

2 O PETRÓLEO

O petróleo é formado a partir da decomposição da matéria orgânica proveniente de animais e plantas que viveram em mares rasos e quentes nas costas dos continentes, e pode ser encontrado em rochas areníticas ou calcáreas de bacias sedimentares existentes em várias partes do mundo.

Embora sua composição varie de campo para campo e até entre poços em um mesmo campo, o petróleo é formado essencialmente de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, e pequenas quantidades de heterocompostos contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Alguns compostos inorgânicos estão presentes no petróleo em teores variados sendo considerados como impurezas.

Metais também são encontrados na maioria dos petróleos em concentrações que vão de ppb a ppm. Basicamente, se apresentam em duas formas: como compostos organometálicos e como sais inorgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo. Os sais inorgânicos são facilmente removidos através do processo de dessalgação do petróleo. Os compostos em suspensão coloidal, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo [Tonietto, 1995; Speight, 2001 e Reyes, 2003].

Quanto à sua aparência, ela pode variar de líquido completamente fluido de cor amarelo-palha até material pastoso ou semi-sólido de cor preta [Correa et al., 1989]. Esta variação vai depender do tipo de formação geológica do campo, pois está diretamente relacionada com o tipo de hidrocarboneto predominante [Pedrozo et al, 2002].

Apesar da composição do petróleo variar de acordo com o poço, todos produzem análises elementares semelhantes, como se pode ver na Tabela 2.

Tabela 2- Análise Elementar do Óleo Cru Típico (% em peso).

[Thomas, 2001]

Elemento	%
Carbono	83.0 - 87.0
Hidrogênio	11.0 - 14.0
Nitrogênio	0.11 – 1,7
Oxigênio	0.1 – 2.0
Enxofre	0.06 – 8.0
Metais	Até 0.3%

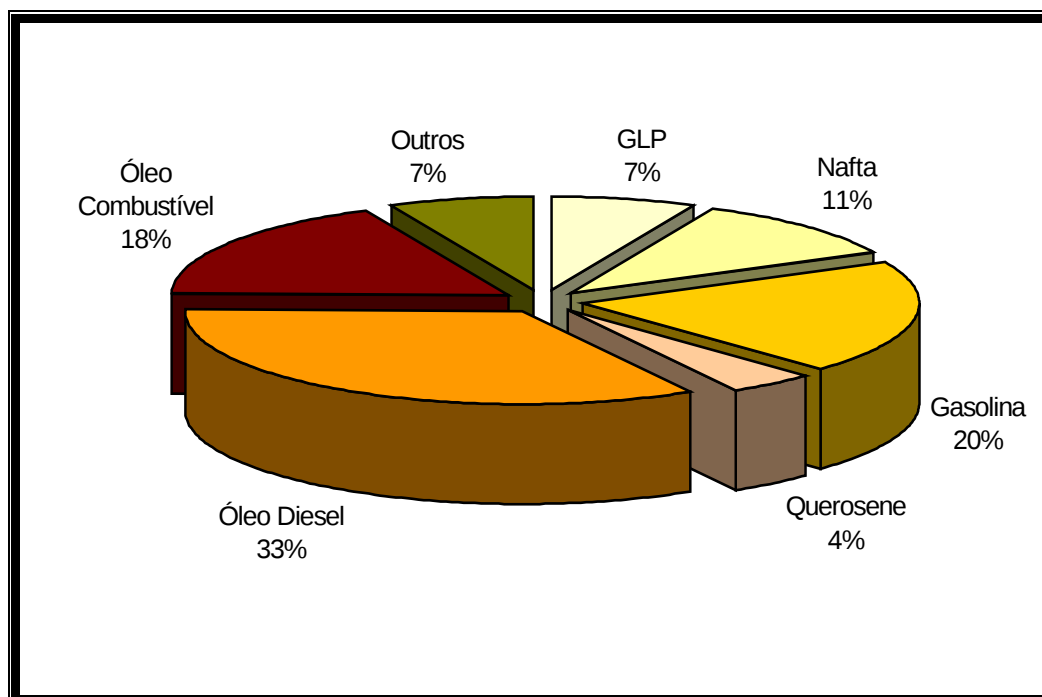
Embora de pouca utilização em estado natural, o petróleo pode ser refinado, ou seja, passar por uma série de operações para separar as frações desejadas, processá-las e industrializá-las em produtos derivados de ampla aplicação comercial [Cepa, 1999].

