

5 CONCLUSÕES

Antes de iniciar o estudo com os metais, foi realizada a validação do método de determinação de acidez forte em derivados de petróleo por se tratar de um método de grande importância no controle de estabilidade desses produtos. Essa acidez é proveniente das reações de oxidação das mercaptans aos ácidos sulfônicos correspondentes e sua presença indica que o produto não está adequado para comercialização.

Com base nos parâmetros de validação calculados observou-se que no teste de recuperação os dois solventes estudados, isopropanol e MIBC, recuperaram cerca de 100% do ácido p-toluenossulfônico adicionado em 1g do composto base, confirmando assim a eficiência do TBAH como titulante do método.

Esta validação constatou, para um nível de confiança de 95%, que os solventes I e II são estatisticamente equivalentes. E que o solvente mais indicado para o método é o solvente II (MIBC) por apresentar menores limites de detecção e quantificação, repetitividade e reprodutibilidade.

A incerteza de medição desse método é 2.2 mg kg^{-1} na qual a repetitividade dos técnicos foi a fonte de variação que mais contribuiu no cálculo dessa incerteza. Esse valor pode diminuir refazendo-se os cálculos após um programa de treinamento com os técnicos.

Este estudo vem confirmar estatisticamente a confiabilidade do método que já é usado há algum tempo no controle de qualidade dos derivados de petróleo.

O primeiro metal a ser estudado foi o chumbo, e os resultados dos testes preliminares do chumbo metálico (Pb^0), óxido de chumbo II (Pb^{2+}) e óxido de chumbo IV (Pb^{4+}) com o 1-dodecanotiol (mercaptan), ácido hexanóico e a mistura, mostrou que todas as amostra de chumbo contendo mercaptan reagiram formando um precipitado amarelo no final do período de observação e que a presença do ácido hexanóico vem acelerar este processo.

O ácido hexanóico reage com Pb^0 formando um precipitado preto na superfície do metal que se dissolve lentamente no líquido resultante; com o Pb^{2+} formando um precipitado branco, que logo se dissolve no líquido resultante

liberando um gás e com Pb^{4+} não foi observada nenhuma reação durante o período estudado.

As amostras de óleo mineral foram monitoradas durante o período de um ano e com base nos resultados das análises realizadas foram tiradas as seguintes conclusões:

Para as amostras de óleo mineral contendo mercaptan, ácido e a mistura, os resultados obtidos mostram que não houve nenhuma reação entre as espécies adicionadas e o óleo.

As amostras de óleo mineral contendo apenas o chumbo, **A1**(Pb^0), **B1**(Pb^{2+}) e **C1**(Pb^{4+}), não apresentaram nenhuma alteração durante o período monitorado, a pequena concentração de chumbo presente nas amostras **B1** e **C1** se deve as interações dos cátions de chumbo com os hidrocarbonetos presentes no óleo.

Quanto às amostras contendo somente o ácido hexanóico, **A1a**, **B1a** e **C1a**, pode se dizer que houve reação com todas as espécies de chumbo estudadas formando produtos insolúveis no óleo e causando alterações nas concentrações inicialmente adicionadas. Em todas elas a acidez diminuiu e a concentração de chumbo na solução aumentou durante o período estudado, a diferença entre elas está na velocidade da reação.

Todas amostras contendo somente mercaptan reagem com o chumbo formando precipitados, verde para amostra **A2**, laranja-amarelado para **B2** e verde musgo **C2**. Essas amostras apresentam comportamentos semelhantes aos das amostras contendo, além da mercaptan, o ácido hexanóico. Tudo indica que a presença do ácido acelera as reações de formação dos precipitados com a mercaptan.

As amostras contendo a mistura da mercaptan com o ácido, **A2a**, **B2a** e **C2a**, representam a realidade encontrada nos combustíveis sendo estas amostras de maior relevância para este trabalho.

Em todas as amostras foram observadas alterações logo nos primeiros dias, tanto na solução quanto no aspecto visual. Na amostra **A2a**, foi formado um precipitado verde e na **B2a** um precipitado amarelo que não se alteraram durante todo o período estudado.

Já a amostra **C2a** formou inicialmente um precipitado verde musgo que mudou durante o monitoramento até ficar todo branco. Essa variação de cor coincide com as alterações ocorridas com as concentrações das espécies adicionadas inicialmente a solução, e tudo indica que nesta amostra a presença do chumbo oxida a mercaptan ao ácido sulfônico correspondente.

Como se sabe o ácido sulfônico é um produto de degradação dos combustíveis, sua presença indica instabilidade e que o produto não pode ser comercializado.

Após este estudo constatamos que o chumbo em todas as suas formas reage com dois dos principais compostos heteroatômicos presente nos combustíveis, a mercaptan e o ácido carboxílico, formando produtos de degradação.

Em relação aos testes preliminares feitos para o mercúrio vimos que o mercúrio metálico (Hg^0) e o óxido de mercúrio II (HgO) reagem com a mercaptan e a mistura formando um precipitado branco. Em relação ao contato dessas espécies com o ácido hexanóico pode-se dizer que só houve reação com o óxido devido a formação de um precipitado branco.

Nas amostras de óleo mineral com mercúrio metálico foi observado um aumento na concentração de mercúrio na solução com o tempo, isso ocorre devido à alta solubilidade dessa espécie no óleo. Esse comportamento não foi observado nas amostras com HgO devido à baixa solubilidade desse óxido no óleo. O aumento mais significativo na concentração de mercúrio ocorreu na amostra **11a** que contém ácido hexanóico. Isso indica que provavelmente um complexo de mercúrio com ácido está se formando no óleo.

Em todas as amostras de óleo mineral com o HgO foram observadas alterações nas concentrações das espécies adicionadas e a formação de um composto organometálico verde mostarda de mercúrio com os hidrocarbonetos. Nas amostras contendo mercaptan também houve formação de um precipitado branco, que pode ser proveniente da mercaptan ou de um complexo insolúvel de mercaptan com o metal.

Em relação às amostras contendo o ácido hexanóico pode se dizer que sua presença retarda a formação do composto organometálico verde mostarda e forma um íon complexo com o mercúrio aumentando assim a concentração desse metal na solução.

Quando a mercaptan e o ácido estão presentes na amostra, foi observado que a acidez permaneceu inalterada durante todo monitoramento, este fato se justifica por causa da afinidade do mercúrio com o enxofre da mercaptan, deixando o ácido disponível na amostra.

Todos os resultados mostram que tanto o mercúrio metálico quanto o óxido de mercúrio II (Hg^{2+}) se solubilizam no óleo, e que este último também reage com a mercaptan, o ácido hexanóico e com o próprio óleo formando produtos de degradação.

Como esses mecanismos de degradação são complexos, as informações obtidas através deste trabalho são de grande valia, pois podem ajudar no controle de estabilidade nos derivados de petróleo bem como diminuir a presença desses metais nos combustíveis, evitando assim que eles sejam lançados na atmosfera.