumenta a medida que o precipitado amarelo se forma e passa para a solução como sugerido anteriormente.

Trata-se de uma reação lenta por isso não foi observada a presença do gás mas em compensação o comportamento das espécies ficou mais claro no final do monitoramento confirmando sua presença. A Figura 23 apresenta as reações propostas para esta amostra.

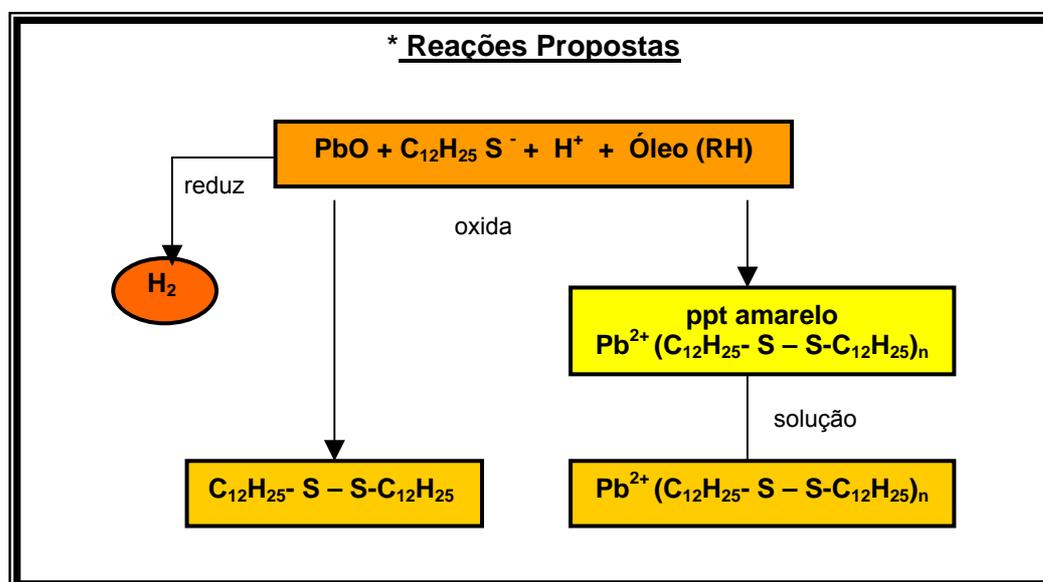


Figura 23 – Reações Propostas para Amostra B2.

Na amostra **B2a** tem-se a formação do precipitado amarelo assim que o óxido entra em contato com o óleo contendo mercaptan e ácido hexanóico. Este comportamento indica que o meio ácido acelera as reações sugeridas na amostra B2, que contém apenas a mercaptan. Os resultados mostram que a concentração de mercaptan diminuiu rapidamente na primeira semana devido à formação do precipitado amarelo e a presença de dissulfeto na solução. A concentração de chumbo começa a aumentar na presença do precipitado formado devido à sua interação com o óleo.

A acidez permanece a mesma durante boa parte do estudo e começa a diminuir a partir de 6 meses. Esse comportamento indica que inicialmente o ácido não participa da reação. Ele se dissocia e cria meio redutor favorecendo as reações de oxi-redução entre o hidrogênio e o radical provenientes da dissociação da mercaptan. Como o chumbo +2 tem bastante afinidade com o grupo tiol (-SH), o íon carboxilato presente no meio só vem a competir pelo metal depois que a quantidade de mercaptan diminui. Isso justifica as diminuições na acidez e na concentração de chumbo da solução no final do monitoramento. Tudo indica que o composto formado é o precipitado branco mencionado anteriormente, e que sua presença não foi detectada devido à quantidade formada não ser suficiente.

Essas reações podem ser vistas na Figura 24.

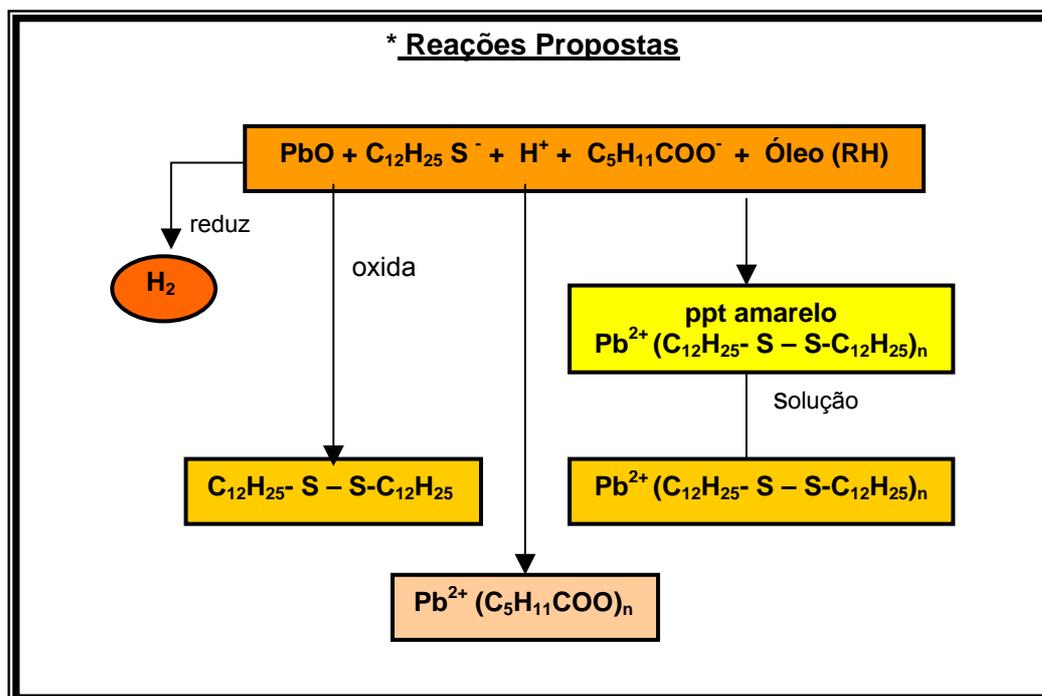


Figura 24 – Reações Propostas para Amostra B2a.

## 4.3.3.

**Amostras na presença de Óxido de Chumbo IV**

As amostras de óleo mineral com o óxido de chumbo IV ( $\text{PbO}_2$ ) de coloração preta foram identificadas conforme apresentado na Tabela 35.

**Tabela 35** - Identificação das Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.

AMOSTRA	Ausência de Ácido Hexanóico	Presença de Ácido Hexanóico ( $0.2 \text{ mg de KOH g}^{-1}$ )
Óleo Mineral + Chumbo	C1	C1a
Óleo Mineral + Chumbo ( $200 \text{ mg de S kg}^{-1}$ mercaptan)	C2	C2a

Os resultados das análises de mercaptan (RSH), dissulfeto (RSSR), índice de acidez total (IAT), acidez forte e absorção atômica dessas amostras se encontram nas Tabelas 36-40.

**Tabela 36** - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.

AMOSTRA	RSH ( $\text{mg de S kg}^{-1}$ de amostra)						
	1º dia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
C2	154	110	115	91	86	47	27
C2a	164	90	44	25	< 2	< 2	2.7

**Tabela 37** - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.

AMOSTRA	RSSR ( $\text{mg de S kg}^{-1}$ de amostra)						
	1º dia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
C2	55	67	91	84	72	96	177
C2a	40	91	141	128	174	128	38

**Tabela 38** - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.

AMOSTRA	IAT (mg de KOH g <sup>-1</sup> de amostra)						
	1º dia	1sem.	2sem.	3sem.	1mês	6meses	1ano
C1	<0.05						
C1a	0.19	0.18	0.19	0.18	0.16	0.081	0.44
C2	< 0.05						
C2a	0.20	0.14	0.09	0.06	< 0.05	0.342	0.75

**Tabela 39** - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.

AMOSTRA	Acidez Forte (mg de TBAH kg <sup>-1</sup> de amostra)		
	1 mês	6 meses	1 ano
C2	< 0.01		
C2a	< 0.01		

**Tabela 40** - Resultados das Análises de Chumbo por Absorção Atômica para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.