Durante o refino, os constituintes aqui citados se distribuem nas várias frações de petróleo em função da faixa de destilação presente na Tabela 3. Atualmente o petróleo serve como matéria-prima para a produção anual de três bilhões de toneladas de produtos químicos, como combustíveis, solventes, óleos lubrificantes, parafinas, asfaltos e outros derivados [Pedrozo et al, 2002]. A Figura 1 apresenta em termos percentuais o perfil de produção desses derivados nas refinarias brasileiras [Horta Nogueira, 2003].

Tabela 3 - Faixas de Destilação do Petróleo.

[Doyle, 2001]

Produto	Faixa de Destilação	Principais Aplicações
GLP	C ₃ e C ₄	Intermediário na manufatura de petroquímicos, combustível industrial ou doméstico, corte de metais, aerossóis.
Nafta ou Gasolina	C ₅ a C ₉₋₁₂ (140 – 220°C)	Petroquímica (Nafta Leve) Combustível (Nafta média e pesada).
Querosene	C ₁₀ a C ₁₈ (150 – 300°C)	Abastecimento de aeronaves pesadas, iluminante.
Óleo Diesel	C ₁₀ a C ₂₁ (170 – 370°C)	Abastecimento de veículos pesados, instalações de aquecimento de pequeno porte.
Gasóleo	250 – 550°C	Combustível na metalurgia, combustível industrial leve.
Óleo Combustível	Produto de Fundo	Combustível industrial, combustível para navios, veículo para inseticida agrícola.
Asfalto	Produto de Fundo	Pavimentação, impermeabilização, pinturas.
Parafinas	Não saem na destilação	Fabricação de fósforos, aditivo na fabricação de pneumáticos e em curtumes, indústria de velas, papéis, vinhos, borrachas e certos produtos químicos
Vaselinas	Não saem na destilação	Produtos de beleza

**Figura 1** - Perfil de Produção de Derivados nas Refinarias Brasileiras (% total).

[Horta Nogueira, 2003]

Como se pode ver, os combustíveis correspondem aos produtos de maior relevância dentre os principais derivados do petróleo. Eles respondem, junto com o gás natural, por cerca de 30% da atual demanda energética do Brasil, sendo a fonte predominante no setor de transporte [Horta Nogueira, 2003].

Em relação ao mundo, os combustíveis de petróleo respondem por mais da metade do suprimento total de energia tanto pela combustão direta como quanto pela geração de eletricidade. O petróleo fornece iluminação para muitos povos do mundo e seus subprodutos são também utilizados para fabricação de tecidos sintéticos, borracha sintética, sabões, detergentes, tinta, plásticos, medicamentos, inseticidas, fertilizantes, etc. [Cepa, 1999].

A Figura 2 apresenta um esquema simplificado de destilação para obtenção de combustíveis.