AMOSTRA	Chumbo Total (mg L <sup>-1</sup> de amostra)							
	1º dia	1sem	2sem	3sem	1mês	6meses	1ano	
C1	27	5	10	6	4	5	7	
C1a	34	4	3	3	3	42	105	194
C2	98	41	6	6	4	102	19	
C2a	44	49	61	45	38	141	134	

As alterações não ocorreram apenas na solução houve também formação de precipitados nas amostras como mostra a Tabela 41 e a Figura 25.

**Tabela 41** - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.

AMOSTRA	Tipo de Precipitado			
	1º dia	1- 4 semanas	6meses	1ano
C1	Não alterou			
C1a	Não alterou		Arroxeadado – laranja - amarelo - branco	
C2	Verde musgo			
C2a	Verde musgo - Arroxeadado		laranja - amarelo - branco	



**Figura 25** - Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.

As porcentagens de chumbo, determinada por espectrometria de absorção atômica, para os precipitados formados nas amostras podem ser vistas na Tabela 42 e o procedimento, como foi dito anteriormente, se encontra no Anexo 9.2.2.

**Tabela 42** - Porcentagem de Chumbo nos Sólidos Formados pelas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Chumbo IV.

Precipitado Formado	% Pb
<b>C1a – Branco</b>	39.7%
<b>C2 – verde musgo</b>	52.7%
<b>C2a – Branco</b>	38.5%

Essas amostras foram avaliadas levando em consideração todos os resultados apresentados.

A amostra **C1** não apresentou nenhuma modificação aparente durante todo o trabalho. A concentração de chumbo na solução pode ser justificada pela presença do óxido disperso na solução, como foi visto anteriormente.

Quanto à amostra **C1a**, pode-se dizer que nada mudou durante o primeiro mês, mas depois a acidez começa a diminuir até os 6 meses de monitoramento. A partir daí também houve mudanças com o óxido de chumbo IV adicionado ao óleo. Ele foi formando um precipitado arroxeadado a medida que a solução foi

ficando turva. Com o passar do tempo a solução fica esbranquiçada e parte do precipitado formado inicialmente se dissolve ficando apenas alguns precipitados maiores no fundo, estes por sua vez passam para laranja, depois amarelo e no final branco.

As alterações foram visíveis e os resultados obtidos no monitoramento também mostram que no primeiro mês nada ocorreu aparentemente, mas no período de 1 a 6 meses, a acidez diminui bastante enquanto a concentração de chumbo aumentou.

Esse comportamento indica que o ácido se dissocia liberando os íons correspondentes. O chumbo no estado de oxidação +4 é altamente oxidante, pois tende a se transformar na sua forma mais estável que é a do chumbo +2. O chumbo para se reduzir oxida o oxigênio do óxido a gás oxigênio, enquanto esta reação de oxi-redução ocorre lentamente, a acidez permanece a mesma.

A medida que o chumbo +2 está sendo formado, o carboxilato tende a reagir com o metal e formar um composto de coloração branca. O íon  $H^+$  tende a se reduzir produzindo gás. Esse mecanismo justifica o que ocorre na amostra até os 6 meses de estudo.

Nas análises de 1 ano, a acidez encontrada foi maior do que a adicionada inicialmente, esse aumento pode ser justificado pela presença da água existente no óleo, como foi visto na amostra **B1a**. O que foi proposto sugere que o composto de coloração branca interage com o óleo passando para solução. O íon hidroxila da água reage com o chumbo formando hidróxido e liberando íons  $H^+$  para solução. Esse comportamento pode ser confirmado pelo aumento da acidez e da concentração de chumbo no óleo e pela presença do gás percebida ao abrir o frasco no final do monitoramento. Estas reações estão presentes na Figura 26.

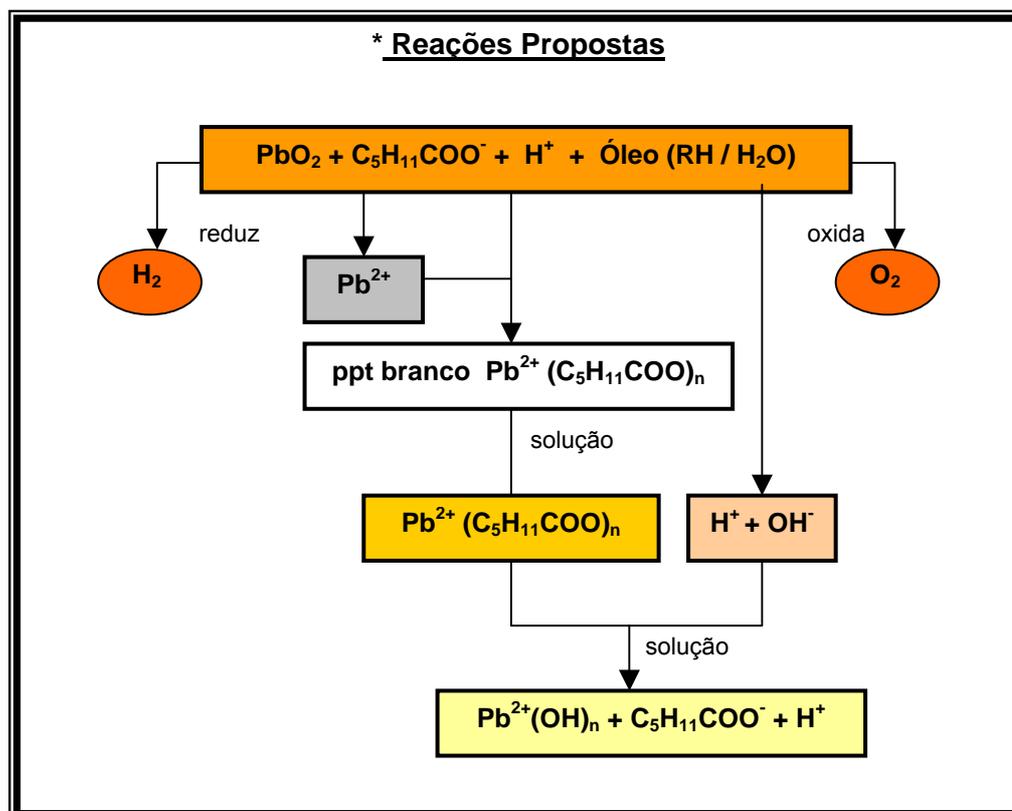


Figura 26 – Reações Propostas para Amostra C1a.

Na amostra **C2** foi observado que toda mercaptan adicionada foi oxidada a dissulfeto devido à tendência do chumbo +4 a se reduzir para sua forma mais estável, que é a de chumbo +2. Como a concentração de chumbo só veio a aumentar na solução no final do trabalho, subentende-se que o precipitado verde musgo formado contenha praticamente todo o chumbo reduzido. Com base no comportamento das amostras estudadas anteriormente pode-se dizer que este precipitado trata-se de uma mistura do óxido com um composto de coordenação de chumbo e mercaptan. A Figura 27 mostra as reações propostas para esta amostra.