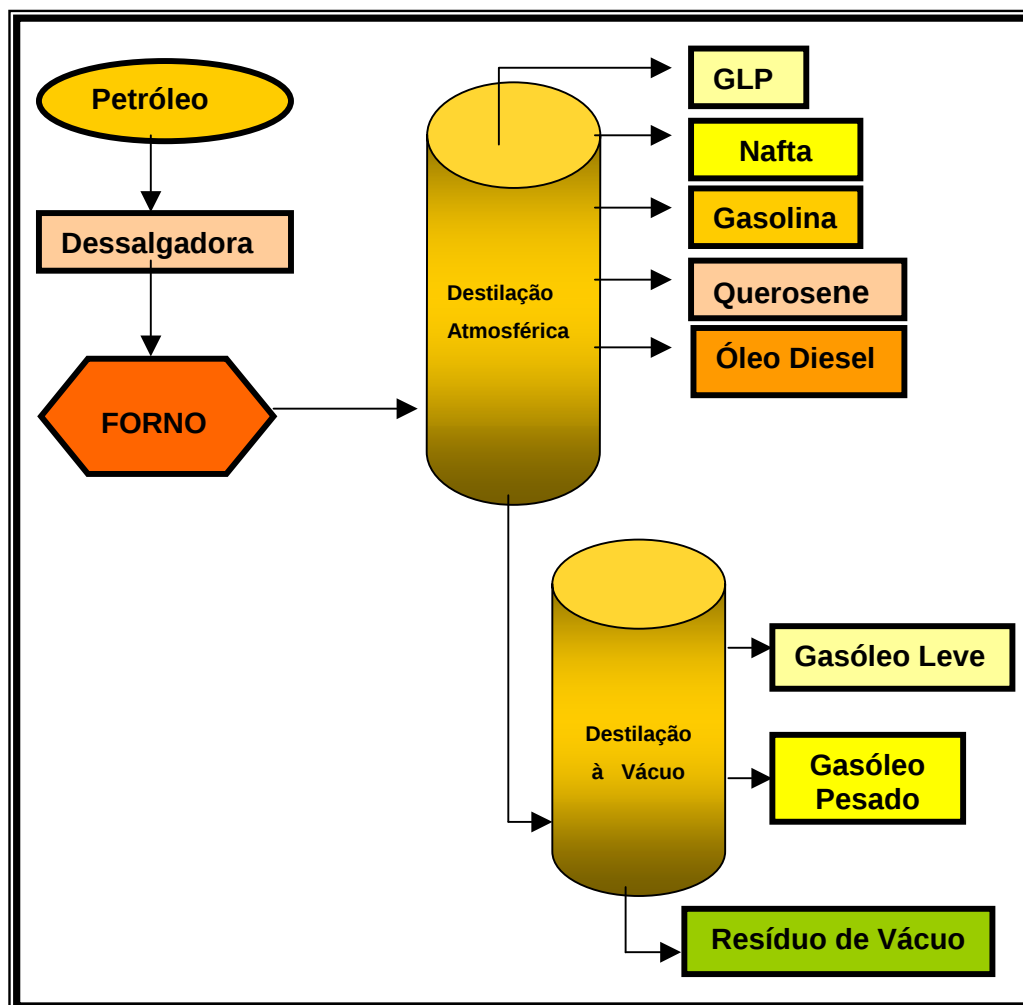


Figura 2 - Esquema de Destilação para Obtenção de Combustíveis.

[Correa,1989 e Doyle, 2001]

É importante ressaltar que os heterocompostos, assim como, os compostos metálicos presentes no petróleo envenenam os catalisadores utilizados nos diferentes tipos de processo de refino e comprometem a qualidade do produto final, no que diz respeito à estabilidade [Correa,1989 e Tonietto,1995]. Por isso, o estudo desses compostos são de grande importância na indústria do petróleo, uma vez que o desempenho de uma unidade de refino, bem como a qualidade dos produtos obtidos no processo, é consequência da concentração destas espécies.

2.1. Estabilidade de Combustíveis

Os combustíveis compõem um grupo de extrema importância do ponto de vista econômico e estratégico no país. O controle de qualidade desses produtos através do monitoramento de suas especificações com base nas suas propriedades químicas e físico-químicas deve ser criterioso e constantemente aprimorado e revisto para se garantir a produção de produtos de qualidade. Entretanto, alterações nas suas propriedades, como formação de sedimentos e/ou variação de cor, podem ocorrer devido a reações químicas no meio, afetando assim sua estabilidade. Um dos fatores que influenciam a instabilidade de combustíveis é a presença de metais provenientes do contato do combustível com os componentes metálicos de todo o sistema de produção, distribuição e estocagem, que agem como catalisadores dessas reações [Vinhoza RT- 006/01, 2001].

O envelhecimento do combustível durante a estocagem provoca várias mudanças físicas e químicas, que ocorrem isoladas ou em combinação, devido à degradação do mesmo. Estas mudanças podem incluir:

- Mudanças na composição química do combustível;
- Desenvolvimento de cor ou escurecimento;
- Formação de sedimentos e
- Aumento da viscosidade.

Os maiores problemas encontrados são o escurecimento e formação de sedimentos, sendo que este último resulta em dificuldades de filtração, causando disfunções operacionais [Doyle, 2001 e Green, 1988].

Os mecanismos de degradação são complexos e não estão completamente elucidados. De maneira geral o mecanismo de formação de sedimentos pode ser descrito pelas seguintes etapas [Doyle, 2001; Mushrush et al., 1996; Tonietto, 1995]:

*** INICIAÇÃO:** $RH \rightarrow R\bullet$ (radicais)

*** PROPAGAÇÃO:** $R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet$ (peróxido)

$RO_2\bullet + R'H \rightarrow ROOH + R'\bullet$ (hidroperóxido)

$ROOH \rightarrow RO\bullet + HO\bullet$ (auto-oxidação)

$ROOH + RO\bullet \rightarrow RO_2\bullet + ROH$

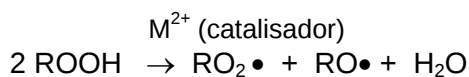
*** TERMINAÇÃO:** $RO_2\bullet + RO_2\bullet \rightarrow ROH + R'COR'' + O_2$

$2 RO_2\bullet \rightarrow \text{produtos inertes}$

*(álcool, cetona, éster = alta conc. de O_2 ou hidrocarboneto (R-R) = baixa conc. O_2)

O contato do combustível com os componentes metálicos de todo o sistema de distribuição e estocagem levam à contaminação do produto por metais, sob a forma de compostos organometálicos ou compostos de coordenação, que participam das reações envolvidas no processo de oxidação e de formação de resíduos poliméricos insolúveis.

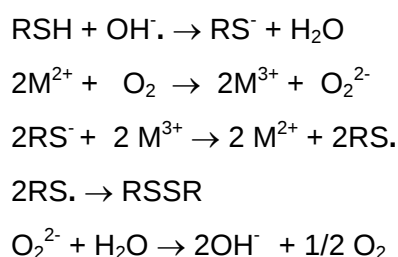
A atividade catalítica de metais de transição, é usualmente relacionada, com a geração adicional de radicais ativos, resultantes de sua interação com hidroperóxido como se pode ver no esquema abaixo [Doyle, 2001; Tonietto, 1995; Heneghan e Chin, 1994; Ivanov et al., 1994; Kalitchin et al., 1994; Pande e Hardy, 1994].



Embora seja fato que os combustíveis se comportam de maneira diferente, este mecanismo tem sido proposto na literatura por vários autores para diferentes tipos de combustíveis. É evidente, pela literatura, que a estabilidade do combustível é muito complexa. Apesar de não existir apenas uma explicação para todos os fenômenos associados à deterioração de combustíveis, a maioria dos pesquisadores concorda que a instabilidade de um combustível está principalmente associada a reações de oxidação e/ou auto-oxidação, como a

que foi vista anteriormente, além de reações como as polimerizações envolvendo hidrocarbonetos insaturados e compostos orgânicos reativos de nitrogênio, enxofre e oxigênio [Doyle, 2001 e Batt et al,1991].

Vários estudos sobre degradação de combustíveis mostram que a presença de alguns compostos de enxofre é bastante prejudicial, por isso sua importância no que se refere a estabilidade. O mecanismo de oxidação das mercaptans, descrito a seguir, indica que essas reações também podem ser catalisadas pela presença de traços de metais dissolvidos nos combustíveis [Doyle, 2001; Cullis et al,1968; Wallace et al, 1964].



O mecanismo de oxidação de mercaptans tem sido muito discutido por alguns autores e Mushrush et al, em 1996, sugerem um processo envolvendo radicais mercaptan que se oxidam a ácidos sulfônicos, como se pode ver no esquema presente na Figura 3 [Doyle, 2001; Mushrush et al.,1996].

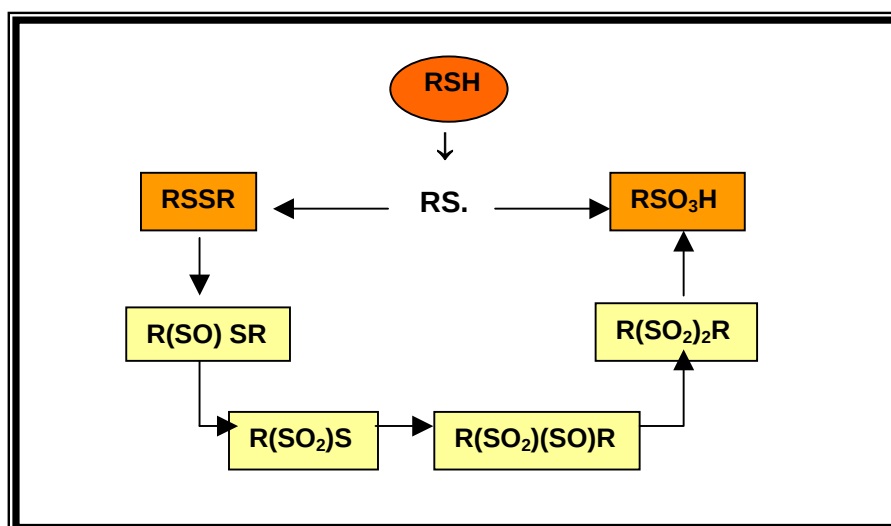


Figura 3 - Esquema de Oxidação de Mercaptan a Ácido Sulfônico.