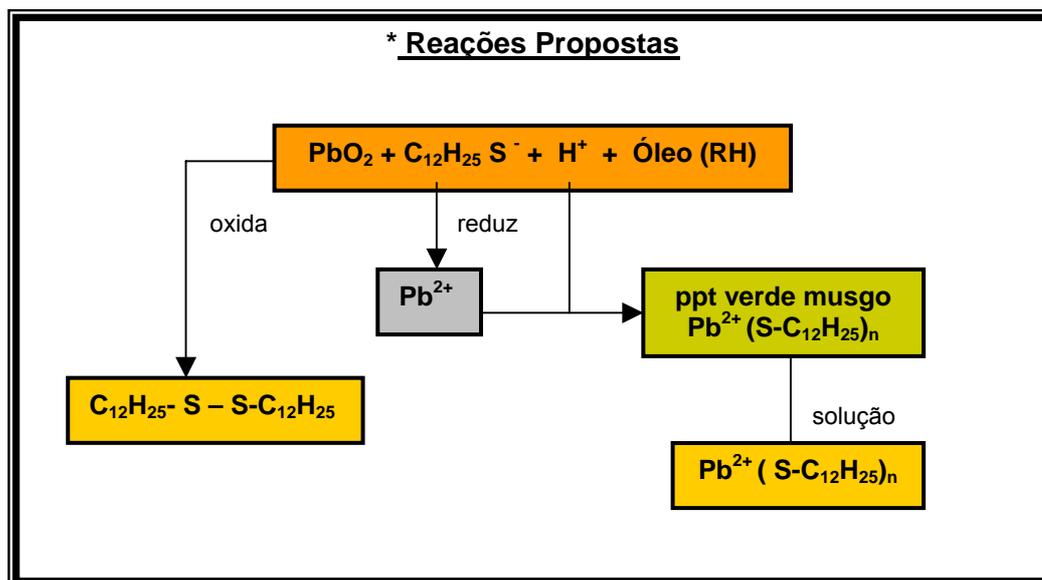


Figura 27 – Reações Propostas para Amostra C2.

Na amostra **C2a** pode-se observar que as reações sugeridas na amostra **C2** ocorreram mais rapidamente devido à presença do ácido hexanóico na amostra. Como se pode ver através dos resultados obtidos, a mercaptan se oxida a dissulfeto no primeiro mês de monitoramento, a acidez diminui totalmente e é detectada a presença de chumbo na solução.

Depois de um mês, a concentração de dissulfeto diminuiu, a acidez aumentou consideravelmente e a concentração de chumbo só aumentou aos 6 meses, mas não houve nenhuma variação significativa até o final do monitoramento.

Coincidentemente, o comportamento do precipitado também mudou, sua cor passou de verde musgo para roxo, onde uma parte mais fina se dissolveu e a outra continuou no fundo do recipiente. O precipitado roxo ainda presente foi ficando laranja, depois amarelo e no final, branco. Também foi observada a presença de gás na amostra durante este período.

Para justificar essas alterações parte-se do princípio de que a mercaptan e o ácido se dissociaram. A maior parte da mercaptan dissociada se oxida a dissulfeto devido a redução do chumbo +4 a chumbo+ 2. Este chumbo +2 reage com o restante da mercaptan dissociada formando o precipitado verde musgo.

Depois de algum tempo o ácido, que também está dissociado, tem seu hidrogênio reduzido a gás enquanto o íon carboxilato reage com o chumbo +2 presente no precipitado, formando o composto branco. A medida que este composto vai sendo formado, ele interage com o óleo passando parte para solução.

Outro fator importante é que depois de formado, o dissulfeto diminuiu bastante a sua concentração o que indica sua participação nas reações.

Quanto ao aumento de acidez dessa amostra não se pode levar em consideração o ocorrido nas amostras **B1a** e **C1a** onde o aumento da acidez foi justificado pela presença da água existente no óleo, pois em ambos os casos a concentração de chumbo na amostra também aumenta significativamente, o que não ocorre com esta amostra.

Isso significa que o aumento da acidez pode estar ligado à diminuição de dissulfeto na solução. Segundo Mushrush et al em 1996, radicais mercaptans (RS.) podem formar dissulfeto (RSSR) e este se oxidar aos ácidos sulfônicos correspondentes. Como o meio reacional da amostra é propício para que esta reação ocorra, sugere-se este mecanismo para justificar o aumento de acidez na amostra.

Os resultados de acidez forte ficaram abaixo do limite de detecção, mas as curvas de titulação obtidas apresentaram, desde o primeiro mês, indícios de formação de acidez forte, pois o potencial inicial de titulação foi bastante deslocado no sentido positivo, em relação ao branco. Como este método foi discutido anteriormente quando foi validado, sabe-se que este deslocamento é característico de acidez forte proveniente dos ácidos sulfônicos, só que a quantidade não foi suficiente para ser detectada. Esse deslocamento de potencial pode ser visto na Figura 28.

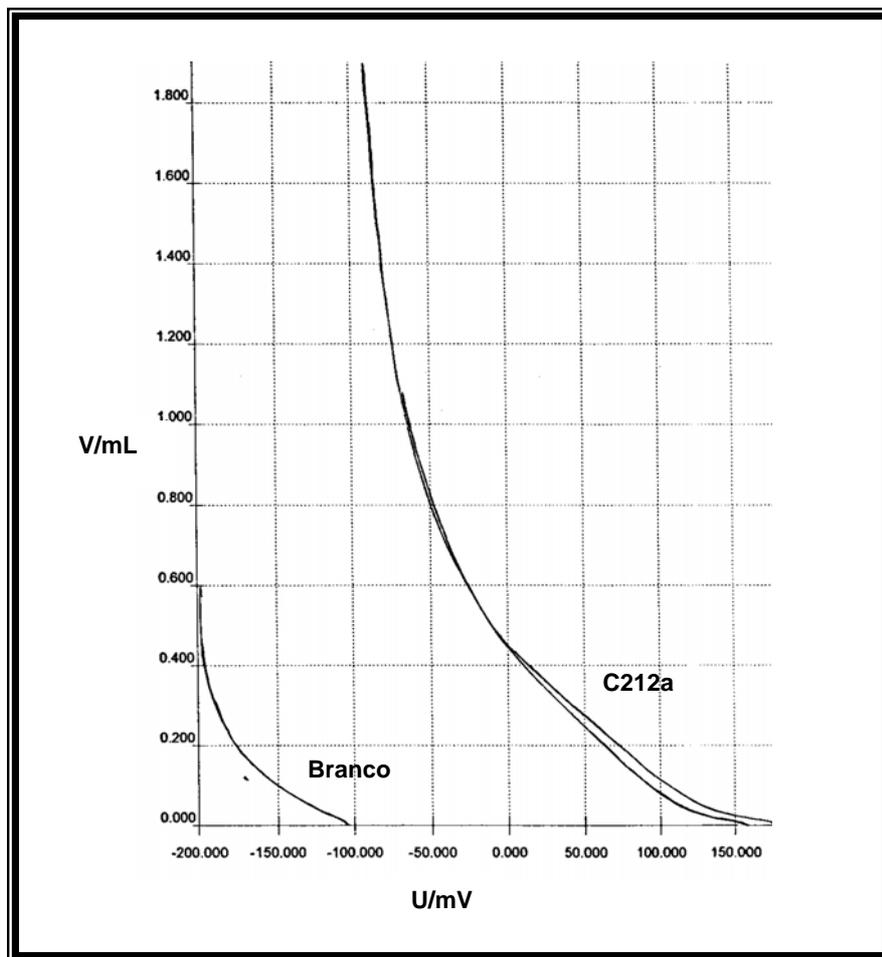


Figura 28 – Resultado de Acidez Forte da Amostra C212a.

As reações propostas para esta amostra encontram-se na Figura 29.

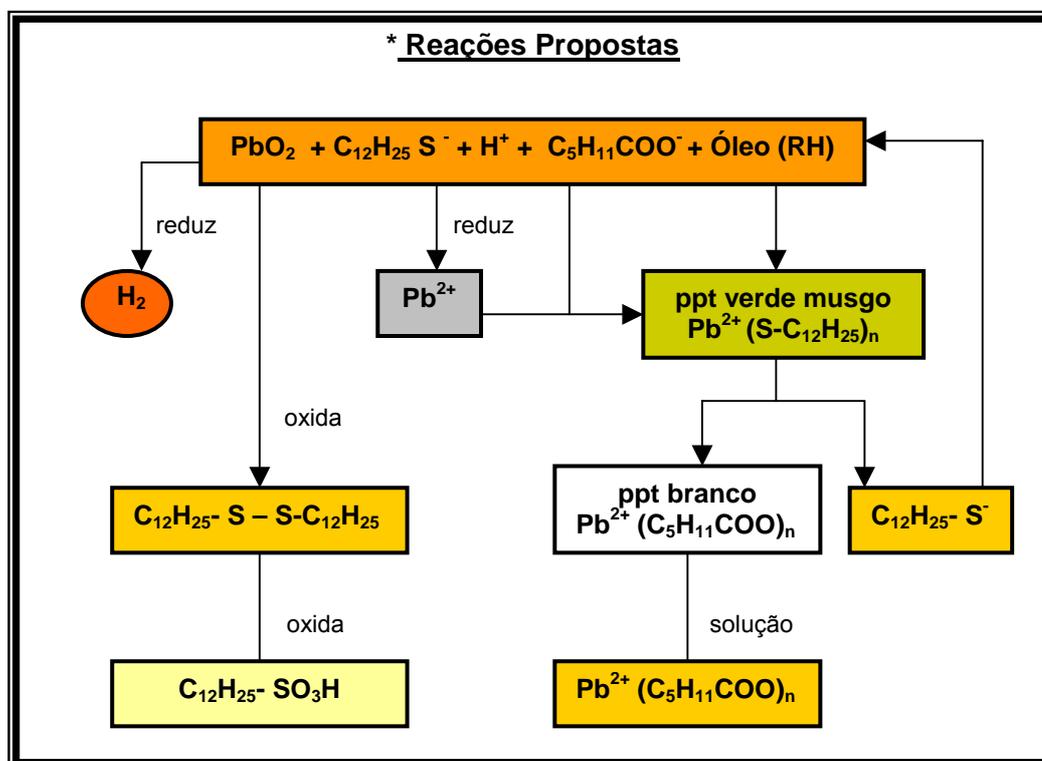


Figura 29 – Reações Propostas para Amostra C2a.

Em relação às amostras de óleo mineral, os mecanismos de maior interesse são os que contêm todas as espécies estudadas, ou seja, chumbo, mercaptan e o ácido hexanóico.

Em todas as amostras foram observadas reações de oxi-redução que se tornaram mais evidentes na amostra de chumbo +4 com a mercaptan e o ácido hexanóico, ou seja, na amostra **C2a**.

Como foi visto anteriormente, muitos pesquisadores associam a instabilidade dos combustíveis a reações de oxidação e polimerização envolvendo hidrocarbonetos insaturados e compostos orgânicos reativos de nitrogênio, enxofre e oxigênio [Doyle, 2001 e Batts et al, 1991]. Vários estudos associam a presença de alguns tipos de compostos de enxofre a processos de degradação de combustíveis e o mecanismo de oxidação da mercaptan tem sido muito discutido. Mushrush et al, em 1996, propuseram um mecanismo

envolvendo radicais mercaptan que se oxidam a ácidos sulfônico e um dos caminhos propostos nesse mecanismo passa pela formação de dissulfeto.

Esse mecanismo vem a confirmar o comportamento da mercaptan (1-dodecanotiol) na amostra **C2a**. As demais alterações obtidas nos resultados só vêm a confirmar a formação do ácido sulfônico (ácido dodecilsulfônico) na amostra.

Os demais mecanismos propostos são baseados nas reações de oxirredução das espécies presentes, confirmados com base nos resultados obtidos durante o monitoramento das amostras.

Vale ressaltar que os sólidos formados durante todo trabalho foram separados para caracterização que serão realizados futuramente.

Após este estudo constatamos que o chumbo em seus diferentes estados de oxidação reagem com dois dos principais compostos heteroatômicos presentes nos combustíveis, a mercaptan e o ácido carboxílico, formando produtos de degradação afetando assim a estabilidade desses produtos.

#### 4.4.

#### Comportamento do Mercúrio com Compostos Heteroatômicos Puros

O principal objetivo desse teste, como foi dito anteriormente, é observar o comportamento do mercúrio metálico e do óxido de mercúrio II, com a mercaptan, o ácido hexanóico e a mistura dos dois. Os resultados serão apresentados de acordo com o número de oxidação do mercúrio.

##### 4.4.1.

##### Mercúrio Metálico

###### \* Mercaptan ( $M_{01}$ )

Assim que foram colocados em contato nada aconteceu, mas depois de aproximadamente 1 hora a superfície do metal começou a ficar esbranquiçada devido à formação de um precipitado. Depois de 3 dias a superfície do metal estava toda coberta e o precipitado branco formado no início estava disperso no líquido. Depois de uma semana, aparentemente, não houve modificações significativas. O comportamento desse metal com a mercaptan pode ser visto na Figura 30.

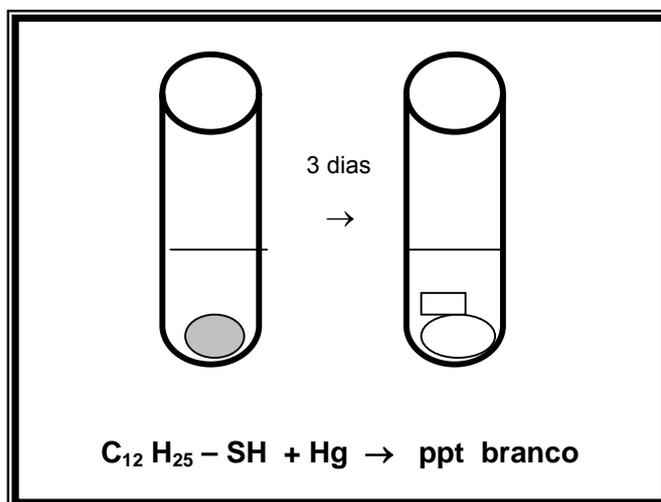
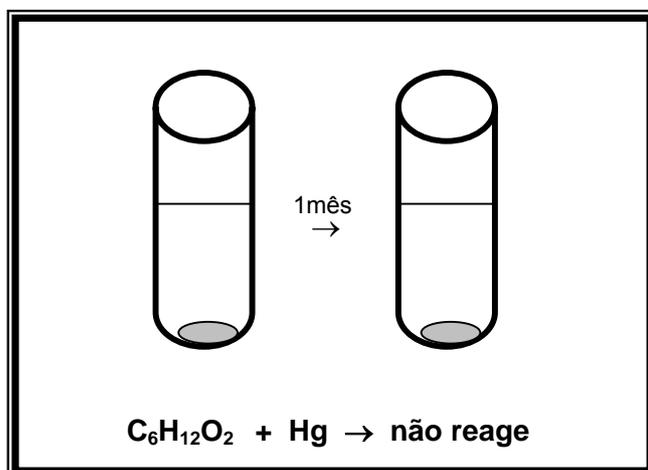


Figura 30 – Comportamento do Mercúrio Metálico com a Mercaptan.