A degradação do combustível pode causar falha e/ou mau funcionamento do motor e afetar seu desempenho. Existe a tendência ao entupimento de filtros e telas, causando o mau funcionamento dos sistemas de injeção de diesel e queimadores, como resultado da formação de goma insolúvel e deposição de sedimentos. Além disso, os sedimentos formam um meio adequado para o crescimento microbiológico, conduzindo à contaminação por microorganismos, o que agrava os problemas de degradação do óleo e corrosão do equipamento [Doyle, 2001 e Green, 1988]

Outros fatores que influenciam na estabilidade do combustível são: temperatura, pressão, tempo de estocagem, tipo de vaso e ocorrência de microorganismos.

Para diminuir os efeitos causados pelos processos de degradação, os combustíveis passam por processos de hidrotratamento para remoção dos precursores de oxidação, ou são aditivados por produtos com funções específicas.

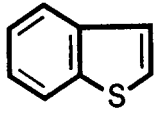
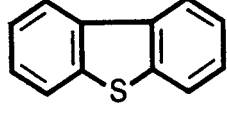
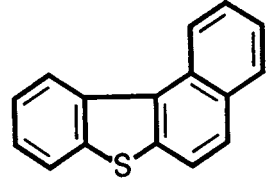
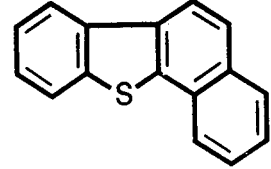
Desta forma, um estudo mais detalhado das interações de metais com mercaptans e a identificação dos compostos que participam do processo de oxidação vão permitir o controle da estabilidade ou pelo menos sugerir novos procedimentos para minimizar este fenômeno durante a estocagem do produto final.

2.2. Impurezas do Petróleo

2.2.1. Compostos de Enxofre

Os compostos de enxofre são os mais importantes entre os compostos heteroatômicos presentes no petróleo. A Tabela 4 apresenta os principais compostos organo-sulfurados presentes no petróleo [Speight, 2001].

Tabela 4 - Tipos e Nomenclaturas de Compostos Orgânicos de Enxofre.
[Speight, 2001]

Tipo	Nomenclatura
RSH RSR' 	Tiois (Mercaptan) Sulfeto
RSSR'     	Sulfeto cíclico Dissulfetos Tiofeno Benzotiofeno Dibenzotiofeno Naftobenzotiofeno

Os compostos organo-sulfurados são normalmente instáveis termicamente e se transformam por craqueamento em hidrocarbonetos mais leves, gás sulfídrico e mercaptans. A presença desses compostos nos produtos de petróleo é muito prejudicial, pois são responsáveis pela corrosividade desses produtos e pelo envenenamento de catalisadores dos processos de transformação. São tóxicos, produzindo por combustão óxidos de enxofre que são poluentes atmosféricos [Speight, 2001 e Tonietto, 1995]. Outros problemas causados são a formação de gomas, diminuição da estabilidade dos combustíveis, deterioração da cor e odor desagradável.

Nos óleos refinados, compostos de enxofre podem ser removidos ou transformados em outros compostos de enxofre que causem menos danos [Doyle, 2001].

2.2.2. Compostos Oxigenados

Os compostos oxigenados são quase tão abundantes quanto os compostos de enxofre e podem ser vistos na Tabela 5. De um modo geral são responsáveis pela acidez, coloração, odor, formação de gomas e corrosividade dos derivados de petróleo [Tonietto, 1995].

Tabela 5 - Tipos e Nomenclatura dos Compostos Oxigenados.