**\* Ácido Hexanóico (M<sub>02</sub>)**

Aparentemente nada ocorreu durante o período observado. A Figura 31 apresenta o comportamento desse metal com ácido.



**Figura 31** - Comportamento do Mercúrio Metálico com o Ácido Hexanóico.

**\* Mercaptan + Ácido Hexanóico (M<sub>04</sub>)**

Assim que o metal entrou em contato com a mistura formou-se o precipitado branco na superfície. Depois de 3 dias o precipitado branco se despreendeu da superfície metálica ficando disperso na solução e depois se depositando no fundo de tubo, não havendo mais nenhuma alteração no período observado. A Figura 32 apresenta as alterações ocorridas quando o mercúrio metálico entra em contato com a mistura.

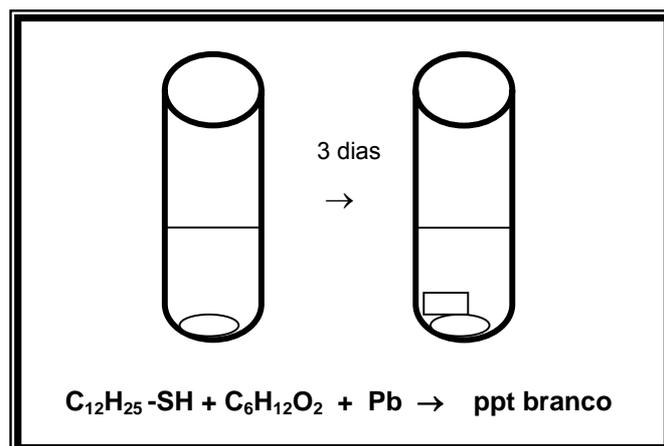


Figura 32 - Comportamento do Mercúrio Metálico com a Mercaptan e o Ácido Hexanóico.

#### 4.4.2. Óxido de Mercúrio II

##### \* Mercaptan ( $M_{21}$ )

Inicialmente nada aconteceu quando a mercaptan foi adicionada ao óxido mas depois de algum tempo o sólido foi clareando e, em 1 semana, ficou amarelo bem claro, quase branco. O líquido ficou turvo por causa do precipitado disperso. Depois disso, aparentemente nada mudou. A Figura 33 apresenta o comportamento deste óxido com a mercaptan.

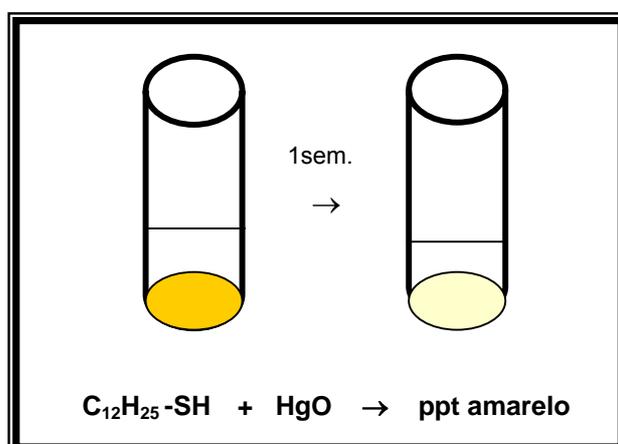
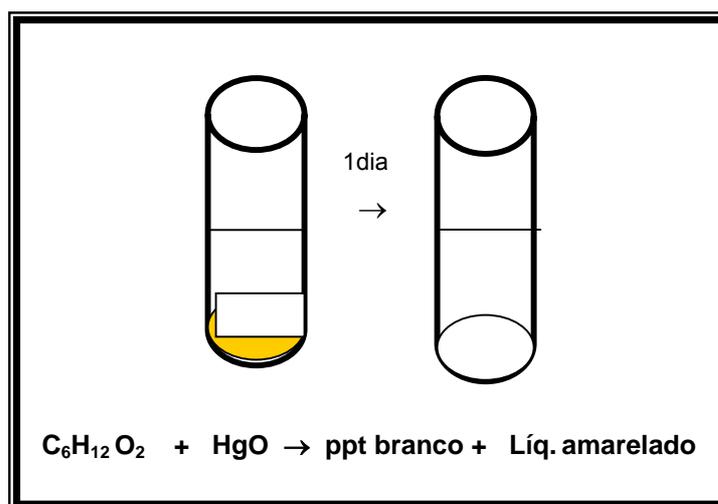


Figura 33 - Comportamento do Óxido de Mercúrio II com a Mercaptan.

### \* Ácido Hexanóico (M<sub>22</sub>)

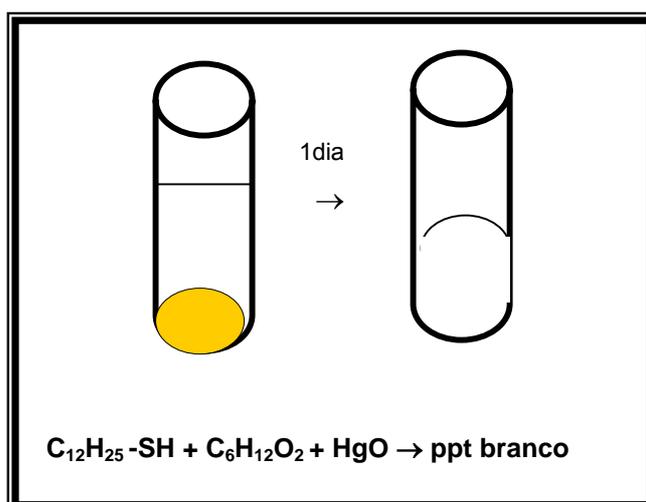
Assim que o óxido foi adicionado, um precipitado branco foi se formando na superfície do óxido que estava no fundo do tubo. Após agitação foi observado que o tubo estava quente tratando-se de reação exotérmica. Após 3 dias só foi encontrado o precipitado branco no fundo e o líquido resultante ficou um pouco amarelado. Depois disso não houve mais nenhuma modificação. A Figura 34 apresenta as alterações mencionadas.



**Figura 34** - Comportamento do Óxido de Mercúrio II com o Ácido Hexanóico.

### \* Mercaptan + Ácido Hexanóico

Assim que o óxido foi adicionado à mistura um precipitado branco foi formado rapidamente dentro do tubo consumindo todo o líquido presente. Esta reação também é exotérmica, pois o tubo ficou quente assim que os compostos entraram em contato. No dia seguinte só havia o precipitado branco no tubo e permaneceu assim até o final do período observado. Essas alterações estão na Figura 35.



**Figura 35** - Comportamento do Óxido de Mercúrio II com a Mercaptan e o Ácido Hexanóico.

Esses resultados mostram que todas as espécies de mercúrio reagem com a mercaptan na presença ou não do ácido. Já o ácido hexanóico com o mercúrio metálico, aparentemente não reage, mas com o óxido ocorre reação com liberação de calor. Isso indica que, provavelmente, haverá reação dessas espécies nas amostras contendo o óleo mineral.

Como foi feito para o chumbo, todos os sólidos formados durante este trabalho foram devidamente lavados, filtrados e guardados adequadamente para que possam, futuramente, ser caracterizados e comparados com os obtidos no óleo mineral.

## 4.5.

### Comportamento do Mercúrio com Compostos Heteroatômicos em Matriz de Óleo Mineral

#### 4.5.1.

#### Amostras na presença de Mercúrio Metálico

Para uma melhor avaliação dos resultados, as identificações das amostras de óleo mineral com mercúrio metálico se encontram na Tabela 43.

**Tabela 43**– Identificação das Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.

AMOSTRA	Ausência de Ácido Hexanóico	Presença de Ácido Hexanóico (0.2 mg de KOH g <sup>-1</sup> )
Óleo Mineral + Mercúrio	H1	H1a
Óleo Mineral + Mercúrio (200mg de S kg <sup>-1</sup> mercaptan)	H2	H2a

A Figura 36 apresenta as amostras de óleo mineral que foram utilizadas durante todo monitoramento.



**Figura 36** - Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.

Os resultados das análises de mercaptan (RSH), dissulfeto (RSSR), índice de acidez total (IAT), acidez forte e absorção atômica dessas amostras se encontram nas Tabelas 44-48. O procedimento realizado na determinação da concentração de mercúrio pode ser visto no Anexo 9.2.3.

**Tabela 44** - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.

AMOSTRA	RSH (mg de S kg <sup>-1</sup> de amostra)		
	1º dia	1 mês	6 meses
H2	176	173	178
H2a	171	169	149

**Tabela 45** - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.

AMOSTRA	RSSR (mg de S kg <sup>-1</sup> de amostra)		
	1º dia	1 mês	6 meses
H2	<2	3.7	<2
H2a	<2	<2	4.9

**Tabela 46** - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.

AMOSTRA	IAT (mg de KOH g <sup>-1</sup> de amostra)		
	1º dia	1 mês	6 meses
H1	<0.05		
H1a	0.18	0.20	0.18
H2	<0.05		
H2a	0.17	0.19	0.17

**Tabela 47** - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostra de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.

AMOSTRA	Acidez Forte (mg de TBAH kg <sup>-1</sup> de amostra)		
	1º dia	1 mês	6 meses
H2	<0.01		
H2a	<0.01		

**Tabela 48** - Resultados das Análises de Mercúrio por Absorção Atômica para Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.

AMOSTRA	Concentração de mercúrio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ de amostra)		
	1º dia	1 mês	6 meses
H1	0.71	24	129
H1a	0.38	37	190
H2	0.16	54	731
H2a	0.48	466	2858

As alterações não ocorreram apenas na solução, houve formação de precipitado na superfície do metal em uma das amostras como mostra a Tabela 49. Quanto ao óleo continuou transparente e límpido.

**Tabela 49** - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Mercúrio Metálico.

AMOSTRA	Tipo de Precipitado		
	1º dia	1 mês	6 meses
H1	Não alterou		
H1a	Não alterou		
H2	Não alterou		
H2a	Precipitado branco na superfície do metal		

Os resultados obtidos mostram, em todas as amostras, que não houve alteração nas concentrações adicionadas durante o primeiro mês. Aos 6 meses foi observada uma diminuição na concentração de mercaptan e um aumento na de dissulfeto na amostra **H2a**, que desde o início formou um precipitado branco na superfície do metal.

Quanto ao aumento da concentração de mercúrio no óleo, em todas as amostras, pode-se dizer que ela ocorre devido ao fato do mercúrio metálico ( $\text{Hg}^0$ ) ser um metal volátil e solúvel em óleo e hidrocarbonetos líquidos, conforme relatado por Mark Wilhelm (2001). Isso justifica o aumento da concentração de mercúrio com o tempo.

Também foi observado que a presença de mercaptan aumenta, consideravelmente, a solubilização do mercúrio e que esse processo é acelerado ainda mais na presença do ácido hexanóico. Isso justifica o aumento mais significativo da concentração de mercúrio na solução nas amostras **H2** e **H2a**.

As reações propostas para as amostras **H1**, **H1a** e **H2** podem ser vistas através das Figuras 37, 38 e 39, respectivamente.

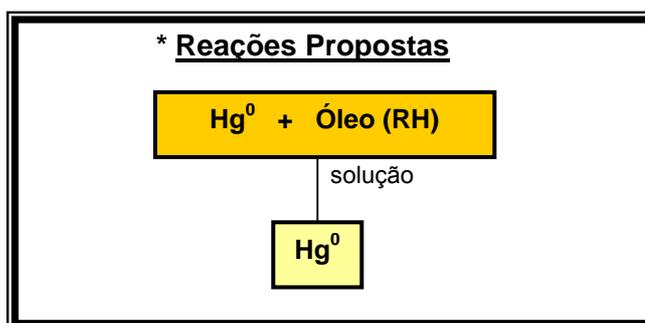


Figura 37 – Reações Propostas para Amostra H1.

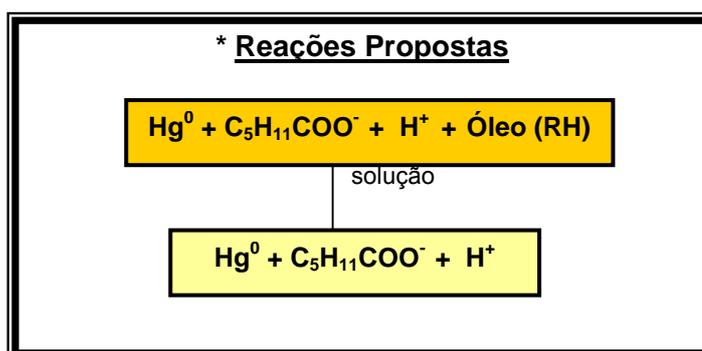


Figura 38 - Reações Propostas para Amostra H1a.

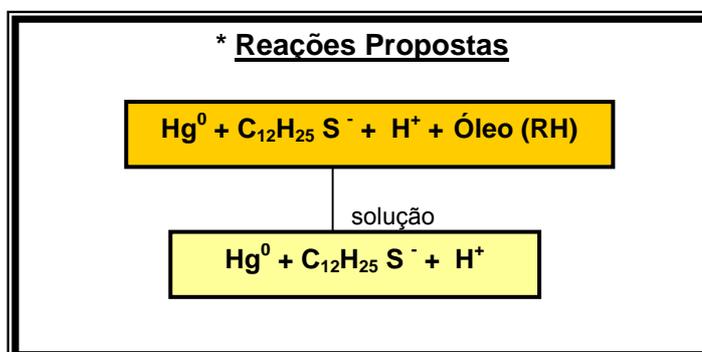


Figura 39 - Reações Propostas para Amostra H2.

A amostra **H2a** foi a única que apresentou, aparentemente, a formação de um precipitado branco na superfície do metal e alterações nas concentrações de mercaptan, dissulfeto e do metal na solução durante o período estudado, conforme comentado anteriormente.

Em relação ao precipitado branco, tudo indica que seja mercaptan depositada na superfície do metal, pois esse comportamento também foi observado nas amostras contendo mercúrio metálico na presença de mercaptan ou da mistura.

Já o dissulfeto é proveniente da oxidação da mercaptan pelo oxigênio do ar. Esta hipótese veio do fato de que as amostras não foram preparadas em atmosfera inerte. As reações propostas para esta amostra encontram-se na Figura 40.