[Speight, 2001]

Nome	Tipo
Álcoois: Metanol Fenol	CH_3OH $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
Éteres: Dimetil éter Difenil éter	CH_3OCH_3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$
Ácidos Carboxílicos: Ácido Acético Ácido Benzoico	CH_3COOH $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
Ésteres: Acetato de etila	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
Cetonas: Acetona	CH_3COCH_3
Furanos: Furano	$\text{CH} = \text{CHOCH} = \text{CH}$

As moléculas que prevalecem são os ácidos naftênicos (ou alicíclicos) e em menores quantidades os fenóis e ácidos graxos. Estes compostos podem acarretar numa corrosão mais acentuada devido ao seu caráter ácido [Doyle, 2001 e Speight, 2001].

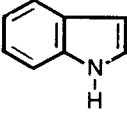
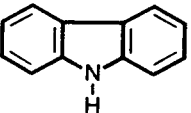
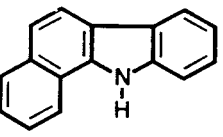
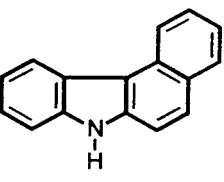
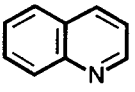
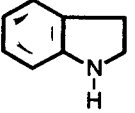
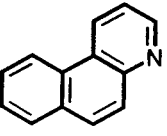
Alguns autores verificaram em seus estudos que os níveis de insolúveis totais aumentam com a presença de ácidos orgânicos [Doyle, 2001 e Hazlett, 1992].

2.2.3. Compostos Nitrogenados

Os compostos nitrogenados existentes no petróleo podem ser classificados como básicos e não básicos como se pode ver na Tabela 6.

Tabela 6 - Tipos e Nomenclatura dos Compostos Nitrogenados.

[Speight, 2001]

Tipos	Fórmula e Nomenclatura
Não Básico      Básico    	Pirrol / C_4H_5N Indol / C_8H_7N Carbazol / $C_{12}H_9N$ Benzocarbazol / $C_{16}H_{11}N$ Piridina / C_5H_5N Quinolina / C_9H_7N Indolina / C_8H_5N Benzo(f)quinolina / $C_{13}H_9N$

Em geral a concentração de compostos de nitrogênio no óleo cru é baixa mas é de grande importância nas refinarias. A presença desses compostos podem ser responsáveis pelo envenenamento dos catalisadores no processo de craqueamento e também podem contribuir na formação de gomas nos produtos de petróleo, tal como, o óleo combustível doméstico [Speight, 2001].

2.2.4. Compostos Metálicos

Os constituintes metálicos são encontrados em vários óleos crus e sua concentração deve ser reduzida antes da conversão do óleo em combustíveis de transporte, pois a presença desses metais afetam muitos processos e causam problemas particulares como: o envenenamento dos catalisadores usados para remover enxofre e nitrogênio e também outros processos, tal como, o craqueamento catalítico [Speight, 2001].

Os petróleos com maiores teores de enxofre e asfaltenos apresentam maiores concentrações de metais [Tonietto, 1995; Santos, 2000 e Reyes, 2003]. Esses petróleos são classificados como sendo petróleos ácidos, conforme o American Petroleum Institute (API), por apresentarem 2,5% de enxofre na sua composição [Pedrozo et al, 2002].

Os metais de maior relevância no petróleo são ferro, níquel, cobre e vanádio, mas somente uma fração dos metais encontrados nos destilados provém do petróleo.

Normalmente, no refino do petróleo, traços metálicos não deveriam estar presentes; mas alguns deles podem ser adicionados como catalisadores, anticorrosivos ou dispersantes, como é o caso de chumbo, bário, cálcio e outros metais. Os metais cuja presença não está ligada a nenhuma das formas mencionadas, podem ter sua origem durante o uso, na contaminação por recipiente, pelo ar ou pelos líquidos refrigerantes usados nas máquinas. Como consequência, metais como Cu, Fe, Ni e Pb dificultam o armazenamento dos produtos, potencializando reações indesejáveis, causando a formação de goma e grumos no interior do recipiente, além de atuarem como contaminantes de catalisadores [Santos, 2000].

Alguns compostos presentes nos combustíveis, tais como, pirróis, mercaptans e ácidos naftênicos, agem como iniciadores de reações de oxidação. Estes compostos reagem com metais (Cu, Fe, Pb, Zn, etc.) permitindo sua solubilização, o que facilita a ação catalítica dos metais nas reações de oxidação, principalmente em altas temperaturas [Reyes, 2003].