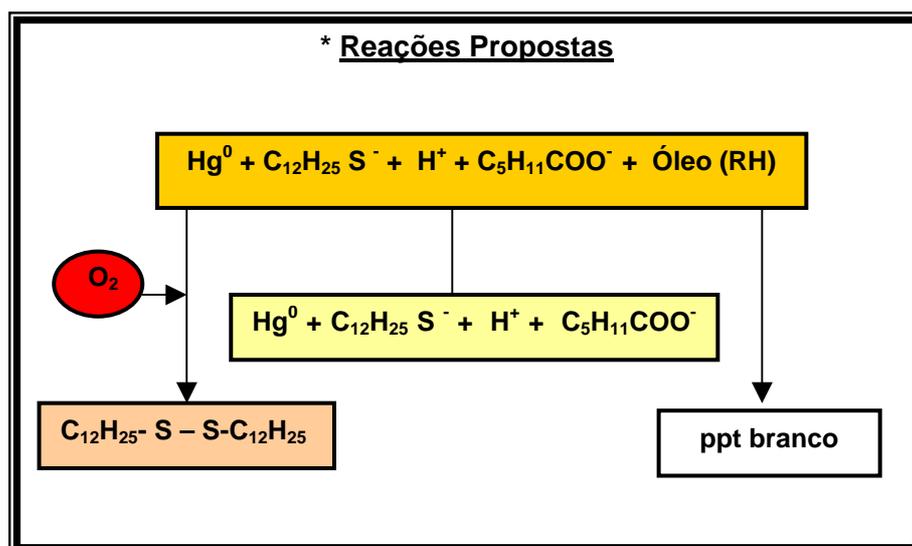


Figura 40 – Reações Propostas para Amostra H2a.

Os resultados mostram que as amostras **H2** e **H2a** não formaram acidez forte durante o monitoramento.

#### 4.5.2. Amostras na presença de Óxido de Mercúrio II

As identificações das amostras de óleo mineral com óxido de mercúrio II se encontram na Tabela 50.

**Tabela 50**– Identificação das Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.

AMOSTRA	Ausência de Ácido Hexanóico	Presença de Ácido Hexanóico (0.2 mg de KOH g <sup>-1</sup> )
Óleo Mineral + Mercúrio	I1	I1a
Óleo Mineral + Mercúrio (200mg de S kg <sup>-1</sup> mercaptan)	I2	I2a

A Figura 41 apresenta as amostras de óleo mineral que foram utilizadas durante todo monitoramento.



**Figura 41** – Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.

As Tabelas 51-55 apresentam os resultados das análises de mercaptan (RSH), dissulfeto (RSSR), índice de acidez total (IAT), acidez forte e absorção atômica dessas amostras. O procedimento realizado na determinação da concentração de mercúrio pode ser visto no Anexo 9.2.3.

**Tabela 51** - Resultados das Análises de Mercaptan para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.

AMOSTRA	RSH (mg de S kg <sup>-1</sup> de amostra)		
	1º dia	1 mês	6 meses
I2	170	107	14
I2a	145	78	5

**Tabela 52** - Resultados das Análises de Dissulfeto para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.

AMOSTRA	RSSR (mg de S kg <sup>-1</sup> de amostra)		
	1º dia	1 mês	6 meses
I2	<2		25
I2a	<2	20	13

**Tabela 53** - Resultados das Análises de IAT para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.

AMOSTRA	IAT (mg de KOH g <sup>-1</sup> de amostra)		
	1º dia	1 mês	6 meses
I1		<0.05	
I1a	0.17	0.10	0.06
I2		<0.05	
I2a	0.21	0.19	0.18

**Tabela 54** - Resultados das Análises de Acidez Forte para Amostra de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.

AMOSTRA	Acidez Forte (mg de TBAH kg <sup>-1</sup> de amostra)		
	1º dia	1 mês	6 meses
I2		<0.01	
I2a		<0.01	

**Tabela 55** - Resultados das Análises de Mercúrio por Absorção Atômica para Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.

AMOSTRA	Concentração de mercúrio (mg L <sup>-1</sup> de amostra)		
	1º dia	1 mês	6 meses
I1	9	1.8	2.8
I1a	13.5	52.7	38.5
I2	6.5	8.4	4.6
I2a	6.9	4.5	3.8

Em todas as amostras de óxido de mercúrio II houve formação de precipitado como se pode ver na Tabela 56 e na Figura 42. Essas alterações foram avaliadas para cada amostra separadamente.

**Tabela 56** - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.

AMOSTRA	Tipo de Precipitado		
	1º dia	1 mês	6 meses
I1	Precipitado verde mostrada		
I1a	Precipitado laranja escuro no fundo		
I2	Precipitados branco e verde mostrada no fundo		
I2a	Precipitados branco e laranja escuro no fundo		



**Figura 42** - Precipitados Formados nas Amostras de Óleo Mineral com Óxido de Mercúrio II.

Os resultados apresentados mostram que a concentração de mercúrio na solução aumentou depois de 1 mês em todas as amostras, e que esse aumento só foi significativo para amostra **I1a**. Nas demais amostras o aumento da concentração do metal não foi tão grande, permanecendo o mesmo até o final do período estudado. O fato da concentração de mercúrio não aumentar com o tempo nessas amostras pode ser justificado pela presença do óxido dissolvido no óleo, que apresenta baixa solubilidade nesse meio, mantendo a concentração de mercúrio praticamente inalterada.

A amostra **I1**, logo nos primeiros dias, formou o precipitado verde mostarda proveniente da reação entre o mercúrio II ( $\text{Hg}^{2+}$ ) e os hidrocarbonetos presente no óleo. Como a concentração de mercúrio não aumentou muito com a formação do precipitado, tudo indica que este seja um composto organometálico de mercúrio. As reações propostas estão presentes na Figura 43.

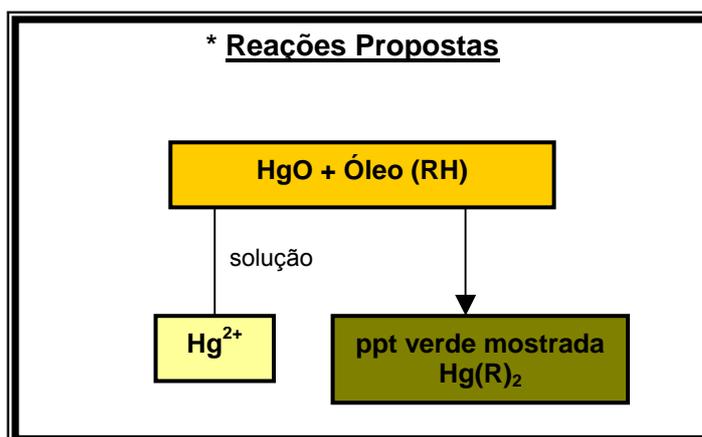


Figura 43 – Reações Propostas para Amostra I1.

Na amostra **I1a** foi observado um escurecimento na cor do óxido, tudo leva a crer que está se formando, lentamente, o mesmo precipitado verde mostarda visto na amostra **I1**.

Quanto a acidez presente, foi observada uma diminuição durante todo o período de monitoramento, além disso esta amostra foi a que apresentou um aumento considerável na concentração de mercúrio depois de 1 mês. Tudo indica que o ácido hexanóico está formando, preferencialmente, um complexo com o mercúrio. Isso justifica a formação lenta do precipitado verde mostarda, a diminuição de acidez e o aumento da concentração do metal na solução.

Segundo o estudo de Mark Wilhelm (2001), o mercúrio pode existir nos hidrocarbonetos na forma de complexos tendo como ligantes ácidos orgânicos, porfirinas ou tiol. Esse estudo vem reforçar a hipótese sugerida para justificar o comportamento das espécies na amostra **I1a**.

As reações propostas para esta amostra podem ser vistas através da Figura 44.

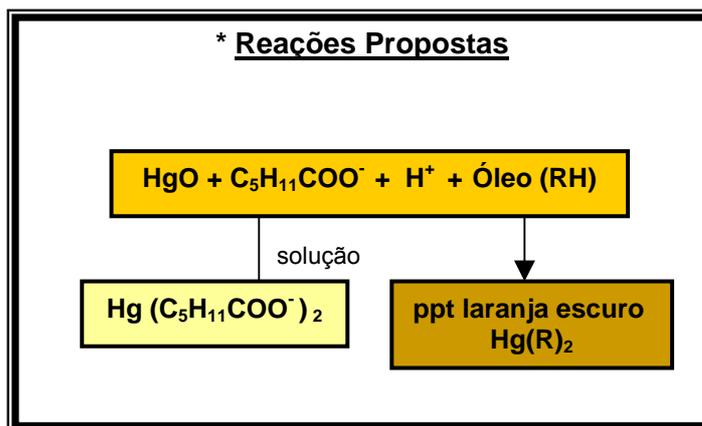


Figura 44 – Reações Propostas para a Amostra I1a.

Na amostra **I2** também foi observada a presença do precipitado verde mostarda como na amostra **I1**, o que indica que a mercaptan não interfere na formação do composto organometálico de mercúrio com os hidrocarbonetos.

Além desse precipitado houve a formação de um precipitado branco assim que a mercaptan foi adicionada a amostra. Isso sugere que o precipitado formado seja somente mercaptan ou um complexo insolúvel de mercaptan com mercúrio. Essa hipótese foi levantada com base nos resultados de mercaptan que apresentou sua concentração diminuída significativamente durante o período monitorado enquanto a presença de dissulfeto só foi percebida no final. Isso quer dizer que apenas uma parte da mercaptan se oxida a dissulfeto pela presença do oxigênio do ar, e a outra forma o precipitado branco. As reações propostas para essa amostra se encontram na Figura 45.

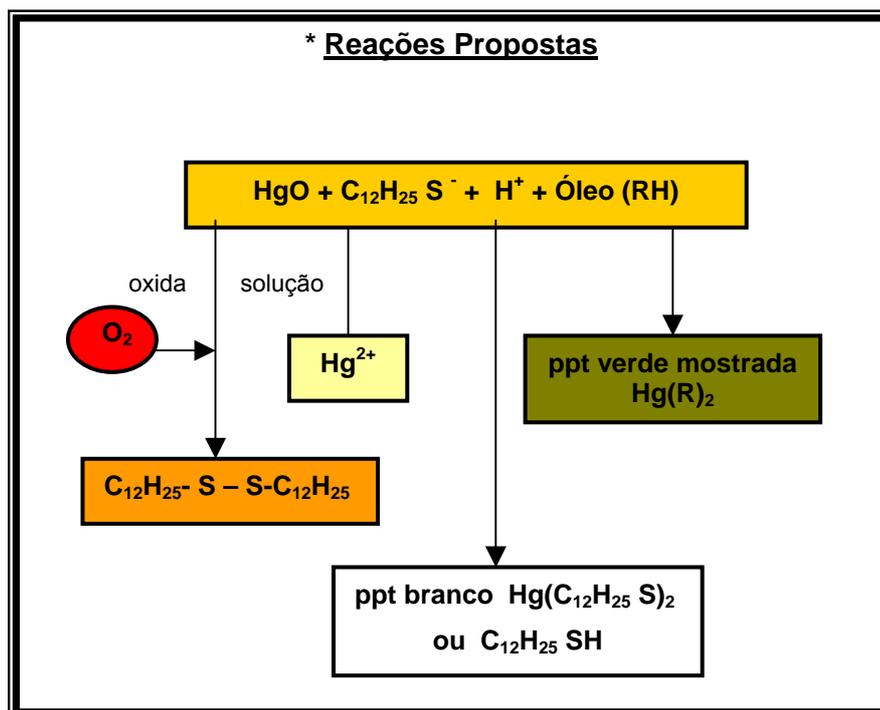


Figura 45 – Reações Propostas para Amostra I2.

O comportamento da amostra **I2a** foi semelhante ao da amostra contendo somente mercaptan. Os resultados mostram que a presença do ácido hexanóico acelerou a formação do precipitado branco, a diminuição da concentração de mercaptan e formação de dissulfeto. Quanto a formação do precipitado laranja escuro, tudo indica que a presença do ácido tornou a reação do composto organometálico verde mostarda mais lenta, como ocorreu na amostra **I1a**. A única diferença está na concentração de acidez que ficou, praticamente, inalterada durante todo o monitoramento.

Essa acidez se justifica devido ao fato do ácido hexanóico também poder formar complexos com este metal, mas num meio contendo os dois tipos de ligantes, o mercúrio se liga preferencialmente ao enxofre da mercaptan por ter mais afinidade com ele do que com o oxigênio do ácido. Como a concentração de mercaptan na amostra é alta, não foi possível observar a formação do complexo com o ácido no tempo monitorado.

A Figura 46 apresenta as reações propostas para amostra **I2a**.

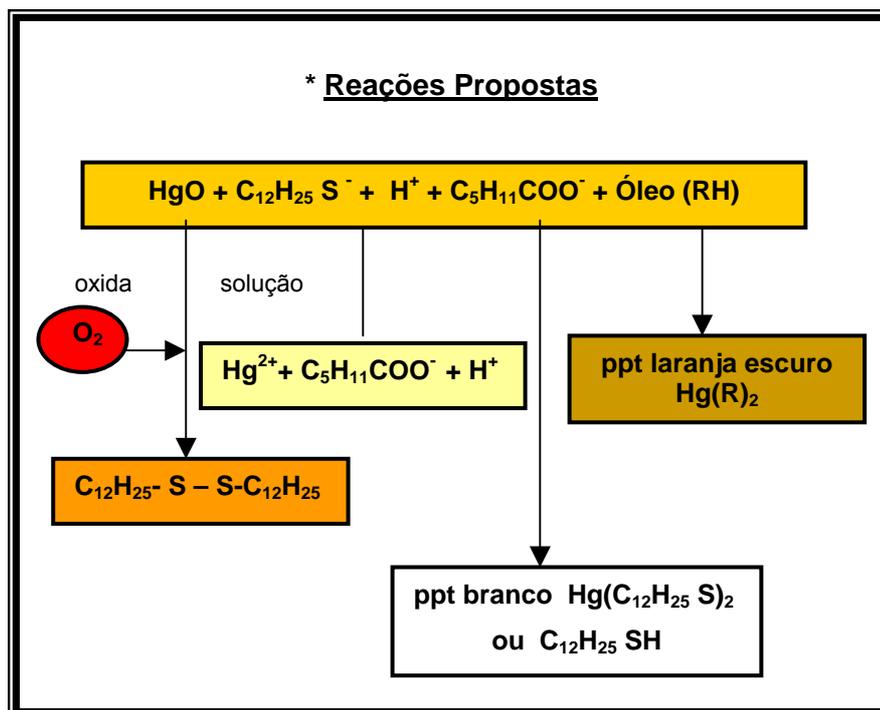


Figura 46 – Reações Propostas para Amostra I2a.

Com base nos resultados vimos que as amostra **I2** e **I2a** não apresentaram formação de acidez forte durante o período monitorado.

Para confirmar os mecanismos propostos todos os sólidos obtidos neste trabalho também foram separados para caracterização.

Como se pode ver o mercúrio não só se solubiliza no óleo como, dependendo do seu estado de oxidação, reage com ele e com os dois compostos estudados, a mercaptan e o ácido hexanóico.