Vale ressaltar que a quantidade de metais pesados nos produtos de petróleo serve para avaliar o quanto desses metais serão lançados na atmosfera pelo seu uso como combustível. Tais efeitos podem ser bastante danosos ao meio ambiente [Santos, 2000].

A Tabela 7 apresenta as faixas de concentração de alguns metais encontrados em três frações destiladas do petróleo.

Tabela 7 - Metais Traço em Combustíveis Destilados.

[Reyes, 2003]

Combustível	Vanádio (V) (ppm)	Chumbo (Pb) (ppm)	Cobre (Cu) (ppm)
Querosene	0,0 – 3,0	0,0 – 3,0	0,0 – 4,0
QAV	< 0,01 – 0,05	< 0,05 - 2,0	< 0,01 – 0,1
Óleo Diesel	< 0,01 – 0,5	< 0,01 – 5,0	< 0,05 – 1,0

2.3

Proposta de Trabalho

Levando em consideração tudo que foi relatado anteriormente, esse trabalho tem como objetivo estudar o comportamento de chumbo e de mercúrio, dois importantes metais, e seus íons quando em contato com compostos de enxofre numa matriz de hidrocarbonetos, na presença ou não de acidez fraca, para elucidar os possíveis mecanismos dos processos de degradação que ocorrem com os combustíveis durante a estocagem.

Para realização desse trabalho foram escolhidos: o 1-dodecanotiol, composto organo-sulfurado representante do grupo das mercaptans um dos principais compostos de enxofre presente nos produtos de petróleo, e o ácido hexanóico, ácido carboxílico que se origina da oxidação dos hidrocarbonetos, que será utilizado para simular a acidez presente nos combustíveis. Esses compostos servem de modelo dos principais ligantes existentes nos combustíveis. Como matriz, utilizaremos o óleo mineral que é uma mistura de hidrocarbonetos com alto grau de pureza.

Para escolha dos metais foram levados em consideração a sua influência na estabilidade dos combustíveis e o seu grau de toxicidade quando lançado na atmosfera através da combustão desses combustíveis.

Inicialmente o metal escolhido foi o chumbo, pois compostos organometálicos desse metal são utilizados como aditivos e possuem funções específicas, como por exemplo, antidetonantes. O uso do chumbo como antidetonante na gasolina foi proibido devido ao grau de toxicidade deste metal, pois através da combustão, esse metal estava sendo lançado na atmosfera sem nenhum controle, causando vários riscos à vida do homem.

Esse metal, quando não está ligado aos aditivos, têm sua origem na contaminação pelos recipientes de armazenamento ou transporte, pelo ar e também pelos líquidos congelantes usados nas máquinas. Como consequência terminam por dificultar o armazenamento dos produtos, potencializando reações indesejáveis, além de atuarem como contaminantes de catalisadores. Sabe-se que isso ocorre devido à presença de alguns componentes dos combustíveis que são altamente corrosivos e atuam sobre os metais dissolvendo-os na forma de compostos organometálicos de estrutura desconhecida [Reyes, 2003 e Santos, 2000]. Também ocorre a formação de compostos de coordenação sólidos [Doyle, 2001]

Outro metal cuja presença nos combustíveis tem sido motivo de preocupação é o mercúrio, por isso este metal também foi escolhido para este estudo. Esses compostos de mercúrio são originários do petróleo e sua concentração está diretamente ligada à geologia do local. Por isso os combustíveis fósseis tendem a ser uma das causas mais significativas da contaminação ambiental deste metal no ar, e conseqüentemente, dos solos e água.

Os compostos organomercurados presentes no petróleo bruto e nos condensados gasosos são variados e raramente incluídos nas análises de rotina. Assim, os dados sobre a presença, distribuição e quantidades desses compostos, em diferentes amostras de petróleo, são limitados [Nascimento e Chasin, 2001].

Como foi visto anteriormente, a quantidade de metais pesados nos produtos de petróleo serve para avaliar o quanto desses elementos são lançados para atmosfera pelo uso dos combustíveis [Santos, 2000]. Por isso qualquer informação sobre o comportamento desses metais com os demais componentes dos combustíveis é de grande importância para minimizar os efeitos causados nos processos de degradação durante a estocagem, bem como, evitar que esses metais tóxicos sejam lançados na atmosfera, garantindo assim produtos de melhor qualidade.